

УДК 621.762.5:661.657.5

С. М. Коновал¹, Т. О. Гарбуз¹, М. П. Беженар¹, д-р техн. наук,
С. А. Божко¹, П. А. Нагорний¹, кандидати технічних наук,
Н. М. Білявина², В.Я. Марків², кандидати фізико-математичних наук

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ
²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

РЕАКЦІЙНЕ СПІКАННЯ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ З АЛЮМІНІЄМ І ТУГОПЛАВКИМИ СПОЛУКАМИ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Reactionary interacting has been investigated at sintering in carbide and steel apparatuses of high pressure of cubic nitride of boron composites from a charge cBN–Al and cBN–Al–TiB₂ depending on the aluminium content in a charge.

Вступ

Реакційне спікання кубічного нітриду бору з алюмінієм у системі cBN–Al, а також у складніших системах, що містять тугоплавкі сполуки, становить основу більшості технологічних процесів отримання композитів кубічного нітриду бору, до яких належать різальні пластини PCBN відомих світових фірм, а також створені в Україні киборит-1, -2 і -3 [1].

При вивченні впливу p, T -параметрів спікання на фазовий склад композитів системи cBN–Al було встановлено [2], що тиск 7,7 ГПа стабілізує фазу AlB₂ за температури 1750 К, кристалізації AlB₂ передують кристалізація AlN і накопичення бору в розплаві алюмінію. При відхиленні p, T -параметрів спікання в реакційному об'ємі АВТ у бік нижчих температур або менших тисків альтернативою кристалізації дибориду алюмінію є утворення твердого розчину бору на основі кристалічної ґратки AlN, при цьому встановлена кореляція між збільшенням вмісту бору у кристалічній ґратці AlN і її об'ємом [3].

Результати дослідження фізико-механічних властивостей кибориту-2 (композиту з шихти cBN–10 % Al), яке виконували зі зразками двох партій, відповідно до типу апаратів КЗ-35 і КЗ-55, засвідчили, що за однакової твердості ($HV5 = 28 \pm 2$ ГПа), зразки з апарату КЗ-35 мали вищу тріщиностійкість $K_{Ic} = 10,2 \pm 0,3$ порівняно з $K_{Ic} = 9,6 \pm 0,3$ МПа·м^{1/2}, а також набагато менший питомий електроопір $R = 1,5 \pm 0,4 \cdot 10^4$ Ом·м порівняно з $R = 4,4 \pm 0,6 \cdot 10^4$ Ом·м [4]. Нижчі значення електроопору непрямо свідчили про те, що електропровідний AlB₂ переважає неелектропровідний AlN саме за складом зразків, отриманих в апараті КЗ-35. Функціональні випробування різальних пластин [4] виявили, що зразки із вмістом дибориду алюмінію мають найвищий період стійкості.

З іншого боку, використання сталюого апарату КЗ-55 є економічно доцільним в порівнянні з твердосплавним КЗ-35, де до того ж і реакційний об'єм менший. Тому пошуки і розробки нових композитів мають проходити апробацію в АВТ обох типів.

Реакційна взаємодія в системі cBN–Al ґрунтовно вивчена в експериментах з шихтою для кибориту-1 і кибориту-2, вміст алюмінію в яких становив 2 і 10 % відповідно, та з шихтою cBN–Al–TiC для кибориту-3, що містила 8 % Al. Між тим, наші дослідження по вивченню фізико-механічних властивостей¹ зразків з шихти із вмістом 10, 20 і 30 % Al показали, що є перспектива оптимізації твердості та тріщиностійкості композиту при вмісті в шихті близько 20 % Al. Одне із завдань даної роботи полягало у визначенні зміни напрямку реакційної взаємодії в системі cBN–Al при зростанні вмісту алюмінію у вихідній шихті з 10 до 20 %.

Останнім часом наші дослідження спрямовані на отримання композитів cBN, зміцнених тугоплавкими боридами. Результати дослідження композитів з шихти cBN–TiB₂–10 % Al та випробування виготовлених з них різальних пластин порівнянно з різальними пластинами інших композитів cBN засвідчило, що заміною в шихті 5-10 % cBN диборидом титану дося-

гається отримання структури з високою міцністю міжфазних границь і підвищеною стійкістю до зносу при роботі в різальному інструменті. Такі властивості забезпечує гомогенна за складом дрібнозерниста зв'язка (AlN і $Ti_xAl_{1-x}B_2$) [5]. При вмісті в шихті 10 % Al і 5 % TiB_2 у складі подвійного дибориду переважає Ti ($x \approx 0,7$). Можливо тому тріщиностійкість такого матеріалу поступається тріщиностійкості кибориту-2, що містить диборид алюмінію. Згідно з балансом маси в реакції між компонентами шихти $cBN-TiB_2-Al$ при зростанні вмісту алюмінію в шихті та стабільного вмісту TiB_2 можна прогнозувати зміну складу твердого розчину TiB_2-AlB_2 в бік еквімолярного ($x \approx 0,5$). Такий склад дибориду спостерігали в кибориті-3, а за тріщиностійкістю (≈ 8 МПа·м^{1/2}) останній наближався до кибориту-2. Разом з тим, згідно з балансом маси при збільшенні вмісту алюмінію в зазначеній шихті збільшуватиметься вміст нітриду алюмінію в композиті, і неможливо прогнозувати, як змінюватиметься склад твердого розчину на основі кристалічної ґратки AlN .

