

УДК 621.762.5:661.657.5

**М. П. Беженар**, д-р техн. наук; **Т. О. Гарбуз**, канд. техн. наук; **С. М. Коновал**,  
**С. А. Божко**, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ*

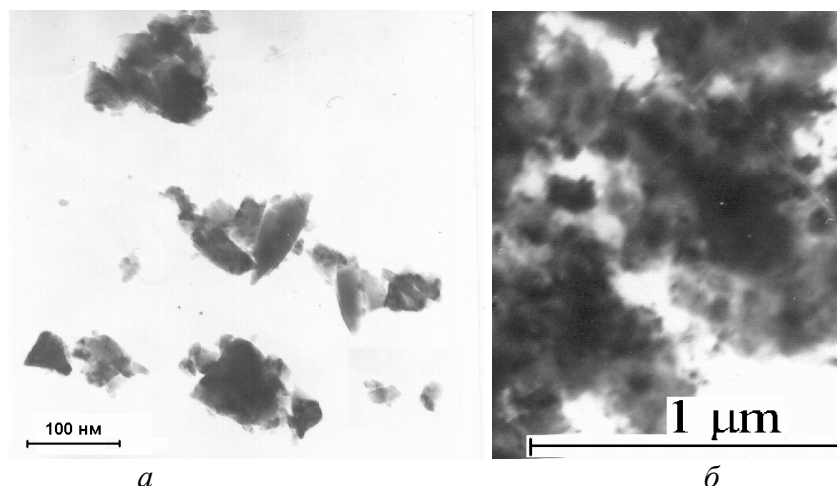
## **НАНОКОМПОЗИТИ, ОТРИМАНІ РЕАКЦІЙНИМ СПІКАННЯМ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ З АЛЮМІНІЄМ І ДИБОРИДОМ ТИТАНУ**

*It is analyses of problems and achievements of receipt of cubic boron nitride nanocomposites in systems cBN-Al and cBN-Al-TiB<sub>2</sub> at high pressure and temperature.*

### **Вступ**

Композиційні матеріали на основі кубічного нітриду бору інструментального призначення широко відомі завдяки різальним пластинами класу PCBN [1]. Основні тенденції створення PCBN для фінішних операцій пов'язані з використанням дисперсних порошоків cBN розміром 2–5 мкм при зниженні його концентрації в шихті та використанні в ній тугоплавких сполук титану (TiC, TiN). Приклади продукції відомих зарубіжних фірм свідчать про використання субмікронних порошоків cBN у складі шихти з TiN або з TiN і Al [2; 3]. Відомостей про використання у виробництві PCBN вихідних нанорозмірних порошоків кубічного нітриду бору і/або тугоплавких сполук немає. Виконані нами роботи показали: технологічні проблеми, що при цьому виникають, є наслідком особливих властивостей нанорозмірного порошку.

1. Висока когезійна активність нанопорошку зумовлює утворення окремих щільних агрегатів, що призводить до неоднорідності насипної густини, яку успадковують спечені полікристали (рис. 1). Таким полікристалам властиві невисокі усереднені значення густини ( $\rho/\rho_0 = 0,91$ ), а за твердістю ( $HKN = 18$  ГПа) вони значимо поступалися полікристалам з мікропорошків.



*Рис. 1. Зображення в електронному мікроскопі на просвіт вихідного нанопорошку cBN (а) і тонкого шару полікристалу, спеченого за тиску 7,7 ГПа та температури 2300 К (б)*

2. Особливі властивості термодинамічної системи нанопорошку cBN. Зсув на  $p, T$ -діаграмі нітриду бору межі термодинамічної стабільності hBN за температури 300 К та тиску  $5,2 \leq p \leq 11$  ГПа. Перетворення cBN→hBN в нанопорошку cBN коректно ідентифікували "in situ" за тиску 1,6 і 5,2 ГПа, а також в компактах після холодного пресування нанопорошку cBN в АВТ за тиску 2,5, 4,2 і 7,7 ГПа [4].

3. Одним із проявів особливих реологічних властивостей нанодисперсного порошку є гальмування ущільнення нанопорошку при холодному пресуванні.

4. Розмір пор у пресованому нанопорошку зумовлює капілярний тиск, близький за абсолютним значенням до зовнішнього тиску в АВТ. При реакційному спіканні композитів системи cBN–Al диспергування алюмінію в шихті досягається попереднім просоченням під тиском в АВТ при  $p = 2,5$  ГПа,  $T = 1300$  К, коли контактні кути змочування  $>140^\circ$  і капілярний тиск протистоїть зовнішньому високому тиску в АВТ. Внаслідок цього алюміній не утворював мезоструктуру певного порядку, що досягається в мікропорошках [5], а нерівномірно розміщувався між окремими групами агрегатів (рис. 2).

