

УДК 661.657.5:621.762.4.045

М. В. Никишина, И. А. Петруша, д-р. техн. наук

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

ХОЛОДНОЕ УПЛОТНЕНИЕ МИКРОПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

A compaction of the CBN classified flour without plasticizing agent by shaking down, tamping fill and compression using press mold has been investigated. The peculiarities of the time dependence shaking down compactness denotes a formation of the dynamic stable arched structure. The ascertained porosities of the structures are 57,8; 44,5; 42,1 and 40,1 % for KM 5/3, 10/7, 20/14 and 40/28 powders, respectively. After the tamping fill compaction like the compression using a press mold the porosities decrease to 41,6–37,9 %. The findings are useful for a practice of the HP-HT experiments and CBN sintering technology.

Введение

Как известно [1], используя методы седиментации микропорошки кубического нитрида бора (КНБ) с размером частиц в диапазоне от 1 до 60 мкм разделяют на 10 размерных фракций: КМ 2/1, 3/2, 5/3, 7/5, 10/7, 14/10, 20/14, 28/20, 40/28 и 60/40. Микропорошки крупных фракций обладают хорошей сыпучестью (текучестью), в то время как у порошков нижних фракций начиная с КМ 7/5 наблюдается склонность к комкованию, вследствие чего их сыпучесть ухудшается, а насыпной объем заметно увеличивается.

В практике термобарических экспериментов, а также в технологиях спекания сверхтвердых материалов на основе КНБ, обеспечение стабильности процессов и воспроизводимости результатов в значительной степени связано с необходимостью использования высокоплотных сборок ячеек высокого давления (ЯВД). Высокая исходная плотность образца, размещенного в реакционном объеме ЯВД (например, $V \approx 1 \text{ см}^3$ для аппарата типа тороид АВД-30 [2; 3]), обеспечивает минимальные объемные изменения при уплотнении и усадке в процессе спекания микропорошка при высоких давлениях и температурах, что сводит к минимуму эффект падения давления в ячейке и позитивно сказывается на формообразовании спека (получение спеченного образца правильной цилиндрической формы).

Предварительное компактирование микропорошков КНБ путем опрессовывания в стальных пресс-формах практически невозможно, даже при максимально возможном давлении прессования, так как довольно прочная самосвязанная прессовка не образуется из-за отсутствия пластичности, высокой твердости, прочности и абразивности частиц этого алмазоподобного соединения. Фактически опрессовывание позволяет только уменьшить насыпной объем порошкового образца вследствие его деаэрации, что наиболее существенно для микропорошков нижних фракций. Метод компактирования с пластификаторами и связующими материалами, широко используемый в порошковой металлургии, также неприемлем для КНБ, так как последующий длительный обжиг опасен не только нежелательными науглероживанием и окислением микропорошка, но и фазовым превращением метастабильного сBN в графитоподобный VN при температуре обжига выше 1600 К.

Уплотнение утряской – уменьшение объема свободно насыпанного порошка путем легких постукиваний и (или) встряхиваний, как универсальный прием, применяемый при заполнении пресс-форм, при снаряжении реакционного объема ЯВД микропорошками КНБ также во многих случаях необходим как начальный этап консолидации перед последующим

уплотнением образца трамбовкой. Процесс утряски обычно производится до прекращения видимого уменьшения объема порошковой засыпки.

Пределная степень уплотнения микропорошка и соответственно минимальная пористость образца, подготовленного для баротермического эксперимента, зависят от ряда факторов: дисперсности исходного порошка, кинетических и механических параметров технологических операций уплотнения и собственно способа консолидации дисперсной системы.

Закономерности холодного прессования микропорошков КНБ в условиях воздействия высоких давлений до 7,7 ГПа детально описаны в [4–6]. В данной работе более подробно исследован характер предварительного холодного уплотнения микропорошков КНБ различными способами в целях использования полученных результатов на этапах подготовки образцов к *p, T*-экспериментам, а также в целях отработки методик снаряжения ЯВД. Обусловленная этим возможность планирования баротермического эксперимента важна, в частности, при исследовании явлений инфильтрации расплавов в капиллярно-пористые структуры КНБ, формирующиеся под действием высоких давлений.