У зв'язку з тим, що при спіканні шихти $cBN-Al-TiB_2$ у реакції беруть участь усі компоненти, некоректно просто перенести на таку шихту закономірності, що визначатимуться для шихти $cBN-Al$. З огляду на це, друге завдання роботи полягало в дослідженні особливостей реакційної взаємодії в системі $cBN-Al-TiB_2$ при збільшенні вмісту алюмінію у вихідній шихті.

Дослідження обмежується визначенням фазового складу і періодів кристалічної ґратки основних фаз у композитах двох систем, еволюції цих характеристик при зростанні вмісту алюмінію в шихті та можливого впливу на них типу АВТ, в якому відбувається спікання. Отже, мета цієї роботи – визначити способи спрямованого формування фазового складу та кристалічної структури фаз з метою подальшої оптимізації складу і структури композитів за їх фізико-механічними та функціональними характеристиками.

Методика роботи

Для приготування шихти використовували порошки cBN (суміш зернистостей КМ 60/40 і КМ 3/2, співвідношення за масою 1:1), алюмінію (98 % Al) з частинками менше 80 мкм, дибориду титану TiB_2 (х.ч.), середній розмір частинок якого після попереднього розмелювання становив $d_{med} = 2,2$ мкм, тобто за дисперсністю TiB_2 був близький до КМ 3/2. Вміст TiB_2 у шихті становив 5 %. Вміст алюмінію в шихті обох типів варіювали: 10, 12, 15, 18 і 20 %.

Спікали дослідні зразки композитів в АВТ типу «ковадло з заглибленням» КЗ-35 і КЗ-55 за режимом двостадійного реакційного спікання. Попереднє просочення під тиском для диспергування розплаву алюмінію в шихті виконували при $p = 2,5$ ГПа, $T = 1300$ К. Завершальне спікання – при $p = 4,2$ ГПа, $T = 1750$ К.

Граденти температур теплових полів, що створюються в апаратах КЗ-35 і КЗ-55 становлять відповідно 8 та 3 К/мм за радіусом і 10 та 3,5 К/мм – за висотою. Найтиповіші розміри різальних пластин, які отримують в таких АВТ, після спікання і механічної обробки становлять відповідно 10 і 19 мм за діаметром, та 3,2 і 8 мм за висотою. Після спікання зразки піддавали механічній обробці із застосуванням алмазного інструменту для очищення поверхні від графіту і її підготовки згідно з вимогами подальшого дослідження.

Рентгеноструктурне дослідження зразків виконували з використанням автоматизованої системи, до складу якої входять дифрактометр ДРОН-3 (мідне фільтроване випромінювання) і комплекс програм [6]. Дифрактограми від поверхні пластин записували в дискретному режимі: крок сканування – $0,05^\circ$; експозиція в кожній точці – 4 с; кутовий інтервал $2\theta = (24-140)^\circ$.

У комплексі програм: первинна обробка дифракційних даних (положення центрів ваги $K\alpha_1$ піків та їх інтегральні інтенсивності) виконується за методом повнопрофільного аналізу, уточнення періодів кристалічних ґраток кожної з ідентифікованих фазових складових – методом найменших квадратів. Для уточнення параметрів кристалічної структури нітриду алюмінію на основі аналізу інтенсивності дифракційних відбиттів моделювали можливі варіанти розміщення бору за правильними системами точок просторової групи $R\bar{6}_3mc$. Найкращу

відповідність між експериментальними і розрахунковими значеннями інтенсивностей відбиттів на дифрактограмі AlN отримали для моделі, що пропонує для структури AlN типу ZnS-вюрцит заповнену атомами підґратку азоту, близько 10 % вакансій у підґратці алюмінію, і часткове занурення атомів бору в міжвузля. За коефіцієнтами заповнення таких позицій визначали склад твердого розчину – вміст бору в атомних відсотках.

Фазовий напівкількісний аналіз за комплексом програм [6] дає вміст кожної фази в окремому зразку за інтенсивністю відбиття її найсильнішої лінії на дифрактограмі від цього зразку, нормованою на інтенсивність відбиття 111 cBN, що дорівнює 100. Тобто, в кожному окремому зразку вміст різних фаз у таких умовних відсотках не відповідає їх вмісту за об'ємом або за масою. Проте порівняння таких відсотків певної окремої фази в різних зразках є коректним.

Математична обробка результатів багатофакторного експерименту. Фазовий склад зразків і параметри кристалічної структури фаз у композитах аналізували за трьома факторами впливу – типом АВТ, типом шихти і вмістом алюмінію в шихті. При загальній кількості зразків ($N = 31$) і відповідно меншій їх кількості в окремих групах визначали середні значення зазначених параметрів і довірчі інтервали для довірчої ймовірності 0,68.

