

УДК 621.762

**В. М. Волкогон**, д-р техн. наук; **С. К. Аврамчук**, **Ю. А. Федоран**,  
**А. В. Кравчук**, кандидаты технических наук; **И. И. Бужанская**, инж.

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев*

### **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ ПСТМ СИСТЕМЫ «ВЮРТЦИТНЫЙ НИТРИД БОРА – АЛМАЗ»**

*Приведены результаты исследований микромеханических характеристик композиционных ПСТМ, полученных спеканием порошковых смесей на основе вюртцитного нитрида бора и алмазов различного происхождения и дисперсности. Установлено, что максимальную твердость  $HV = 83 \pm 10,8$  ГПа имеет композиционный ПСТМ на основе алмазов статического синтеза, полученный при температуре  $T = 1700$  °С.*

**Ключевые слова:** композит, фаза высокого давления, нитрид бора, алмаз.

#### **Введение**

Создание армированных композиционных ПСТМ с комбинированной структурой позволяет значительно расширить возможности регулирования свойств получаемых материалов в соответствии с их функциональным назначением. Одним из путей управления формированием физико-механических характеристик сверхтвердых материалов на основе плотных модификаций нитрида бора является использование различных добавок, которые способствуют улучшению уплотнения и спекания, а также существенно влияют на характер фазовых и структурных превращений при баротермическом воздействии [1–5]. Например, при введении в исходный порошок вюртцитного нитрида бора  $BN_v$  наполнителя в виде порошков гексанита-А [1] с высокими физико-механическими характеристиками, претерпевших определенные фазовые превращения  $BN_v \rightarrow BN_{сф}$ , получают высокоплотный композиционный материал высокой твердости и очень вязкую матрицу (за счет исходного  $BN_v$ ), что обеспечивает возможность его работы при значительной динамической нагрузке и повышенной износостойкости. Содержание твердых включений порошков гексанита-А способствует созданию условий, предотвращающих образование графитоподобного нитрида бора в матрице из  $BN_v$ , на начальных стадиях спекания материала вследствие большей уплотняемости смеси  $BN_v$  с наполнителем, и позволяет спекать при более низких параметрах, при которых включения из гексанита-А претерпевают дальнейшее фазовое превращение  $BN_v \rightarrow BN_{сф}$ , а в матричном материале из исходных порошков  $BN_v$  фазовый переход осуществляется лишь частично, что и обеспечивает матрице повышенную ударную вязкость. Этот принцип использован при создании композиционного материала на основе сфалеритного нитрида бора – гетеронита [6].

При введении в исходные порошки  $BN_v$  поликристаллических частиц композиционного керамического материала на основе нитрида кремния [2] тормозится их дробление при спекании (в отличие от спекания чистого  $BN_v$  при получении гексанита-Р), что способствует подавлению обратного превращения  $BN_v \rightarrow BN_r$  и существенному влиянию на рекристаллизацию. При более детальном рассмотрении особенностей получения материала в этой системе были выявлены значительные различия поведения чистых порошков и порошков

с наполнителем как при прессовании, так и спекании и структурообразовании [7], причем большое значение при этом имел размер частиц наполнителя.

При спекании чистых порошков  $\text{BN}_в$ , частицы порошка, в образцах с наполнителем размером несколько десятков микрон дробятся на расстоянии более 10 мкм от включения, а вблизи частицы наполнителя дробление незначительное. Наблюдается аккомодация частиц  $\text{BN}_в$  с частицами наполнителя путем образования малоугловых границ между фрагментами размером порядка 0,5 мкм вследствие изгиба частиц  $\text{BN}_в$  до  $20^\circ$ . При размере частиц наполнителя менее 10 мкм различия в дроблении  $\text{BN}_в$  вблизи и отдалении от него менее существенны. Однако при этом возникает эффект обволакивания частиц наполнителя (аккомодации частиц  $\text{BN}_в$ ), проявляющийся в резком ослаблении текстуры укладки частиц во всем объеме образцов. В результате снижается степень механического измельчения исходных частиц, и фрагментация зерен осуществляется за счет новых межзеренных границ без нарушения сплошности микрообъемов образца. При спекании матрица не измельчается до высокодисперсного состояния как при спекании  $\text{BN}_в$  в чистом виде. Приведенная картина уплотнения  $\text{BN}_в$  в смеси с наполнителем обеспечивает его практически полное уплотнение на первых стадиях спекания.

