

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

**М. В. Никишина; И. А. Петруша**, д-р техн. наук; **Т. И. Смирнова**, канд. техн. наук

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

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С УЧАСТИЕМ МЕХАНИЗМА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ**

*Исследовано влияние добавки  $Si_3N_4$  на процесс уплотнения при спекании микропорошков  $cBN$  (7–10 мкм) в условиях высоких давлений (~ 8 ГПа) и температур (~ 2300 °С) в течение 60 с. Увеличение скорости усадки связывается с перекристаллизацией  $cBN$  в локальных областях перенапряжений и деформаций частиц (приконтактные зоны) с участием сверхкритического флюида азота, появляющегося в системе при частичной конденсатной диссоциации  $Si_3N_4$ . В результате действия механизма рекристаллизационной ползучести достигается предельно высокая плотность спеченного продукта (пористость  $P \cong 0,5$  %). Полученный инструментальный материал перспективен для обработки твердых сплавов группы WC-Co – BK15, BK20, BHK25, BK30.*

**Ключевые слова:** кубический нитрид бора, высокое давление, высокотемпературное спекание, нитрид кремния, интенсификация уплотнения, рекристаллизационная ползучесть.

### **Введение**

Разработка концепции высокотемпературного спекания микропорошков кубического нитрида бора ( $cBN$ ) без активирующих добавок имеет своей целью получение поликристаллов с «прочными внутренними границами» при предельно высокой плотности материала и, насколько это возможно, сохранении эффекта деформационного упрочнения, так как при высоких температурах процессы рекристаллизационного отжига существенно активизируются. Ранее установлено, что возрастание плотности ( $d$ ) спеченного  $cBN$  продолжается до самых высоких температур спекания ( $T_{сп} \sim 2500$  °С) при давлении 7,7 ГПа, причем при  $T_{сп} > 1450$  °С  $d$  практически не зависит от зернистости исходных порошков в диапазоне размеров частиц от 4 до 50 мкм [1]. Известно также, что зависимость макроскопической усадки от времени спекания определяет почти асимптотический характер изменения  $d$ , которая достигает  $\approx 97$  % теоретического значения плотности  $cBN$  (3,49 г/см<sup>3</sup>). Остаточная пористость  $P_0 \cong 3,2$  % остается в образцах даже после спекания при  $T_{сп} \sim 2500$  °С в течение 90 с. Получение более плотного материала практически невозможно из-за значительного уменьшения скорости усадки к моменту времени, соответствующему технологически допустимому временному интервалу термобарического воздействия при высоких температурах ( $t = 60$ – $90$  с).

Другое затруднение, связанное в высокотемпературным спеканием, состоит в том, что при использовании удобных с практической точки зрения материалов (пирофиллит, кальцит) в стандартных конструкциях ячеек высокого давления возможность получения чистого спеченного продукта  $cBN$  осложняется изменением «динамики» проникающей перколяции [2; 3]. Признаки перколяционного транспорта расплавов и флюидов из внешней среды в спекаемый образец фиксируются, начиная с температур порядка 2000 °С. Объем перколяционного кластера образца ( $V_{пк}$ ) определяется суммарным объемом перколяционных каналов, образующих взаимосвязанную систему, включающую открытые полости, щелевидные поры, тройные стыки зерен, области совершенных и несовершенных границ, формирующихся на основе межчастичных контактов при спекании, и другие несплошности.  $V_{пк}$  близок к величине остаточной пористости, которая в интервале 2000–2500 °С, составляет

~ 3–5% [4]. Химически активные по отношению к BN жидкие перколяты (расплавы) образуются при конгруэнтном плавлении  $\text{CaCO}_3$  (контейнер) и инконгруэнтном плавлении пирофиллита  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (теплоизолятор). В данном случае нами используется термин «агрессивная перколяция», который отражает неконтролируемый, нежелательный, негативный по своему действию и последствиям характер перколяционного транспорта ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и/или  $\text{CaCO}_3$ ), приводящего к химической деструкции материала – растравливание, разъедание и разрыхление поликристаллической структуры cBN агрессивным перколятом (межзеренная деструкция) [5].