Результати

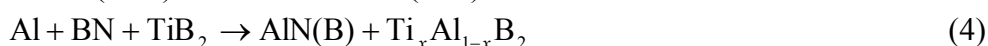
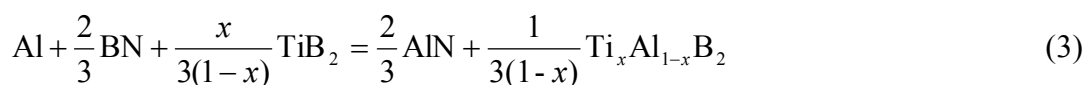
Особливості реакційної взаємодії при спіканні в апаратах КЗ-35 і КЗ-55. Середні значення (за всіма вмістами алюмінію в шихті) вмісту фаз в умовних відсотках (за інтенсивністю відбиття), а також середні значення об'єму кристалічної ґратки AlN наведені в табл.1. Дані наведені окремо для кожного типу шихти, а також після загальної статистичної обробки результатів за збільшеною вибіркою.

Таблиця 1. Фазовий склад композитів кубічного нітриду бору і об'єм кристалічної ґратки AlN залежно від типу АВТ.

N*	АВТ	Вміст фаз, %, за інтенсивністю відбиттів						$V_{\text{AlN}}, \text{нм}^3$
		cBN	AlN	AlB ₂	TiB ₂	AlB ₂ /AlN	Al	
3 шихти cBN–Al								
7	КЗ-35	73	14 (1)	10 (2)	–	0,7 (2)	3 (1)	0,04176 (3)
9	КЗ-55	75	15 (2)	7 (1)	–	0,5 (1)	3 (1)	0,04181 (4)
3 шихти cBN–Al–TiB ₂								
7	КЗ-35	68	11 (1)	12 (3)	5 (2)	1,1 (7)	4 (1)	0,04175 (3)
8	КЗ-55	71	14 (1)	1 (1)	12 (1)	0,08(6)	2,1 (7)	0,04181 (5)
3 шихти обох типів								
14	КЗ-35	–	12,2±0,8	11±2	–	0,9±0,2	3,7±0,9	0,04176 (2)
17	КЗ-55	–	14,5±1	4±1	–	0,3±0,1	2,8±0,6	0,04181 (3)

*Тут і далі в таблицях N – кількість зразків для статистичної обробки.

Згідно з результатами наших попередніх досліджень реакційної взаємодії в шихті з 10 % Al [2; 3; 7], та даними табл. 1 основні реакції, що відбулися при реакційному спіканні, такі:



Альтернативною реакцій (1) і (2) можуть бути реакції (1а) і (2а), коли бор входить до складу твердого розчину на основі кристалічної ґратки AlN.

Дані табл. 1 показують, що реакційне спікання шихти cBN–Al в АВТ двох типів відрізняється переважанням більшою чи меншою мірою однієї з реакцій: (1 або 1а). КЗ-35 переважає реакція (1) з утворенням дибориду алюмінію. В апараті КЗ-55 разом з диборидом алюмінію утворюється твердий розчин бору на основі кристалічної ґратки AlN, про що свідчать значимо більший об'єм ґратки і менше співвідношення фаз AlB₂/AlN.

Така загальна закономірність поширюється на шихту з добавкою 5% TiB₂; більшість зразків з апарату КЗ-55 не містить диборид алюмінію, тому середнє значення дуже мале. Водночас, у зразках з шихти cBN–Al–TiB₂ значимо більший вміст фази, ідентифікованої як TiB₂. Пояснити це можна тим, що тут превалює реакція (2) або (2а), і фаза, ідентифікована як TiB₂, насправді являє собою твердий розчин типу Ti_xAl_{1-x}B₂.

Для підтвердження такого складу боридних фаз, проаналізуємо періоди їх кристалічних ґраток (табл. 2).

Аналіз результатів статистичної обробки даних у різних групах зразків показав, що на періоди і об'єм кристалічної ґратки AlB₂ ні тип АВТ, ні тип шихти (з добавкою TiB₂ або без неї) значимо не впливали

Що до кристалічної ґратки фази TiB₂, порівняємо її періоди і об'єм з даними, наведеними в [7], де за таких самих термодинамічних параметрів ($p = 4,2$ ГПа і $T = 1750$ К), у тих же АВТ (КЗ-35 і КЗ-55) виконували реакційне спікання шихти cBN–Al–TiC, і методами рентгеноструктурного аналізу було показано, що у складі зв'язуючої кераміки окрім AlN утворюється твердий розчин Ti_xAl_{1-x}B₂, в якому атоми титану та алюмінію формують каркас, близький до еквімолярного складу, а атоми бору статистично розміщуються в графітоподібних сітках. Об'єм кристалічної ґратки такого твердого розчину був більшим від об'єму кожного дибориду – AlB₂ (0,02554 нм³) та TiB₂ (0,02567 нм³), не залежав від типу АВТ і мав значення, близько 0,02574 нм³.