Описанные особенности уплотнения влияют также на фазовое превращение  $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$ . Кроме того, что порошки  $\text{BN}_в$  в такой системе к моменту начала превращения в сфалеритную модификацию не достигают высокодисперсного состояния, необходимого для стимулирования перехода  $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$ , наоборот, в прилегающих к частицам наполнителя микрообъемах частицы  $\text{BN}_в$  утолщаются вследствие взаимного припекания по базисной плоскости. Толщина отдельных «распухших» частиц  $\text{BN}_в$  в контактном слое часто превышает максимальную толщину исходных частиц ( $\approx 0,25$  мкм), а в «толстых» частицах превращение  $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$  протекает медленнее [8]. К изменению фазового превращения приводит также сдвиговые напряжения, вызванные присутствием частиц наполнителя, которые облегчают сдвиговый переход  $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$ .

Конечная структура материала определяется кристаллориентированным превращением  $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$  в объеме зерна и рекристаллизационным ростом сфалеритной фазы на границе зерен. В этой связи, для получения однородной дисперсной структуры необходимо, чтобы рекристаллизация охватывала все межзеренные границы материала. В композите она представляет собой смесь дефектных зерен, частично или полностью прошедших фазовое превращение  $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$  по кристаллоориентированному механизму, и более совершенных зерен  $\text{BN}_{сф}$ , образовавшихся при последующей рекристаллизации. Таким образом, при введении в состав исходных порошков вюртцитного нитрида бора наполнителя изменяется механизм фазового превращения  $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$ , и как следствие, структурное состояние материала и его свойств по сравнению с материалом, формирующемся при баротермической обработке чистого  $\text{BN}_в$ .

Цель настоящей работы – изучить влияние наполнителя в виде алмазов различного происхождения и дисперсности на формирование микромеханических характеристик композиционного материала на основе вюртцитного нитрида бора.

#### **Методика экспериментов и исследований**

Для получения поликристаллических образцов использовали порошки ультрадисперсного алмаза УДА с частицами размером 3–17 нм, алмазов каталитического синтеза зернистостью 0,1/0 и 10/7 мкм и вюртцитного нитрида бора  $\text{BN}_в$ , полученного ударно-волновым методом, с частицами в базисной плоскости размером 0,5–1,5 мкм.

Шихту из этих порошков готовили следующим образом. Порошки алмазов различного происхождения засыпали в емкость с этиловым спиртом, тщательно перемешивали, а затем

порциями, постоянно помешивая эту смесь, добавляли порошок вюртцитного нитрида бора. Соотношение алмазов к  $\text{BN}_v$  составляло 1:20 вес.%. Смесь порошков « $\text{BN}_v$  + алмаз» в спиртовом растворе перемешивали в течение 6 ч смесителем типа «пьяная бочка». После этого полученную смесь порошков обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе типа УЗДН-А для их более равномерного по распределению состояния, а затем оставляли на 24 ч для осаждения. Полученный осадок сушили, после чего трехкратно прокатывали на прокатном стане с грануляцией проката через проволочное сито. Из полученных гранул смеси порошков готовили навески, прессовали их при усилии  $1 \cdot 10^3$  МПа и снаряжали в нагреватель контейнера аппарата высокого давления (АВД). В экспериментах использовали АВД типа «тороид» с диаметром рабочей полости 20 мм. Необходимые параметры  $p, T$ -процесса спекания композиций создавали, используя градуировки АВД для выбранного типа снаряжения контейнера, которые получали стандартными методиками.

Эксперименты по спеканию образцов композиционного материала системы «вюртцитный нитрид бора – алмаз» осуществляли при давлении  $p = 7,7$  ГПа в температурном диапазоне  $T = 1500\text{--}1800$  °С в течение  $\tau = 60\text{--}120$  с. Спечённые поликристаллические образцы подвергали механической обработке (шлифовке и полировке) как по боковой поверхности, так и по торцам, после чего изучали их микротвердость и однородность.