Проведение исследований

Из размерного диапазона микропорошков КНБ 1–60 мкм для исследований выбраны четыре фракции: КМ 5/3; КМ 10/7; КМ 20/14; КМ 40/28. В первом приближении принято, что средний размер частиц внутри фракции равен среднеарифметическому от граничных размеров в ее обозначении, т. е. соответственно 4; 8,5; 17 и 34 мкм.

Свободная насыпка. Насыпную плотность определяли по массе свободно насыпанного порошка, который входит в открытую полость латунной разъемной капсулы в форме стакана с округленным основанием. Объем полости, расположенной в нижней части капсулы, составлял 1 см³ при диаметре 15 мм (глубина - 5,7 мм), что по форме и размерам соответствует реакционному объему ячейки в АВД-30. Излишек порошка удаляли острым лезвием, подравнивая по верхнему краю полости после разъема капсулы.

Уплотнение в пресс-форме. Для уплотнения микропорошков прессованием использовали стальную цилиндрическую пресс-форму с отверстием диаметром 15 мм. Масса микропорошка составляла 2 г, давление на пуансон – 0,4 ГПа. Уплотнение производили по двум вариантам: когда пуансон воздействует непосредственно на микропорошок, свободно насыпанный в рабочую полость пресс-формы, и на микропорошок, окруженный тонкой оболочкой ($l \approx 0,2$ мм) из термографенита [7], выполняющего роль твердой смазки, что обеспечивало более легкое скольжение пуансонов вдоль матрицы. В обоих случаях объем уплотненного образца устанавливали по величине схождения пуансонов.

Уплотнение утряской. Уплотнение микропорошков утряской осуществляли с помощью специального приспособления путем легких ударов округлым основанием латунной капсулы с частотой 180 уд./мин о массивную плиту из твердого сплава. В момент соприкосновения с плитой капсула с микропорошком имеет скорость 0,5 м/с, подобранную опытным путем. Как и при свободной насыпке, после разъема капсулы излишек порошка, не вошедший в полость объемом 1 см³, удаляли. После этого определяли массу уплотненного микропорошка взвешиванием.

Уплотнение трамбовкой. Уплотнение микропорошков трамбовкой (после утряски) осуществляли непосредственно в графитовом нагревателе для ЯВД, который размещали в стальной обойме, предотвращающей его разрушение и обеспечивающей плоскопараллельное схождение пуансонов вдоль оси нагревателя. Между пуансонами и микропорошком располагали графитовые диски толщиной 1 мм. При трамбовке ударное воздействие на верхний пуансон производили грузом массой 0,2 кг, который имел в момент его соприкосновения с пуансоном скорость ~ 1 м/с. Объем образца устанавливали с учетом установившегося расстояния между пуансонами после завершения трамбовки.

В расчетах пористости образцов, уплотненных различными способами, использовали предельную плотность беспористого образца, равную теоретической плотности КНБ $\rho = 3,49 \text{ г/см}^3$ [8].

Результаты измерений.

Плотность свободно насыпанного микропорошка КНБ существенно зависит от его зернистости (рис. 1). Насыпная плотность склонного к комкованию КМ 5/3 - $\sim 0,85 \text{ г/см}^3$, в то время как у КМ 40/28, обладающего хорошей сыпучестью, она почти в два раза больше (рис.1).

Уплотнение порошковой насыпки в стальной пресс-форме усилием 70 кН, действующим на пуансон площадью $1,75 \text{ см}^2$, позволяет существенно (около 1,7 раза) увеличить плотность прессовки из КМ 5/3 преимущественно вследствие разрушения рыхлой скомкованной