Таблиця 2. Середні значення періодів і об'єму кристалічної ґратки ідентифікованих в композитах диборидів алюмінію і титану

Шихта	АВТ	N	Фаза	a, нм	c, нм	V, нм ³	c/a
cBN–Al	КЗ-35	7	AlB ₂	0,3007 (1)	0,3263 (1)	0,02555(2)	1,085
	КЗ-55	9		0,3007(1)	0,3259 (2)	0,02553(3)	1,083
cBN–Al–TiB ₂	КЗ-35	7	TiB ₂	0,3008 (2)	0,3259 (3)	0,02554(4)	1,083
	КЗ-35	7		0,30304(7)	0,32304(10)	0,02569(2)	1,066
	КЗ-55	8		0,30310(5)	0,32320(10)	0,02571(1)	1,066
cBN–Al–TiC [7]	–	1	TiB ₂	0,3029	0,3231	0,02567	1,066
	–	9	Ti _x Al _{1-x} B ₂	0,3032	0,3234	0,02575	1,067

Дані табл. 2 показують, що фази, ідентифіковані тут як TiB₂, насправді являють собою твердий розчин типу Ti_xAl_{1-x}B₂, і ті, що отримані в апараті КЗ-55, ближчі до еквімолярного складу, бо мають більший об'єм ґратки. Це корелює з майже відсутністю дибориду алюмінію при спіканні в апараті КЗ-55, тобто тут реакція (2) або (2а) значимо превалює над реакцією (1) або (1а). В апараті КЗ-35, навпаки, створюються умови для кристалізації фази – AlB₂ і твердого розчину Ti_xAl_{1-x}B₂, останній тут відхиляється від еквімолярного в бік TiB₂ і тому має менший об'єм ґратки.

Вміст залишкового алюмінію в композитах з шихти cBN–Al–TiB₂ вдвічі менший після спікання в апараті КЗ-55 (див. табл. 1). Дифрактограми від еталонів сумішей cBN–2 % Al (шихти кибориту-1) отримані в [7]. Інтенсивність відбиття 111 Al від таких зразків (кількістю 9) становила в середньому 10 %. Тому можна вважати, що наведені в табл. 1 2–4 % Al, відповідають 0,4–0,8 % Al за масою.

Період кристалічної ґратки залишкового алюмінію в композитах значимо зростав після їх спікання в апараті КЗ-55, а після спікання в КЗ-35 значимої різниці з вихідним порош-

ком не спостерігали. Закономірність поширюється на шихту з добавкою TiB_2 і без неї (табл. 3).

З аналізу результатів статистичної обробки даних, коли зразки з різним вмістом алюмінію поєднували в одну вибірку, дозволяє зробити загальний висновок. Відмінність фазового складу зразків, отриманих в АВТ двох типів, полягає в тому, що при спіканні шихти $cBN-Al$ в апараті КЗ-35 превалює реакція (1) з утворенням нітриду алюмінію і дибориду алюмінію (нагадаємо, що фазу AlB_2 стабілізує високий тиск); в апараті КЗ-55 превалює реакція (1а) з утворенням твердого розчину бору на основі кристалічної ґратки AlN . Це є свідченням меншого тиску в АВТ типу КЗ-55, бо зменшення тиску взагалі розширює область існування твердого розчину занурення. Тому й залишковий алюміній у композитах з КЗ-55 являє собою твердий розчин бору на основі кристалічної ґратки Al , що зумовлює зростання періоду ґратки.

Таблиця 3. Середні значення періоду кристалічної ґратки Al у вихідному порошку і композитах після спікання.

N	Шихта	Тип АВТ	a_{Al} , нм
7	cBN–Al	КЗ-35	0,40479 (4)
9		КЗ-55	0,40492 (6)
7	cBN–Al– TiB_2	КЗ-35	0,40472 (6)
8		КЗ-55	0,40491 (8)
10	Вихідна шихта		0,40478 (1)

Такі закономірності поширюються також на спікання шихти $cBN-Al-TiB_2$ з однією особливістю – тут взагалі превалює реакція (2), або (2а). Проте в апараті КЗ-35, де тиск вищий, реакція (2) відбувається разом з реакцією (1), тобто окрім AlN з розплаву кристалізуються два бориди – AlB_2 і збагачена титаном фаза $Ti_xAl_{1-x}B_2$. Умовно кажучи, тут відбувається «розшарування твердого розчину диборидів». В апараті КЗ-55 відбувається реакція (2а), її продукти – твердий розчин $Ti_xAl_{1-x}B_2$ ближчий до еквімолярного складу, і твердий розчин бору на основі кристалічної ґратки нітриду алюмінію.

Отже, на наш погляд, зазначені відмінності реакційного спікання в АВТ КЗ-35 і КЗ-55, пояснюються тим, що тиск в апараті КЗ-35 перевищує деяке граничне значення, внаслідок чого змінюється термодинамічна активність бору і/або інших елементів у розплаві алюмінію. Це підтверджують і результати дослідження, наведені в [8], де після підйому тиску при кімнатній температурі до 4,2 ГПа (за датчиком $PbSe$) і наступним нагріванням, що як відомо, зумовлює зниження тиску в АВТ, при виході на задану температуру тиск в апараті КЗ-55 був дещо нижчим, ніж в апараті КЗ-35, що приводило до різкої зміни умов синтезу і виходу двох різних марок алмазу.