Микротвердость определяли индентированием на установке Микрон-Гамма при комнатной температуре (нагрузке  $F \leq 2$  Н) алмазной пирамидой Берковича ( $\alpha = 65^\circ$ ) с автоматическим нагружением и разгрузением в течение 30 с. Установка позволяет записывать диаграмму нагружения, выдержки и разгрузения в координатах  $F - h$ . Точность определения силы  $F$  составляла  $10^{-3}$  Н, глубины внедрения  $h$  индентора –  $\pm 2,5$  нм. Значения показателей диаграммы фиксировали по данным двух тысяч точек на диаграмме индентирования. Такие характеристики материала, как твердость  $H_{IT}$  и контактный модуль упругости  $E^*$ , определяли в соответствии с международным стандартом ISO 14577-1:2002(E). Модуль упругости  $E$  не устанавливали в связи с отсутствием данных о коэффициенте Пуассона для исследуемых материалов. Внеконтактную упругую деформацию  $\varepsilon_{es}$  определяли по методике, описанной в [9].

Микротвердость композитов на основе алмазов статического синтеза 0,1/0 и 10/7 мкм измеряли микротвердомером мод. МНВ-2000. Индентирование производили пирамидой Виккерса при нагрузке 2; 3; 5 и 10 Н в режиме автоматического нагружения и разгрузки. Длительность выдержки под нагрузкой составляла 15 с.

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследование физико-механических свойств образцов поликристаллических сверхтвердых материалов на основе плотных модификаций нитрида бора, как правило, требует нестандартных методик, что обусловлено особенностями образцов таких материалов: незначительные размеры, анизотропия свойств, морфологические особенности, сложность обработки поликристаллов на основе фаз высокого давления нитрида бора и т. д. В результате структурных исследований установлено [10], что поликристаллические образцы композита системы «вюртцитный нитрид бора – алмаз» имеют неоднородную микроструктуру. Следует отметить, что неоднородность проявляется в большей мере в поперечном разрезе образцов, что обусловлено значительными температурными градиентами в АВД в этом направлении, а ее степень характеризуется содержанием вюртцитной и сфалеритной фаз  $\text{BN}$ .

Полученные физико-механические характеристики приведены в таблице. Характер изменения твердости поликристаллических образцов системы « $\text{BN}_v$  + алмаз АСМ 0,1/0» в зависимости от изменения температуры спекания, показан на рис. 1.

**Физико-механические характеристики композиционных сверхтвердых поликристаллических материалов на основе нитрида бора и алмаза статического синтеза**

№ п/п	Состав	Условия спекания			Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
		$P$ , ГПа	$T$ , °C	$\tau$ , с		
1	$\text{BN}_B + \text{АСМ } 0,1/0$	7,7	1700	30	$43,0 \pm 15 \%$	$403 \pm 6 \%$
2	$\text{BN}_B + \text{АСМ } 0,1/0$	7,7	1700	60	$55,0 \pm 8 \%$	$585 \pm 8 \%$
3	$\text{BN}_B + \text{АСМ } 0,1/0$	7,7	1700	120	$83,0 \pm 13 \%$	$872 \pm 3 \%$
4	$\text{BN}_B + \text{АСМ } 10/7$	7,7	1700	60	$56,0 \pm 2 \%$	$510 \pm 3 \%$
5	$\text{BN}_B$	7,7	1800	60	$71,0 \pm 13 \%$	$717 \pm 12 \%$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что поликристаллические образцы достигают максимальной твердости при температуре спекания  $T = 1600\text{--}1700$  °C, при дальнейшем повышении температуры спекания их твердость снижается. Аналогичная картина наблюдается при спекании композиции на основе алмаза динамического синтеза (рис. 2). Следует отметить, что для этой системы максимальная твердость достигается при  $T = 1500$  °C.