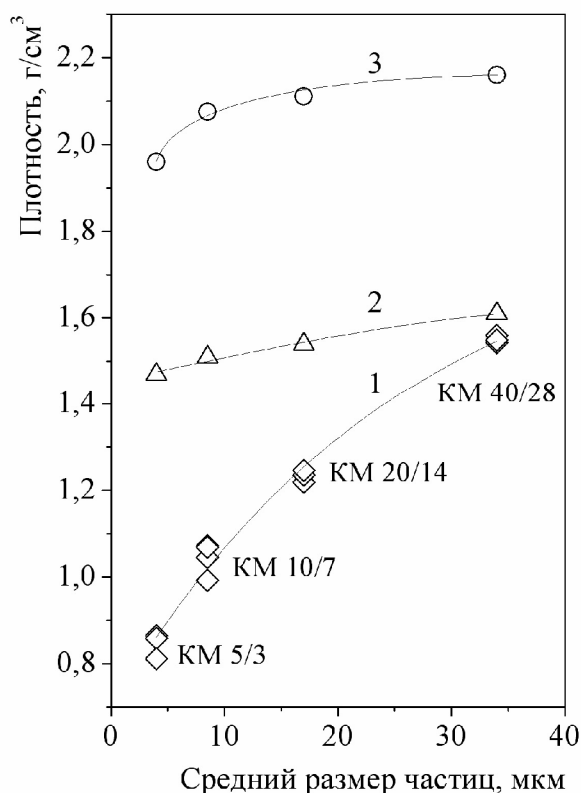


Рис. 1. Зависимости плотности образцов от среднего размера частиц микропорошков КНБ до и после уплотнения в стальной пресс-форме (давление на пуансон - 0,4 ГПа): 1 – исходная насыпная плотность; 2 – прессование при насыпке микропорошка непосредственно в полость пресс-формы; 3 – прессование микропорошка, помещенного в оболочку из термографенита (твердая смазка)

массы микропорошка (рис. 1). Плотность насыпки из КМ 40/28 остается неизменной. Невозможность значительного уплотнения насыпок КНБ в пресс-форме связана с резким увеличением коэффициента внешнего трения прессовки о стенки матрицы, а также с проникновением микропорошка в тонкий зазор между матрицей и пуансоном, что приводит к его заклиниванию. Наличие слоя твердой смазки при уплотнении микропорошков в оболочке из термографенита позволяет при таком же усилии прессования значительно увеличить плотность скомпактированного материала, доведя ее в зависимости от зернистости КНБ до 56–62 % от теоретического значения (см. рис. 1).

При уплотнении утряской пористость порошковой насыпки монотонно уменьшается со временем вследствие постепенной укладки частиц в результате их относительного перемещения под действием приобретенного импульса, направленного к основанию капсулы, а также вибраций, возникающих в момент удара. Кривые изменения пористости приближаются к определенным асимптотическим пределам, зависящим от зернистости микропорошка КНБ (рис. 2).

Полученные кривые хорошо аппроксимируются склонами функций Лоренца (кривые 1–3 на рис. 2)

$$\Pi = \frac{2Aw}{\pi[4(t-t_c)^2 + w^2]} + \Pi_a \quad (1)$$

и Больцмана (кривая 4, см. рис. 2)

$$\Pi = \frac{\Pi_1 - \Pi_a}{1 + \exp[(t-t_m)/t_c]} + \Pi_a, \quad (2)$$

где Π – пористость в момент времени t , %; Π_a – предельная пористость (асимптота), %; A , w , t_c , t_m , Π_1 – константы уравнений.

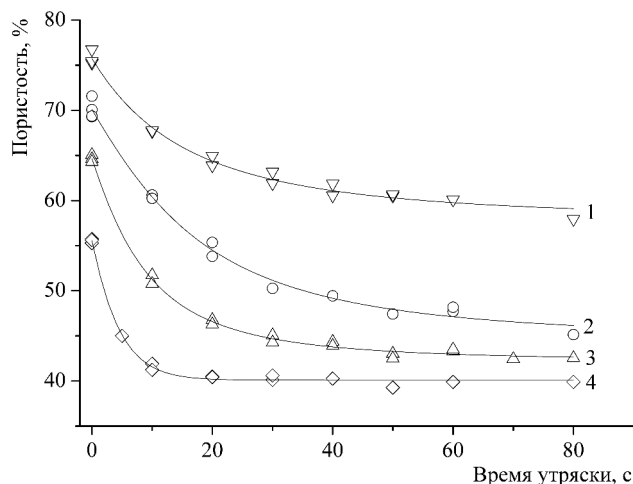


Рис. 2. Кинетика изменения пористости порошковой насыпки при утряске: 1, 2, 3, 4 – соответственно КМ 5/3, КМ 10/7, КМ 20/14, КМ 40/28