Залишковий алюміній у композитах, отриманих в АВТ КЗ-55 з двох типів шихти (див. табл. 3), мав однаковий підвищений період ґратки, що мало б свідчити про однаковий вміст бору в твердому розчині на основі кристалічної ґратки Al . Те ж саме стосується твердого розчину бору на основі кристалічної ґратки AlN (див. табл. 1). Зазначимо, що такі результати отримані на основі загальної статистики за всіма вмістами алюмінію.

Особливості реакційної взаємодії при спіканні шихти з різним вмістом алюмінію. Вплив вмісту алюмінію в шихті на фазовий склад і об'єм кристалічної ґратки AlN та залишкового Al показано в табл. 4–6. Зауважимо що в табл. 4 з метою збільшення об'єму вибірки для розрахунку середніх значень фазового складу ми об'єднували результати, отримані в обох АВТ. Це зумовило розширення довірчих інтервалів. У такому разі ми аналізували тенденції в тих, чи інших залежностях фазового складу від вмісту алюмінію в шихті. При аналізі періоду, чи об'єму твердих розчинів, коли певні ефекти виявлялися тільки у зразках з КЗ-55, ми обмежувалися результатами експериментів у зазначеному АВТ.

Таблиця 4. Фазовий склад зразків залежно від вмісту алюмінію у вихідній шихті.

N	Шихта	Вміст фаз, % за інтенсивністю відбиття				
		AlN	AlB ₂	AlB ₂ /AlN	Ti _x Al _{1-x} B ₂	Al
3	cBN–10 % Al	15 (4)	2,3 (9)	0,15 (10)	–	1(1)
4	cBN–12 % Al	12,8 (7)	7 (2)	0,6 (5)	–	0,8(6)
4	cBN–15 % Al	15 (2)	9 (2)	0,6 (2)	–	3,0(7)
3	cBN–18 % Al	17 (5)	12 (3)	0,7 (4)	–	6,3(9)
2	cBN–20 % Al	15 (3)	14(2)	0,9 (3)	–	8(0)
3	cBN–10 % Al–5 % TiB ₂	9 (1)	3 (3)	0,3 (4)	11,0 (8)	0,7(9)
3	cBN–12 % Al–5 % TiB ₂	11 (2)	4 (5)	0,4 (5)	11 (1)	1,0(8)
5	cBN–15 % Al–5 % TiB ₂	12 (1)	9 (5)	0,8 (5)	7 (3)	3,2(4)
2	cBN–18 % Al–5 % TiB ₂	15 (2)	9 (5)	0,6 (4)	8 (5)	5(2)
2	cBN–20 % Al–5 % TiB ₂	15 (3)	5 (1)	0,3 (1)	10 (5)	7(2)

Загальна закономірність зміни фазового складу зразків при зростанні вмісту алюмінію в шихті, яка виходить з балансу маси в реакціях, це зростання вмісту продуктів реакційної взаємодії. Залежно від того, як змінюється кінетика реакцій і які з них набувають переваги, змінюються вміст і кристалографічні характеристики певних фаз.

Таблиця 5. Вміст бору у твердому розчині на основі кристалічної ґратки AlN та її об'єм (зразки отримані в КЗ-55).

Шихта	cBN–Al		cBN–Al–5 % TiB ₂	
	Al, %	Бор, % ат.	V_{AlN} , нм ³	Бор, % ат.
10	26	0,04193 (2)	18	0,04195 (8)
12	Не визначали	0,04191 (2)	Не визначали	0,04185 (5)
15		0,04179 (2)		0,04175 (4)
18		0,04169 (2)		0,04165 (0)
20	13	0,04165 (0)		0,04171 (0)

Таблиця 6. Період ґратки Al у композитах, отриманих в КЗ-55.

Al, % в шихті	10	12	15	18	20
cBN–Al	0,40486	0,40492	0,40505	0,40492	0,40483
cBN–Al–5 % TiB ₂	0,40490	0,40514	0,40503	0,40488	0,40490

У зразках з шихти cBN–Al (див. табл. 4) вміст AlB₂ значимо зростає вже при вмісті 12 % Al в шихті, а далі таке зростання уповільнювалося. Кристалізація AlB₂ зменшувала концентрацію бору в розплаві алюмінію, відповідно фаза AlN, що кристалізувалася з такого розплаву мала менший об'єм ґратки (див. табл. 5). Максимальний об'єм при вмісті 10 % Al в шихті відповідав вмісту бору 26 ат.%, а уточнений склад твердого розчину – формулі Al_{0,9}NB_{0,67}.

При вмісті 10–12% Al в шихті у зразках спостерігався мінімальний вміст залишкового Al, далі він зростає, і при 18–20 % Al у шихті залишковий вміст становив 6–8 % за інтенсивністю відбиття або з перерахунком у відсотки за масою понад 1 %.