Ситуацию можно кардинально изменить, если в шихту для спекания ввести небольшое количество модифицирующей добавки  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (3–5% (по массе)) [3; 5]. Влияние этой добавки носит комплексный характер: а) превентивное действие по отношению к перколяционному загрязнению материала при спекании, обусловленное частичной конденсатной диссоциацией нитрида кремния и б) образование структур, обладающих диссипативными свойствами вследствие гетеромодульности компонентов [6].

В данной работе выяснялось, оказывает ли влияние незначительное количество добавки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , распределенной в исходном порошковом образце cBN в виде изолированных включений, на интенсивность консолидации системы при высокотемпературном спекании.

#### Методика исследования

Спекание образцов осуществляли при давлении  $p \sim 8$  ГПа с использованием аппарата высокого давления типа тороид с центральным углублением в форме сферического сегмента с диаметром основания 20 мм. Продолжительность  $p, T$ -воздействия составляла 60 с. Микропорошок cBN (7–10 мкм), помещенный в полость графитового трубчатого нагревателя, уплотняли до ~ 60% плотности cBN ( $d_T = 3,49$  г/см<sup>3</sup>). Сформированный таким образом брикет имел объем около 0,4 см<sup>3</sup> при диаметре 9 мм.

Плотность ( $d$ ) образцов определяли путем измерения массы и геометрических размеров круглых пластин после механической обработки полученных спеков. Использовались весы AD 200 (AXIS) с дискретным отсчетом в 1 мг и рычажный микрометр МРП 25 с пределом допускаемой погрешности микрометрической головки  $\pm 2$  мкм. Расчетная абсолютная погрешность определения  $d$  не превышала 0,015 г/см<sup>3</sup>. В ряде случаев плотность определяли с более высокой точностью методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде, используя при этом лабораторные весы модели ВЛР-20 (допускаемая погрешность взвешивания  $\pm 0,025$  мг). Значение  $d$  для каждого из образцов вычислялось как среднестатистическое значение результатов 5–6 измерений. Характерный доверительный интервал для среднего значения составлял около  $\pm 0,006$  г/см<sup>3</sup> при доверительной вероятности 95%.

Статистическому анализу подвергались большие объемы выборочных совокупностей спеченных образцов cBN трех групп. Образцы группы 1(0) получены без применения каких-либо добавок при относительно низкой температуре спекания  $T_{\text{сп}} \cong 2050$  °С. Образцы в группе 2(0) также спекали без использования  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , но при этом процесс проводили при более высокой температуре ( $T_{\text{сп}} \cong 2300$  °С) в условиях агрессивной перколяции. Для спекания образцов наиболее многочисленной группы 2(3) использовали шихту, содержащую 3% (по массе) модифицирующей добавки в виде микропорошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (исходный размер частиц 1–1,5 мкм;  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  производства Н.С. Starck GmbH). Температура спекания образцов этой группы, как и в случае образцов группы 2(0), составляла  $\cong 2300$  °С.

#### Результаты и обсуждение

Установлено, что статистическое распределение плотности образцов группы 1(0) близко к распределению Гаусса, что также характерно и для образцов группы 2(0) (рис. 1).