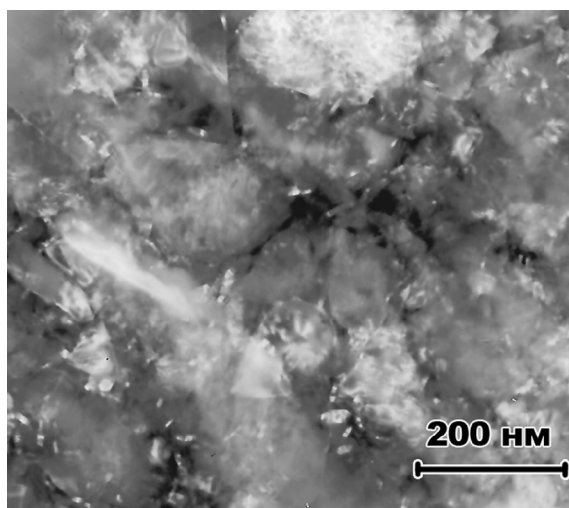


Рис. 2. Фрагмент мікроструктури полікристалів після просочення під тиском: алюміній між агрегатами наночастинок

Така структура сприяла утворенню значних градієнтів напружень у локальних об'ємах зразків після просочення, у зв'язку з чим підвищувалась інтенсивність фазового перетворення cBN→hBN. Наслідком недостатнього диспергування алюмінію в шихті було також підвищення загальної пористості з переважанням закритої і, зрештою, практична відсутність продуктів реакційної взаємодії cBN з Al за результатами фазового рентгенівського аналізу (табл. 1).

Таблиця 1. Фазовий склад і пористість полікристалів з шихти cBN–10 % Al після просочення під тиском 2,5 ГПа за температури 1300 К субмікронного та нанопорошку cBN.

Вихідний cBN	Фазовий склад, мас.%				Пористість, %		
	cBN	hBN	Al	AlN	загальна	закрита	відкрита
Субмікро	86	3	8	3	10,7	1,8	8,9
Нано	79	11	10	–	14,5	12	2,5

З огляду на викладене доходимо висновку, що основним джерелом проблем отримання полікристалів з нанопорошку cBN шляхом його реакційного спікання з просоченням під тиском алюмінієм є висока когезійна активність і як наслідок неоднорідність реологічних властивостей нанопорошку cBN.

**Реакційне спікання з алюмінієм за високого тиску порошку cBN, що містить 15 % фракцій нанодіапазону.** Вирішення проблеми полягає у використанні для реакційного спікання шихти cBN–Al субмікронного порошку марки КМ 1/0, що містить 15 % нанодіапазону. Наночастинки не утворюють конгломератів, а розподіляються по поверхні більших, субмікронних (рис. 3).

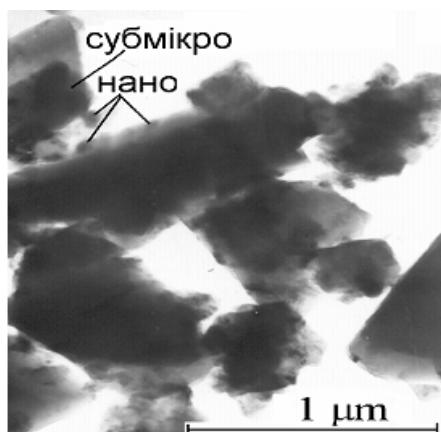


Рис. 3. Вихідний порошок cBN, що містить 15 % нанофракцій

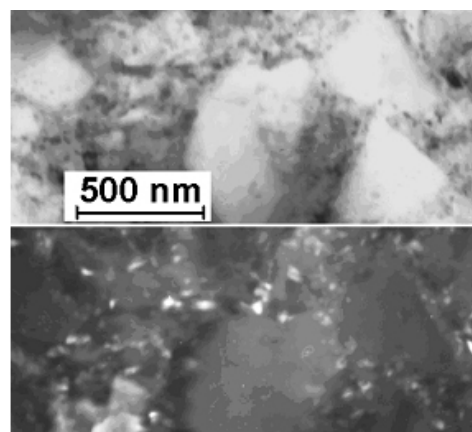


Рис. 4. Типова ділянка структури композиту після спікання порошку КМ 1/0 при  $p = 7,7$  ГПа,  $T = 1750$  К у світлому полі та темному у відбитті 1 0 0 AlN

Через термодинамічну нестабільність нанорозмірні частинки раніше, ніж великі, кожна незалежно взаємодіяли з розплавом алюмінію. Продукт їх взаємодії AlN, що кристалізувався з розплаву, успадкував розмір і морфологію наночастинок cBN. Замість неперервного каркасу cBN, який отримується при спіканні шихти з мікропорошком, у цьому випадку утворювалася високодисперсна структура, в якій окремі більші зерна cBN розміщувалися в оболонці кераміки AlN з нанорозмірним зерном (рис. 4).