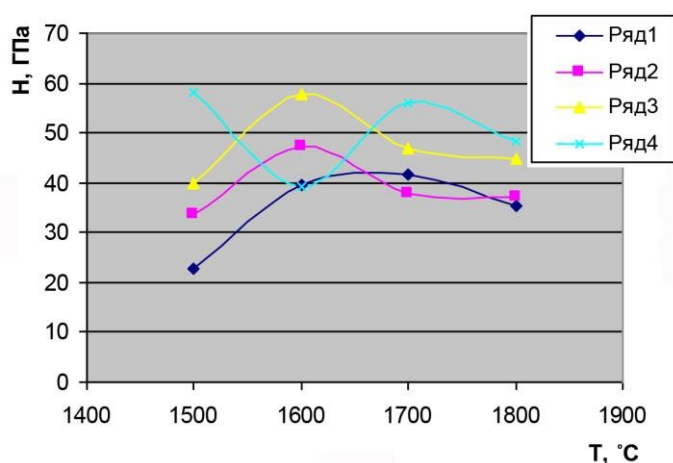


Рис. 1. Зависимость твердости композиционного материала в системе «вюртцитный нитрид бора – алмазы статического синтеза» (длительность спекания – 60 с) от температуры спекания при соответствующей нагрузке (ряд 1 – 2 Н, ряд 2 – 3 Н, ряд 3 – 5 Н, ряд 4 – 10 Н)

свидетельствует тот факт, что независимо от дисперсности алмазов статического синтеза (АСМ 0,1/0 и АСМ 10/7) твердость композиции, полученной при одинаковых баротермических параметрах и длительности спекания, составляет соответственно  $55,0 \pm 8$  и  $56,0 \pm 2$  ГПа (см. таблицу).

Упомянутое снижение твердости обусловлено изменением структурного состояния, что связано с развитием пластической деформации путем ползучести, вызванной формированием участков микроструктуры матричного материала на основе монофазных совершенных зерен сфалеритного нитрида бора размером менее 1 мкм с хорошо сформированными межфазными границами [11]. В пользу этого

Определяющим фактором формирования твердости композиционного материала «BN<sub>v</sub> + алмаз статического синтеза» в приведенных условиях является длительность спекания композиции. При  $\tau = 120$  с формируется композиционный материал твердостью  $HV = 83,0 \pm 13\%$  ГПа. При этом модуль упругости  $E = 872 \pm 3$  ГПа. Следует отметить также неоднородное распределение твердости по поверхности поликристаллического образца, что

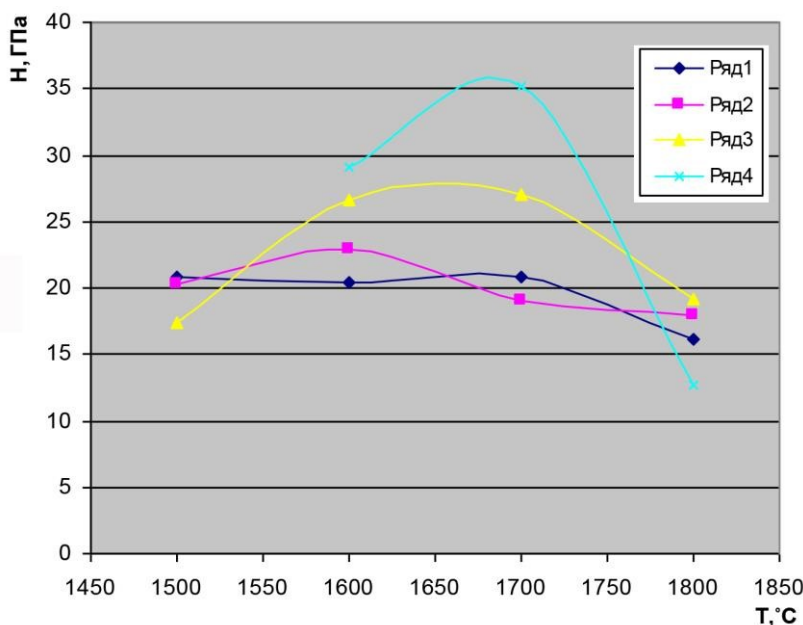


Рис. 2. Зависимость твердость композиционного материала в системе «вюртцитный нитрид бора – алмазы динамического синтеза» (длительность спекания – 60 с) от температуры спекания при соответствующей нагрузке (ряд 1 – 2 Н, ряд 2 – 3 Н, ряд 3 – 5 Н, ряд 4 – 10 Н)

обусловлено неоднородностью теплового поля. Тепловое поле нагрева при спекании направлено от периферии прессовки к ее центру, поэтому изменение твердости образцов в радиальном направлении в зависимости от длительности спекания связано с изменением температурных условий в объеме спекаемых образцов, в соответствии с которым изменяются структурное состояние и твердость в различных их зонах. Высокая твердость композиции подтверждает образование твердого раствора В–N–С при спекании смеси порошков BN<sub>v</sub> и алмазов статического синтеза.