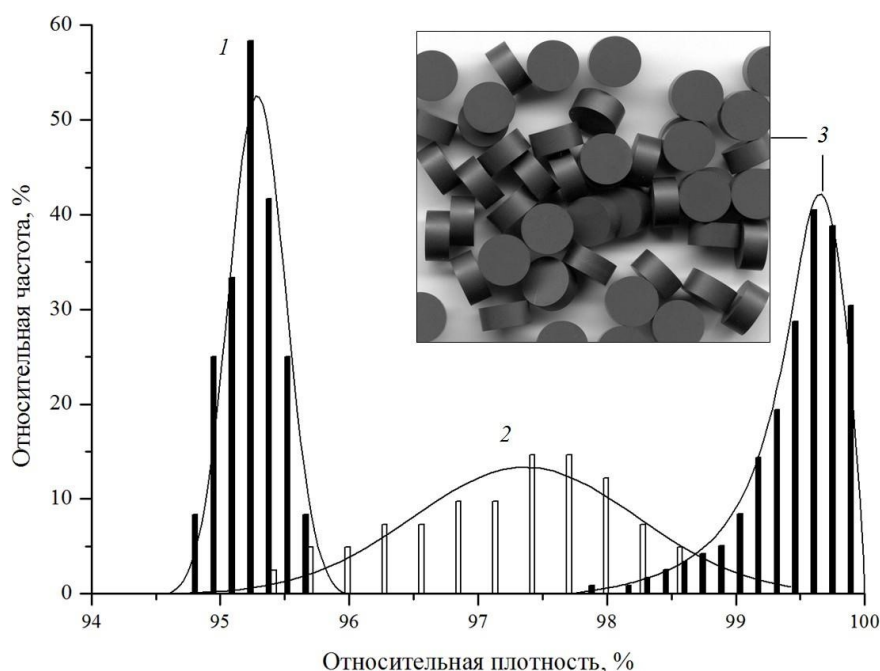


Рис. 1. Статистическое распределение относительной плотности в трех группах образцов: 1 и 2 – спекание cBN ((KM 10/7) без добавки  $Si_3N_4$  соответственно при  $T_{сн} \cong 2050$  °C (группа 1(0)) и 2300 °C (группа 2(0)); 3 – спекание cBN ((KM 10/7) с 3 % (по массе) добавки  $Si_3N_4$  при  $T_{сн} \cong 2300$  °C (группа 2(3)). На вставке показаны образцы группы 2(3) – режущие пластины RNMN 070300F ( $\varnothing 7$  мм) по стандарту ISO

В случае образцов групп 1(0) и 2(0) при определении относительной плотности использовали нормирование к значению абсолютной плотности cBN ( $d_T = 3,49$  г/см<sup>3</sup>), а для образцов группы 2(3) – к рассчитанному (предельному) значению абсолютно беспористого композита cBN–3 % (по массе)  $Si_3N_4$  ( $d_{пр} = 3,48$  г/см<sup>3</sup>).

Среднее значение плотности образцов в группе 2(0) существенно выше в сравнении с группой 1(0), но распределение вероятностей сильно размыто вследствие хотя и регулярного, но стохастического по степени деструктивного воздействия агрессивных перколятов на структуру спекаемого материала [5]. Образцы группы 2(3) характеризуется максимальной плотностью при ассиметричном статистическом распределении ее значений в выборке из 230 измерений. Функция распределения вероятностей «прижата» к предельно возможному значению плотности композита с 3% (по массе)  $Si_3N_4$  ( $d_{пр} = 3,48$  г/см<sup>3</sup>). Среднее значение плотности  $d_{ср} = 3,464$  г/см<sup>3</sup> соответствует пористости материала  $\Pi = 0,46\%$  (см. таблицу).

#### Параметры функций распределения вероятностей для абсолютных значений плотности в трех группах образцов

Группа образцов	Количество образцов	Среднее значение плотности*, г/см <sup>3</sup>	Положение максимума, г/см <sup>3</sup>	Полная ширина функции на половине высоты, г/см <sup>3</sup>
1(0)	24	3,325 ± 0,001	3,325	0,018
2(0)	41	3,398 ± 0,002	3,398	0,072
2(3)	230	3,464 ± 0,001	3,467	0,021

\*Среднее значение находится в указанном интервале с доверительной вероятностью 95%.