Період ґратки залишкового алюмінію був максимальний при вмісті 15 % Al у шихті (див. табл. 6). Це свідчить про досягнення максимальної поверхні контакту cBN з Al. При подальшому збільшенні вмісту Al у шихті поверхня контакту залишалася стабільною, а утворення продуктів реакцій на границі cBN/Al гальмувало дифузію бору в розплав. У результаті зростала кількість залишкового алюмінію, а його період ґратки знижувався.

У зразках з шихти cBN–Al–5% TiB₂ при її спіканні в АВТ КЗ-35 зі збільшенням вмісту алюмінію в шихті спостерігали ті ж самі тенденції зміни фазового складу зразків, що й у ши-

хті сBN–Al, тільки вміст AlB₂ зростав повільніше, а AlN – інтенсивніше (див. табл. 4). При її спіканні в апараті КЗ-55 і вмісті 10–15 % Al диборид алюмінію у зразках взагалі не ідентифікувався. Об’єм гратки AlN мало відрізнявся від такого в зразках з шихти сBN–Al (див. табл. 5). Максимальне значення 0,04195 нм³ (у зразку з шихти з 10 % Al) відповідало вмісту бору в нітриді алюмінію 18 ат.%, а твердий розчин – формулі Al_{0,9}NB_{0,42}.

Слід зазначити, що пряма кореляція між вмістом бору і періодом гратки AlN була встановлена для шихти сBN–Al [3]. У фазі AlN, отриманій у шихті з додавкою TiB₂, ідентифікувалося менше бору при дещо більшому періоді гратки. Це протиріччя виникло тому, що модель, за якою розраховували склад сполуки в шихті сBN–Al, була перенесена на шихту з додавкою TiB₂. При цьому нехтували присутністю титану в розплаві алюмінію.

Кількість залишкового алюмінію і період його гратки були практично однаковими у зразках з обох типів шихти. Наведені в табл. 6 значення періоду гратки були визначені в окремих зразках і свідчать, що максимальної поверхні контакту розплаву алюмінію з шихтою тут досягали при вмісті 12–15 % Al в шихті. Тобто, присутність в шихті 5 % TiB₂ не змінювала вмісту бору в твердому розчині на основі кристалічної гратки алюмінію.

Присутність залишкового алюмінію є загальною особливістю кінетики реакцій у системі сBN–Al. При контакті між рідкою і конденсованою фазами бор і азот розчиняються в розплаві й одночасно відбувається кристалізація AlN з частковим захопленням бору, а кристалізація боридів починається тільки після досягнення певної концентрації бору в розплаві та певних термодинамічних умов. AlN кристалізується в контакті розплаву з нітридом бору, що зменшує поверхню контакту і при повній його відсутності унеможливорює подальшу взаємодію. Для запобігання цьому, необхідно забезпечити оптимальне співвідношення між загальним об’ємом алюмінію в шихті та площею контактної поверхні між компонентами реакцій. В наших експериментах для конкретного гранулометричного складу шихти (з додавкою TiB₂, чи без неї) таке оптимальне співвідношення досягалося при вмісті 12–15 % Al в шихті, що мінімізувало вміст залишкового алюмінію.

Вміст алюмінію в шихті впливав на склад твердого розчину диборидів, про що непрямо свідчать зміни об’єму його кристалічної гратки (табл. 7).

Максимальний об’єм кристалічної гратки фази Ti_xAl_{1-x}B₂ (0,02577 нм³) отримали при спіканні в КЗ-55 шихти сBN–15 % Al–5 % TiB₂. Відповідно до кореляції, встановленої в [7], при такому об’ємі можна прогнозувати еквімолярний склад твердого розчину диборидів. Результати показують, що найбільша ймовірність отримання твердого розчину боридів еквімолярного складу досягалася при максимальному співвідношенні між поверхнею контакту шихти з розплавом алюмінію і об’ємом розплаву. За таких умов AlB₂ та TiB₂ окремо не ідентифікували, вміст залишкового Al був мінімальний (0–0,6 % за масою), а його період гратки приймав максимальні значення (0,503–0,514 нм). Навпаки, період гратки AlN досягав максимальних значень при дефіциті алюмінію – 10 % в шихті, і таку закономірність спостерігали в шихті обох типів.

Таблиця 7. Вміст фази Ti_xAl_{1-x}B₂ у композитах та об’єм її кристалічної гратки залежно від вмісту в шихті алюмінію

АВТ	КЗ-35		КЗ-55	
	Al, %	I _{TiAlB₂} , %	V, нм ³	I _{TiAlB₂} , %
10	12	0,02568 (1)	11	0,02570 (1)
12	9	0,02575 (3)	12	0,02572 (1)
15	3	0,02571 (1)	13	0,02577 (2)
18	2	0,02572 (1)	14	0,02569 (1)
20	5	0,02563 (3)	16	0,02569 (1)

Основні висновки по впливу вмісту алюмінію в шихті на фазовий склад композитів, у тому числі на утворення твердих розчинів, практично співпадають для обох типів шихти. Є

підстави вважати, що причина цього не стільки в невеликому вмісті в шихті добавки TiB_2 , скільки в досить близькому гранулометричному складі шихти $cBN-Al$ і $cBN-Al-TiB_2$.