Установленные значения Π_a составляют 57,8; 44,5;

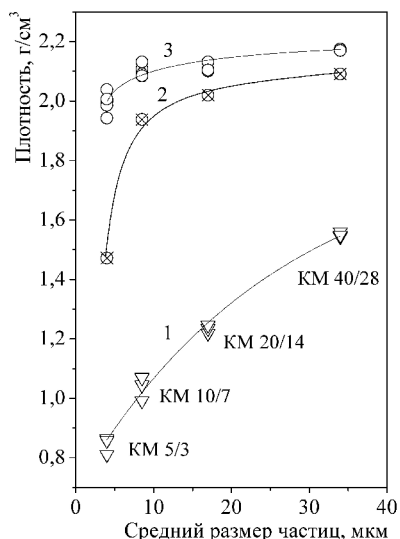


Рис. 3. Зависимости плотности образцов от среднего размера частиц микропорошков КНБ до и после уплотнения различными способами: 1 – свободная насыпка до уплотнения; 2 – после уплотнения утряской; 3 – после последующего уплотнения трамбовкой (цикл динамического воздействия из 15–20 ударов)

большой степени, чем верхние).

Отметим, что уплотнение порошковых насыпок утряской с последующей трамбовкой приводит к тому же ре-

42,1 и 40,1 % соответственно для КМ 5/3, КМ 10/7, КМ 20/14 и КМ 40/28. Асимптотический характер изменения пористости образцов со временем утряски указывает на формирование в уплотненных порошках динамически устойчивых арочных структур, отвечающих фиксированным параметрам процесса уплотнения. Разрушение и дальнейшее уплотнение этих структур происходит при более зна-

чительном силовом воздействии, в частности при уплотнении трамбовкой (рис. 3).

Трамбовка также позволяет существенно повысить однородность уплотненного порошкового образца, поскольку после утряски возникают градиенты плотности, наиболее значительные вдоль вертикальной оси образца (нижние слои уплотняются в

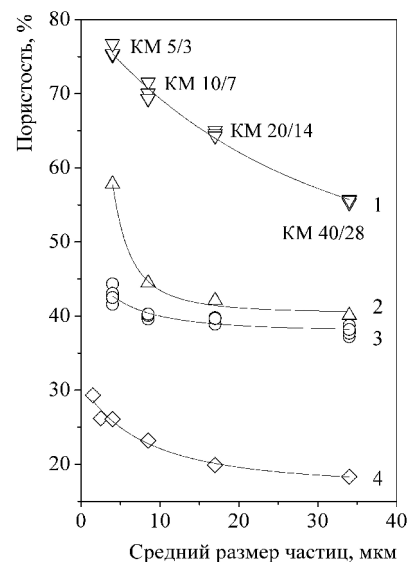


Рис. 4. Зависимости пористости образцов от среднего размера частиц микропорошков КНБ до и после уплотнения различными способами: 1 – исходная пористость (свободная насыпка); 2 – после уплотнения утряской (предельная Π_a); 3 – после последующего уплотнения трамбовкой; 4 – после воздействия давлением 7,7 ГПа (согласно [4–6])

зультату, что и опрессование микропорошков давлением 0,4 ГПа в пластичной оболочке из термографенита (сравните рис. 1 и рис. 3).

Расчитанные зависимости пористости уплотненных образцов, соответствующие данным рис. 3, приведены на рис. 4. Эффект воздействия высокого давления (7,7 ГПа) на холодное уплотнение микропорошков КНБ демонстрируется кривой 4 на рис. 4 (согласно [4–6]).