Отметим, что температура плавления BN при давлении 8 ГПа составляет примерно 3400 °С [7]. Высокотемпературный диапазон спекания определяется как интервал 2200–2600 °С, в котором диффузионный массоперенос контролирует усадку, влияет на морфологию межзеренных границ, дисперсность и дефектность структуры и, соответственно, определяет свойства спеченного материала. Многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о высокой диффузионной подвижности атомов в BN, вполне оправдывают это определение. В частности известно, что при спекании микропорошков cBN в диапазоне 2200–2400 °С ( $p = 7\text{--}9$  ГПа) в системе сильно деформированных зерен с дефектными границами сопряжения имеет место первичная рекристаллизация [8]. Из-за неоднородности деформации в зернах рекристаллизация по объему образцов имеет локальный характер вплоть до  $T_{сп} \cong 2300$  °С и только при 2400 °С во всем объеме формируется субзеренная структура с тонкими границами раздела. Это обстоятельство объясняет тот факт, что максимальные значения твердости достигаются у материалов, полученных спеканием в диапазоне температур 2200–2400 °С [9]. При более высоких температурах развиваются процессы рекристаллизационного отжига.

Визуальный осмотр образцов после их механической обработки с помощью микроскопа МБС-2 показал, что лишь на нескольких образцах группы 1(0) видны последствия агрессивного воздействия продуктов инконгруэнтного плавления  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , причем только в локальных зонах, что свидетельствует об относительно низкой подвижности перколятов в ячейке высокого давления при температуре 2050 °С. На всех образцах группы 2(0) наблюдаются множественные, взаимно пересекающиеся и сливающиеся воедино контуры инфильтрации, свидетельствующие о значительном возрастании перколяционной активности при  $T_{сп} \cong 2300$  °С. Вместе с тем, у подавляющего большинства образцов группы 2(3) (218 образцов из 230), полученных при этой же температуре спекания, какие-либо признаки перколяционного загрязнения структуры перколятами на основе  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  и/или  $CaCO_3$  отсутствуют.

Методы просвечивающей электронной микроскопии по тонким фольгам в сочетании с микродифракцией выявили ряд характерных особенностей структуры как «чистых» образцов, так и образцов, подверженных разрушающему воздействию перколятов (рис. 2) [5; 10].

Для структуры перколяционной зоны в образцах группы 2(0) характерно гетерогенное строение и наличие областей с элементами округлой формы, окаймленными тонкими границами. В таких элементах часто выявляется регулярная высокодисперсная субструктура типа эвтектической и нанодисперсное строение составляющей cBN с элементами структуры размером 5–25 нм (рис. 2, б). Области (2) локализованы в межзеренном пространстве фрагментированного и сдвойникового по непараллельным плоскостям  $\{111\}$  cBN. Объемная доля областей может достигать 20 %. По данным поэлементного рентгеноспектрального микроанализа в образце обнаруживаются O, Al, Si, Mg и Ca, содержание которых в различных участках образца изменяется от сотых до единиц процентов (по массе).

В образцах группы 2(3) зерна cBN сильно деформированы судя по высокой плотности тонких двойников, сочетающихся с высокоплотными скоплениями полных дислокаций (рис. 2, в). В зернах также наблюдается множество разориентированных областей (фрагментов), границы раздела между которыми не сформированы. Вместе с тем границы между матричными зёрнами cBN и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  хорошо развиты, о чем свидетельствует полосчатый контраст на их электронно-микроскопических изображениях (рис. 2, г). Загрязнения, связанные с проникающей перколяцией, фиксируемые по наличию микропримесей O, Al, и Ca, наблюдаются исключительно редко.