Нагадаємо, що за дисперсністю порошок TiB_2 був близьким до КМ 3/2, а останній у суміші з КМ 60/40 становив 0,5 за масою. Тобто, питома поверхня вихідного cBN була близькою до питомої поверхні TiB_2 .

Загальний характер залежності між питомою поверхнею вихідного порошку cBN і об'ємом кристалічної ґратки фази, що являє собою твердий розчин бору на базі кристалічної ґратки AlN , показана на рис. 1.

Контактна поверхня між cBN і Al , яка формується на стадії просочення під тиском, коли відбувається диспергування розплаву алюмінію в шихті та руйнується оксидний шар на поверхні крапель алюмінію, знаходиться в прямій кореляції з питомою поверхнею порошку cBN до того моменту, коли розмір пор зменшується до нанодіапазону і стає співрозмірним з товщиною оксидного шару, тобто алюміній під зовнішнім тиском не йде в пори. З цього моменту контактна поверхня між cBN і Al знаходиться в оберненій кореляції з питомою поверхнею вихідного порошку. Така залежність отримана за аналізом дифрактограм від зразків після спікання шихти $cBN-10\% Al$ здебільшого в АВТ різного типу.

В зв'язку з цим ми підкреслюємо, що визначені тут границі оптимального вмісту алюмінію в шихті 12–15 %, коли досягається найбільше співвідношення між контактною поверхнею і об'ємом рідкого алюмінію в шихті, в подальшому можуть бути оптимізовані за гранулометричним складом шихти, типом і кількісним вмістом добавок тугоплавких сполук.

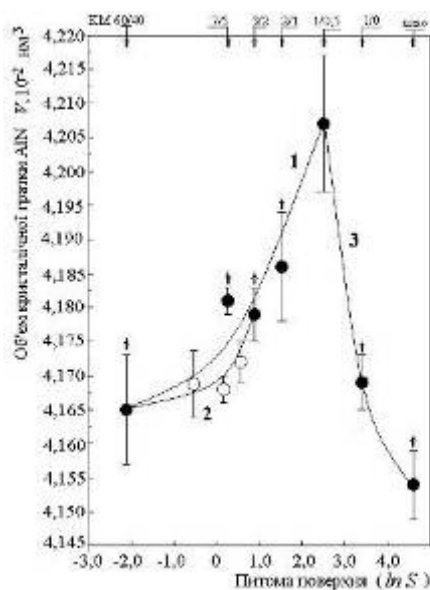


Рис. 1 Об'єм кристалічної ґратки AlN після реакційного спікання (4,2 ГПа, 1750 К) шихти $cBN+10\% Al$, залежно від питомої поверхні вихідних порошоків cBN .

1 – мікропорошки; 2 – суміші КМ 60/40 та КМ 3/2; 3 – субмікронні порошки з різним вмістом нанододатків

Висновки

1. У процесі реакційного спікання кубічного нітриду бору з алюмінієм (з добавкою дибориду титану в шихті та без добавки) при 4,2 ГПа, 1750 К в АВТ двох типів – твердосплавному КЗ-35 і сталюму КЗ-55, основна відмінність реакційної взаємодії, пов'язаної з типом АВТ, полягала в тому, що в КЗ-35 мали перевагу реакції з утворенням нітриду алюмінію, дибориду алюмінію, або титану і алюмінію, які стабілізує високий тиск, а в КЗ-55 – утворення твердих розчинів: бору на основі кристалічної ґратки AlN -вюрцит і титану/алюмінію на основі кристалічної ґратки структурного типу AlB_2 .

2. До особливостей реакційної взаємодії при спіканні шихти обох типів зі збільшенням вмісту алюмінію в шихті належать загальне збільшення вмісту продуктів реакцій і вплив на кінетику спікання, що приводило до зростання вмісту залишкового алюмінію. При цьому зазначений вище вплив типу АВТ на напрямок реакцій зберігався при всіх вмістах алюмінію.

3. У зразках з шихти сBN–Al при збільшенні в ній вмісту Al до 12 % значимо зростає вміст AlB_2 і був мінімальним вміст залишкового Al.

4. Максимальний період гратки залишкового алюмінію при 15 % Al в шихті, що відповідає максимальному насиченню бором твердого розчину на основі гратки Al, свідчить про досягнення максимальної поверхні контакту сBN з Al по відношенню до об'єму останнього.

5. У зразках з шихти сBN–Al–5 % TiB_2 при її спіканні в КЗ-55 і вмісті 10–15 % Al диборид алюмінію взагалі не ідентифікується, а максимальної поверхні контакту розплаву алюмінію з шихтою досягається при вмісті 12–15 % Al у шихті.

6. Період гратки AlN приймає близькі значення при спіканні шихти обох типів, при цьому вони максимальні при дефіциті алюмінію в шихті (10 %).