### Выводы

В результате изучения характера формирования физико-механических характеристик композиционных материалов на основе твердого раствора, образующегося при спекании в условиях высокого статического давления и высокой температуры системы «вюртцитный нитрид бора – алмаз», установлено, что микротвердость спеченных композиций системы «BN<sub>v</sub> – алмаз» определяется технологическими параметрами их спекания и составом исходной шихты. Температура спекания, которая обеспечивает максимальную твердость, составляет 1700 °С.

*Наведено результати досліджень мікромеханічних характеристик композиційних ПНТМ, отриманих спіканням порошкових сумішей на основі вюртцитного нітриду бору та алмазів різного походження і дисперсності. Встановлено, що максимальну твердість  $H = 83 \pm 10,8$  ГПа має композиційний ПНТМ на основі алмазів статичного синтезу, отриманий при температурі  $T = 1700$  °С.*

**Ключові слова:** композит, фаза високого тиску, нітрид бору, алмаз.

## FEATURES OF FORMATION MICROMECHANICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE PSTM SYSTEM «WURTZITE BORON NITRIDE – DIAMOND»

*The results of investigations of micromechanical characteristics of polycrystalline composite superhard materials obtained by sintering of powder mixtures based on wurtzite boron nitride and diamonds of different origin and dispersion are presented. It is found that the maximum hardness has a polycrystalline composite superhard material based on a static synthetic diamond obtained at  $T = 1700$  ° C, which is  $H = 83 \pm 10,8$  GPa.*

**Key words:** composite, high pressure phase, boron nitride, diamond.

### Литература

1. Пат. № 9382 Україна, МПК С01В 21/04. Спосіб отримання надтвердого матеріалу на основі щільних модифікацій нітриду бора / С. С. Джамаров, А. В. Бочко, В. М. Волкогон и др. – Заявлено 21.10.85.
2. А. с. 943215 СССР МПК С 04 В 35/58 Шихта для керамического инструментального материала и способ его изготовления: / А. В. Бочко, В. М. Волкогон, Г. Г. Гнесин и др. – Заявлено 17.01.80.
3. А. с. 1603686 СССР, МПК С01В 21/06 Способ получения поликристаллического сверхтвердого материала на основе плотных модификаций нитрида бора: / В. М. Волкогон, О. А. Катрус, Г. Г. Карюк и др. – Заявлено 10.10.88.
4. Физико-химические основы легирования кубического нитрида бора / А. К. Бутыленко, И. И. Тимофеева, Т. С. Бартницкая и др. // Докл. междунар. семинара «Сверхтвердые материалы: синтез свойства, применение». Отв. ред. Н.В. Новиков. – Киев: Наук. думка. – 1983. – С. 66–69.
5. Волкогон В. М., Громыко С. Н., Курдюмов А. В. Влияние  $Si_3N_4$  на рост зерен КНБ при фазовом переходе  $BN_v - BN_{сф}$  // Сверхтвердые материалы. – 1991. – № 3. – С. 14–17.
6. Петруша И. А. Фазовые и структурные превращения пиролитических материалов нитрида бора при высоких давлениях: Автореф. дис. докт. техн. наук.: 05.02.01 / Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, 2002. – 36 с.
7. Композиционный материал на основе гексанида / И. Н. Францевич, С. Н. Громыко, А. В. Курдюмов и др. // Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение: Докл. междунар. семинара. – Киев: Наукова думка. – 1983. – С. 24–29.
8. Волкогон В. М., Аврамчук С. К., Кравчук А. В. Влияние геометрических параметров порошков вюрцитного нитрида на структуру и свойства ПСТМ при спекании / // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, - 2004. – вып. 7. – С. 120–124.
9. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // Материаловедение. – 2007. – № 11. – С. 26–31.
10. Микроструктурные особенности контактного взаимодействия в системе частиц алмаза и вюрцитного нитрида бора при высоких давлении и температуре / Г. С. Олейник, В. М. Волкогон, С. К. Аврамчук // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев. – 2012. – №15. – С. 315–320.
11. Формирование микроструктуры композитов в системе алмаз-алмазоподобные фазы  $BN$  / В.М. Волкогон, Г.С. Олейник, И.И. Тимофеева и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, – 2013. – Вып. 16. – С. 264–270.

*Поступила 21.06.16*