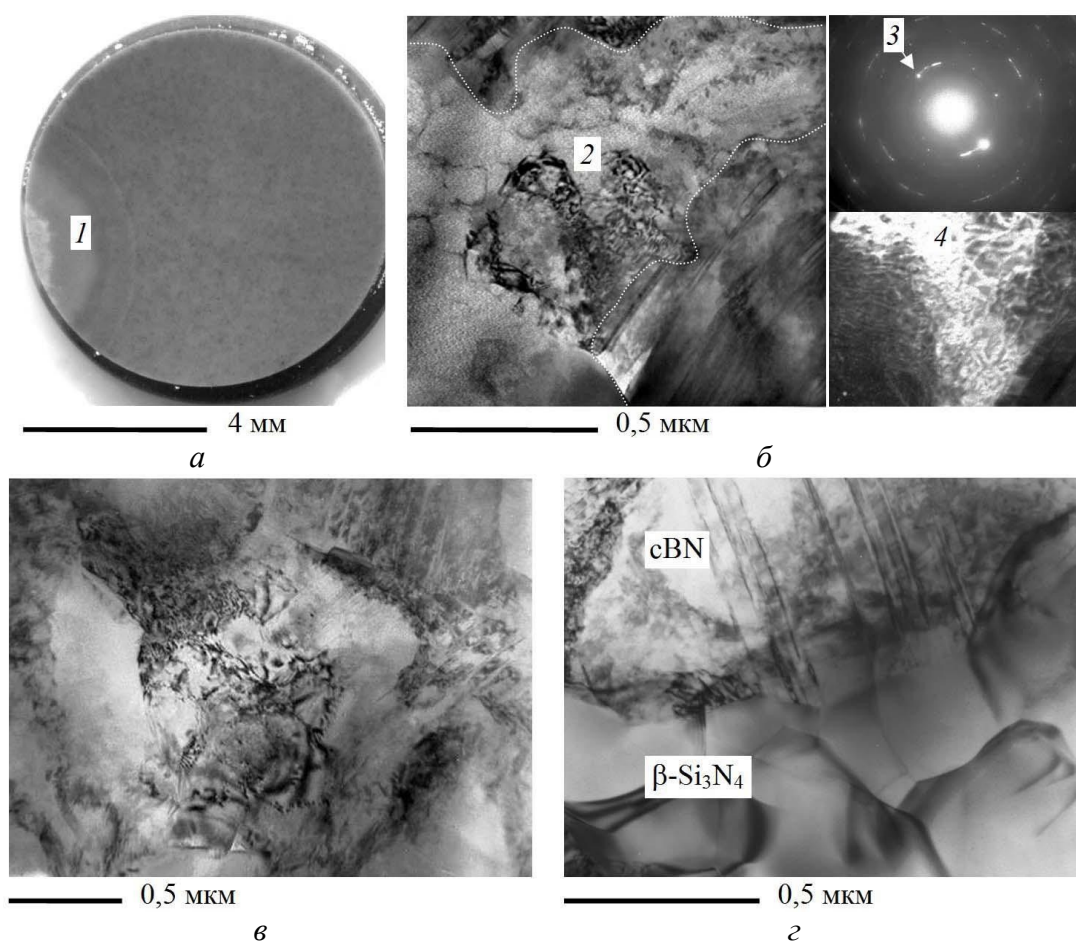


Рис. 2. Структура образцов трех групп по данным оптической и просвечивающей электронной микроскопии [5; 10]: а – темнопольное оптическое изображение поверхности одного из образцов группы 1(0) ( $T_{сн} \cong 2050 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) с признаками проникающей перколяции продуктов инконгруэнтного плавления  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  (участок 1 – инфильтрационные контуры); б – агрессивная перколяция в образцах группы 2(0) ( $T_{сн} \cong 2300 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) – перколяционный поток (2), вызывающий межзеренную деструкцию; электроннограмма от всей области – в рефлексе (3) от зерна cBN показано темнопольное изображение (4), свидетельствующее о диспергировании его структуры (размеры элементов 5–25нм); в – типичное изображение субструктуры сильно фрагментированных и деформированных зерен cBN с развитым микродвойникованием в образцах группы 2(3) ( $T_{сн} \cong 2300 \text{ } ^\circ\text{C}$ ); г – область межфазного сопряжения cBN– $\beta$ - $Si_3N_4$  в образцах группы 2(3) с округлыми участками границы