7. Кількість залишкового алюмінію і період його гратки практично однакові у зразках з обох типів шихти, тобто, присутність у шихті 5 % TiB_2 не змінює вміст бору у твердому розчині на основі кристалічної гратки алюмінію.

8. Твердий розчин боридів титану/алюмінію, що найбільш наближається до еквімолярного складу, отримується при спіканні в КЗ-35 і КЗ-55 шихти із вмістом 12 і 15 % Al відповідно. В зразках з КЗ-55 за таких умов AlB_2 та TiB_2 окремо не ідентифікується, а вміст залишкового Al мінімальний (0 – 0,8 % за масою).

9. Практичний збіг для шихти сBN–Al і сBN–Al– TiB_2 основних закономірностей впливу вмісту алюмінію на фазовий склад композитів, у тому числі на утворення твердих розчинів, пояснюється близькими гранулометричними складами обох типів шихти, що впливало на поверхню контакту вихідних компонентів з розплавом алюмінію.

Література

1. Поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бора / Н. В. Новиков, А. А. Шульженко, Н. П. Беженар и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2005. – С. 122–128.
2. Фазовый состав поликристаллов, полученных при реакционном спекании кубического нитрида бора с алюминием / Н. П. Беженар, С. А. Божко, Н. Н. Белявина и др. // Сверхтвердые материалы. – 2002. – №1. – С. 37–48.
3. Реакционное взаимодействие в системе сBN–Al при высоком давлении / Н. П. Беженар, С. М. Коновал, С. А. Божко и др. // Высокие давления 2008: Фундаментальные и прикладные аспекты: Тезисы 10-й междунар. конф., Судак, Крым, Украина, 16-20 сент. 2008 г. – Донецк: Изд-во ДонФТИ им. А. А. Галкина, 2008. – С. 149.
4. Фізико-механічні властивості композитів системи сBN–Al залежно від густини, фазового складу і структури / М. П. Беженар, М. Г. Лошак, О. О. Шульженко та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2008. – Вып. 11. – С.164 – 171.
5. Гарбуз Т. О., Беженар М. П., Божко С. А. Композит кубического нитрида бора, модифицированный диборидом титану // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2008. – Вып. 11. – С. 202–205.
6. Марків В.Я., Білявіна Н.М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. другої Міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали». Львів, 1997. – С. 260–261.

7. Дибориды титану/алюминию в композитах, отриманих реакційним спіканням при високому тиску в системі cBN–TiC–Al / Н. П. Беженар, С. А. Божко, Т. А. Гарбуз та ін. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №5. – С. 40–50.
8. Боримский А.И., Новиков Н.В. Аппараты высокого давления для синтеза и спекания сверхтвердых материалов // Сверхтвердые материалы: Моногр. в 6 т. Т.1. Синтез алмаза и подобных материалов. – Киев: Алкон 2003. – С. 29–95.

Надійшла 01.06.09

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

**А. А. Бочечка¹, Н. Ф. Гадзыра³, доктора технических наук, С. Н. Назарчук¹,
В. С. Гаврилова¹, Л. А. Романко¹, канд. техн. наук, Н. Н. Белявина², канд. физ.-мат. наук,
А. И. Черниенко²,**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

³Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, г. Киев

КОМПОЗИТ АЛМАЗ-КАРБИД ВОЛЬФРАМА НА ОСНОВЕ АЛМАЗНОГО ПОРОШКА АСМ 1/0

The high pressure – high temperature sintering of the diamond powders with addition of tungsten has been studied. The density and the hardness of the sintered composites have been measured and the X-ray phase analyses of the composites has been conducted. The composite material with high physical-mechanical properties has been obtained.

Введение

Создание композиционного материала на основе алмазных микропорошков с высокой твердостью и трещиностойкостью перспективно для его применения в качестве рабочего элемента инструмента как при чистовой обработке широкого класса материалов, так и при буровых работах. В этой связи повышение эффективности спекания алмазных порошков является актуальной задачей.

Одна из проблем при воздействии высокой температуры и высокого давления на порошки алмаза – графитизация алмазных частиц в процессе спекания. Графитизация препятствует прочной взаимосвязи алмазных частиц и формированию прочного и твердого поликристалла [1]. При этом следует заметить, что для алмазных порошков с уменьшением размера зерна графитизация происходит интенсивней в процессе спекания при одинаковых термодинамических параметрах. Так, для нанопорошка алмаза детонационного синтеза интенсивная графитизация начинается при температуре 1200 °С в основном через газовую фазу при взаимодействии алмаза с кислородом или кислородсодержащими соединениями [2].

В связи с изложенным перед спеканием алмазных порошков с размером зерна менее 1 мкм предпочтительно проводить их дегазацию с герметизацией рабочего объема аппарата высокого давления (АВД) [2]. Введение в рабочий объем добавки (как гетера кислорода) также препятствует графитизации композитов [3] и приводит к образованию сплошных границ путем реакционного спекания между алмазной матрицей и армирующей составляющей. Применение в качестве добавки карбид вольфрама повышает физико-механические характеристики композитов [4]. Проблема гомогенности структуры спеченных композитов, равно-