Для исследованного диапазона размера частиц КНБ зависимости 1–3 (рис. 4) также хорошо аппроксимируются функцией Лоренца типа (1):

$$\Pi = \frac{2Aw}{\pi [4(\bar{d} - d_c)^2 + w^2]} + \Pi_a, \quad (3)$$

где \bar{d} – средний размер частиц, мкм; A , w , d_c , Π_a – константы уравнения, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения констант в уравнении (3) для аппроксимации данных 1–3 (рис. 3)

Подготовка порошкового образца	Значение констант			
	A	w	d_c	Π_a
Свободная насыпка	56,45	85,60	– 34,59	41,75
Уплотнение утряской	3,929	496,2	0,273	40,34
Уплотнение трамбовкой после утряски	7,332	555,3	– 6,941	37,85

По полученным уравнениям можно рассчитать ожидаемую степень уплотнения микропорошков любой зернистости КНБ, включая близлежащие КМ 3/2 и КМ 60/40 (табл. 2).

Таблица 2. Рассчитанная пористость уплотненных образцов из микропорошков КНБ в сравнении с исходной пористостью (свободная насыпка)

Зернистость КМ	Средний размер частиц, мкм	Пористость образца, %		
		Свободная насыпка	Утряска	Трамбовка после утряски
3/2	2,5	77,17	75,55	44,17
5/3	4	75,41	57,83	42,72
7/5	6	73,23	48,81	41,43
10/7	8,5	70,75	44,68	40,42
14/10	12	67,68	42,54	39,59
20/14	17	64	41,07	38,96
28/20	24	59,94	40,89	38,52
40/28	34	55,73	40,61	38,23
60/40	50	51,43	40,47	38,05

Полученные данные исключительно полезны при постановке термобарического эксперимента на подготовительных этапах сборки ЯВД и расчета их конструкций, а также в технологической практике получения сверхтвердых поликристаллических и композиционных материалов на основе КНБ спеканием микропорошков в условиях высоких давлений и температур.

Выводы

1. При утряске микропорошков КНБ формируются динамически устойчивые арочные структуры уплотненного порошкового компакта, пористость которых, отвечающая фиксированным параметрам процесса утряски, составляет 57,8; 44,5; 42,1 и 40,1 % соответственно для КМ 5/3, КМ 10/7, КМ 20/14 и КМ 40/28.

2. Разрушение арочных структур и дальнейшее уплотнение микропорошка достигаются путем трамбовки неоднородного по плотности компакта после утряски. Плотность порошковых компактов возрастает до 57,3–61,8 % для диапазона КМ 5/3 – КМ 40/28, что характерно для уплотнения в пресс-формах ($p = 0,4$ ГПа) при размещении микропорошка в пластичной оболочке из термографенита, играющего роль твердой смазки.

3. Полученные результаты целесообразно использовать в термобарических экспериментах, а также при разработках технологий спекания поликристаллов и композиционных материалов на основе КНБ.

Литература

1. ТУ 88.090.018-98. Порошки кубического нитрида бора (кубонита). Технические условия. Введ. 09.03.99. – К., Госстандарт Украины, 1999. – 48 с.
2. Патент 70815 Україна, МПК В 01 J 03/06. Пристрій для створення високого тиску та температури / А. Г. Гаран, І. А. Петруша, А. С. Осіпов. Заявл. 30.12.03; Опубл. 15.10.04, Бюл. № 10.
3. Розробка полікристалічних матеріалів на основі кубічного нітриду бору з спеціальними електрофізичними властивостями для застосування в якості пасивних та активних елементів приладів сучасної електроніки / І.А. Петруша, О.С. Осіпов, Т.І. Смірнова та ін. // Пріоритети наукової співпраці ДФФД і БРФФД: Матер. спільних конкурс. проект. Держ. фонду фундамент. дослід. і Білоруського республ. фонду фундамент. дослід. ("ДФФД-БРФФД-2005"). – К.: Вид-во ДІА, 2007. – С. 218–230.
4. 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.
5. Андреев О. Н., Беженарь Н. П. Холодное прессование порошков КНБ при высоких давлениях // Сверхтвердые материалы. – 1991. – № 1. – С. 41–43.
6. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов и др. – К.: Наукова думка, 1993. – 256 с.
7. Янченко В.В., Семенцов Ю.И. Терморасширенный графит: технология получения, структура // Термографенит. – Киев: ООО «Украинские передовые технологии», 2005. – С. 12.
8. Голубев А.С., Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Нитрид бора. Структура, свойства, получение. – К.: Наук. думка, 1987.– 200 с.

Поступила 06.06.08