Особенностью межфазных границ cBN– $\beta$ - $Si_3N_4$  является округлость их форм, в то время как для исходных частиц cBN характерна полиэдричность при развитом ступенчатом микрорельефе. Эта морфологическая особенность сопряжения фаз свидетельствует о возможном взаимодействии cBN и  $\beta$ - $Si_3N_4$ . Новые фазы, однако, не обнаруживаются в образцах, что послужило основанием авторам [5] высказать предположение о межфазном взаимодействии по типу образования твердых растворов. Вместе с тем, по нашему мнению, твердорастворное взаимодействие не может быть эффективным настолько, чтобы оказывать существенное влияние на формообразование внутренних границ и их морфологию. Наблюдаемые кардинальные морфологические изменения с большей уверенностью можно объяснить перекристаллизацией вещества по механизму «растворение-пересадка» с участием жидкой фазы (синон. – «рекристаллизационная ползучесть», в англоязычной

литературе – «pressure solution», «pressure solution creep») [11–14]. Общепринятая трехступенчатая схема процесса состоит в локальном растворении твердого тела в напряженных участках с повышенным химическим потенциалом, транспорте вещества в сторону меньших концентраций и переосаждении его в зонах с более низким уровнем микроискажений и напряжений структуры.

В [3; 5] показано, что превентивный характер действия добавки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  связан с низкой термической устойчивостью соединения ( $\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) [15]. При высокотемпературном спекании перколяционный кластер образца ( $V_{\text{пк}} \sim 3\text{--}5\%$ ) заполняется азотом вследствие частичной конденсатной диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , что снижает вероятность инфильтрации расплавов в образец из внешней среды. Давление азота быстро возрастает, вследствие низкой проницаемости сжатой высоким давлением окружающей среды. Отметим, что давление азота при температуре  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ , обеспечивающее термическую стабильность  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , достигает  $110\text{ МПа}$ , а при  $2100\text{ }^\circ\text{C}$  уже  $419\text{ МПа}$  [16]. Координаты критической точки азота составляют  $-147\text{ }^\circ\text{C}$  и  $3,4\text{ МПа}$  и, таким образом, газообразный  $\text{N}_2$ , заполняющий объем перколяционного кластера, должен переходить в состояние сверхкритического флюида.

Известно, что сверхкритические флюиды являются чрезвычайно сильными растворителями [17]. В связи с этим предполагается, что при высокотемпературном спекании на этапах формирования и эволюции межзеренных границ присутствие активного сверхкритического азотного флюида в объеме перколяционного кластера способствует интенсификации усадки путем облегчения межзеренного проскальзывания, а главным образом ускорения массопереноса по механизму рекристаллизационной ползучести. Предельно высокая неоднородность напряженно-деформированного состояния в частицах  $\text{cBN}$  определяет значительную движущую силу растворения с последующим переосаждением вещества в объеме перколяционного кластера, что соответствует более интенсивному удалению пористости из материала, наблюдаемому в эксперименте.

Результаты предварительных испытаний свидетельствуют о перспективности композитов повышенной плотности для использования при обработке не только чугунов и закаленных сталей, но и сплавов группы ВК ( $\text{Co} > 15\%$ ), таких как ВК15, ВК20, ВНК25, ВК30.

### **Выводы**

Показано, что незначительные количества добавки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , распределенной в виде дисперсных частиц в исходном порошке  $\text{cBN}$ , способны существенно влиять на процесс высокотемпературного спекания ( $T_{\text{сп}} \cong 2300\text{ }^\circ\text{C}$ ), ускоряя процесс консолидации. Действие добавки связано с тем, что перколяционный кластер образца ( $V_{\text{пк}} \sim 3\text{--}5\%$ ) заполняется азотом вследствие частичной конденсатной диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , начинающейся при температурах выше  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . При парциальном давлении выше  $3,4\text{ МПа}$  азот образует сверхкритический флюид. Вследствие высокой активности азотного флюида интенсификация усадки происходит по следующим вероятным сценариям: 1) действие механизма рекристаллизационной ползучести – ускоренный массоперенос вещества в объем перколяционного кластера (растворение-переосаждение) и, следовательно, снижение пористости материала; 2) облегченное межзеренное проскальзывание в присутствии флюидной фазы, также способствующее уплотнению.

*Досліджено вплив добавки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на процес ущільнення при спіканні мікропорошків  $\text{cBN}$  (7–10 мкм) в умовах високого тиску ( $\sim 8\text{ ГПа}$ ) і температур ( $\sim 2300\text{ }^\circ\text{C}$ ) на протязі 60 с. Збільшення швидкості усадки пов'язується з перекристалізацією  $\text{cBN}$  в локальних областях перенапруг і деформацій частинок (приконтатні зони) за участю надкритичного флюїду азоту, що з'являється в системі при частковій конденсатній дисоціації  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В результаті дії механізму рекристалізаційної повзучості досягається гранично висока густина спеченого*

продукту (пористість  $P \cong 0,5\%$ ). Отриманий інструментальний матеріал є перспективним для обробки твердих сплавів групи WC-Co – BK15, BK20, BHK25, BK30.

**Ключові слова:** кубічний нітрид бору, високий тиск, високотемпературне спікання, нітрид кремнію, інтенсифікація ущільнення, рекристалізаційна повзучість.

*The effect of  $Si_3N_4$  additives on the compaction process during cBN (7–10 microns) micropowders sintering at high pressures (~8 GPa) and temperatures (~2300 °C) for 60 seconds has been investigated. The increase of the shrinkage rate is associated with cBN recrystallization in local volumes of overstresses and strains of the particles (contact zones) through supercritical nitrogen fluid appearing in the system due to  $Si_3N_4$  partial condensate dissociation. As a result of a pressure solution creep mechanism action a high density product was sintered (porosity  $P \cong 0,5\%$ ). The resulting tool material is promising for cutting of the hard alloys of WC-Co group – BK15, BK20, BHK25, BK30.*

**Keywords:** cubic boron nitride, high pressure, high temperature sintering, silicon nitride, shrinkage intensification, recrystallization creep.

### Литература

1. Беженарь Н. П., Андреев О. Н., Товстоган В. М. Влияние условий спекания на некоторые характеристики поликристаллов кубического нитрида бора // Поликристаллические материалы на основе синтетического алмаза и кубического нитрида бора. – К.: ИСМ АН УССР, 1990. – С. 35–47].
2. Гийон Э., Митеску К. Д., Юлен Ж.-П., Ру С. Фракталы и перколяция в пористой среде // Успехи физических наук. – 1991. – 161, № 10. – С. 121–128.
3. Инфильтрационные явления в условиях высокого давления при спекании кубического нитрида бора / И. А. Петруша, М. В. Никишина, И. А. Боримский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12 – С. 265–270.
4. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов и др. – К.: Наукова думка, 1993. – 256 с.
5. Инфильтрационное разрыхление структуры при спекании кубического нитрида бора в условиях высоких давлений и температур / И. А. Петруша, М. В. Никишина, Г. С. Олейник и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2012. – 630 с. – Вып. 15 – С. 300–308.
6. High-E / Low-E CBN/ $Si_3N_4$  Composite for Heavy Interrupted Cutting / I. A. Petrusa, A. S. Osipov, T. I. Smirnova et al. // Proc. of the 4th Intern. Swedish Production Symp. “SPS11”, 3rd–5th of May 2011, Lund. – Sweden: published by the Swedish Production Academy, ed. by Jan-Eric Ståhl, May 2011. – P. 161–168.
7. Corrigan F. R., Bundy F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // J. Chem Phys. – 1975. – 63, № 9. – P. 3812–3820.
8. Високотемпературная рекристаллизация сфалеритного нитрида бора / Г. С. Олейник, И. А. Петруша, Ю. И. Лежненко, Н. В. Даниленко // Сверхтвердые матер. – 1995. – № 2. – С. 24–34.
9. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Sintering of cubic boron nitride without additives at 7,7 GPa and above 2000 °C // J. Mater. Res. – 1999. – V. 14, N 1. – P. 162–169.
10. Дослідження фізичних і фізико-хімічних закономірностей інфільтрації розплавів в нано- (матричні) і капілярно-пористі (дисперсні) матеріали BN під дією високого тиску // Звіт про НДР за темою № 1.6.7.0128 III-73-08, № держреєстрації 0107U010336. – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України. – 2010. – 175 с.
11. Raj R. Creep in polycrystalline aggregates by matter transport through a liquid phase // J. Geophys. Res. – 1982. – V. 87. – P. 4731–4739.

12. Rutter E. H. Pressure solution in nature, theory and experiment // J. Geol. Soc. – 1983. – V.140. – P. 725–740.
13. Fletcher R. C. Effects of pressure solution and fluid migration on initiation of shear zones and faults // Tectonophysics. – 1998. – V. 295, N 1–2. – P. 139–165.
14. High-resolution measurements of pressure solution creep / D. K. Dysthe, F. Renard, J. Feder, et al. // Phys. Rev. E. – 2003. – V. 68. – P. 011603–1–13.
15. Крыль Я. А. Высокотемпературное газостатическое уплотнение нитрида кремния. – К.: Наук. думка, 1993. – 143 с.
16. Kisliy P. S., Kryl Ya. A. Massentransport in nichtmettalischen Nitrogen unter hohem Druck // Proc. 7th Int. Pulvermet. Tagung DDR, Dresden, 1981. – V. 1. – P. 149–160.
17. Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжов и др. // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, № 11. – С. 1137–1156.

Поступила 08.07.13

УДК 621.762.5

**М. П. Беженар**, д-р техн. наук, **С. М. Коновал**, **Т. О. Гарбуз**, кандидати технічних наук<sup>1</sup>,  
**Н. М. Білявина**<sup>2</sup>, канд. фіз.-мат. наук

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

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

## ВПЛИВ УМОВ ОДЕРЖАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ НАДТВЕРДИХ КОМПОЗИТИВ СИСТЕМИ cBN–TiN–Al, ОТРИМАНИХ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

*Наведено результати дослідження властивостей надтвердих композитів (густини, твердості, питомого електроопору), одержаних спіканням шихти, що містить 0–40% нітриду титану, 10% алюмінію, решта – кубічний нітрид бору (7,7 ГПа, 1300–2300 К). З'ясовано, що залежності властивостей від температури спікання і вмісту TiN у шихті зумовлено особливостями формування фазового складу композиту при реакційному спіканні.*

*Ключові слова:* кубічний нітрид бору, нітрид титану, високий тиск, реакційне спікання, надтвердий композит, фазовий склад, твердість, густина, питомий електроопір.

### Вступ

Полікристалічні надтверді матеріали на основі кубічного нітриду бору (PCBN) широко відомі у світі як інструментальні матеріали для оснащення лезового інструменту, ефективного при обробленні загартованих сталей, чавунів, спеціальних сплавів, інших важкооброблюваних матеріалів. Для чистових і напівчистових операцій металооброблення, як правило, у складі шихти cBN використовують одну із тугоплавких сполук – карбід, нітрид або карбонітрид титану [1]. Недоліком композитів, отриманих із двокомпонентної шихти cBN–TiN, є утворення твердого розчину кисню на базі кристалічної ґратки кубічного нітриду бору [2; 3], що призводить до зниження термостійкості інструменту внаслідок формування під дією високих температур різання сполук низької міцності – оксиду бору та графітоподібного нітриду бору. Для уникнення утворення цих сполук у шихту додавали алюміній, який ефективно зв'язує кисень.

### Матеріали і методи досліджень

У пропонованій роботі наведено результати дослідження властивостей композитів, одержаних реакційним спіканням порошків системи cBN–Al–TiN при тиску 7,7 ГПа і температурах 1300–2300 К. Шихта для спікання – мікропорошок cBN виробництва ІНМ НАН України марки КМ 7/5, алюміній марки АСД, фракція –40 та TiN Донецького заводу