В результаті досліджень встановили оптимальну область  $p, T$ -параметрів спікання (область 3 на рис. 5), та отримали PCBN із зернами cBN у субмікронному діапазоні та зернами AlN у нанодіапазоні.

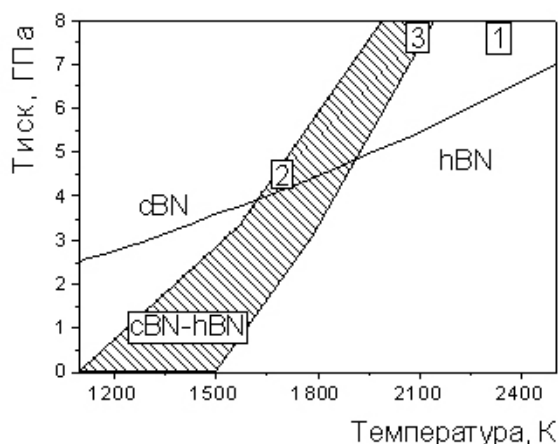


Рис. 5. Области  $p, T$ -параметрів завершальної стадії реакційного спікання композитів cBN на фазовій діаграмі нітриду бору: 1 – киборит-1; 2 – киборит-2; 3 – нанокompозит системи cBN–Al, отриманий з порошку cBN, що містить 15 % фракцій нанодіапазону

Нанорозмірні зерна AlN (15–30 нм в області 2 і 15–150 нм в області 3 на рис. 5) розміщені у прошарках дисперсних зерен cBN (100–200 нм), що знаходяться між більшими (0,3–0,8 мкм) (див. рис. 4). У зразку є лише міжфазні границі cBN–AlN і границі між нанозернами AlN, міцних контактів між зернами cBN практично не існує. Це призвело до зниження твердості (HKN) нанокompозиту від 34 до 27 ГПа, але при цьому підвищилась тріщиностійкість. Підвищена тріщиностійкість композитів cBN, отриманих реакційним спіканням з Al, є проявом синергетичного ефекту, наноструктура AlN лише підсилює цей ефект (табл. 2).

Таблица 2. Трещиностійкість монокристалів, полікристалів cBN, AlN і композитів, отриманих реакційним спіканням cBN з Al за високого тиску.

Матеріал	Структурний стан	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
cBN (100 %)	Монокристал	2–5 [6]
cBN (100 %)	Полікристал	5±0,5 [7]
cBN (100 %)	Монокристал <112> (111)	2,8 [8]
cBN (100 %)	Полікристал	6,4 [8]
AlN (100%)	Спечена кераміка	4,0–4,8 [9]
cBN –3 % AlN	Композит з матрицею cBN	8,4 [10]
cBN –3 % AlN	Субмікронні зерна cBN в оболонці нанокераміки AlN	10,5±0,6 [10]

Результати експериментів з реакційного спікання з алюмінієм порошку cBN з обмеженим вмістом нанофракцій показали принципову можливість зміни трещиностійкості композитів без зміни їх кількісного фазового складу шляхом формування наноструктурної зв'язки. Така ідея була реалізована при створенні композиту cBN, зміцненого диборидом титану.

**Композит системи cBN–TiB<sub>2</sub>–Al з наноструктурною зв'язкою.** Для отримання такого композиту використовували вихідні мікронні порошки cBN і TiB<sub>2</sub>, завдяки чому формувалася структура з неперервним каркасом cBN. Основу зв'язуючої кераміки складали продукти реакційної взаємодії – тверді розчини двох типів: заміщення на базі AlB<sub>2</sub> (Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub>) і втілення бору в міжвузля кристалічної ґратки нітриду алюмінію вюрцитного типу (Al<sub>x</sub>B<sub>y</sub>N<sub>z</sub>) [11].

Формувалась нанодисперсна структура продуктів реакційної взаємодії завдяки особливостям реакційного спікання шихти cBN–Al–TiB<sub>2</sub> на відміну від cBN–Al, зокрема повному розчиненню TiB<sub>2</sub> в алюмінії і синхронній кристалізації всіх продуктів реакції. На відміну від реакцій у системі cBN–Al, кожна з яких переважає в обмеженій області *p, T*-параметрів, реакція в системі cBN–TiB<sub>2</sub>–Al здійснюється в широкому інтервалі температур — 1750–2300 К (див. рис. 5).

Такий композит руйнувався транскристалітно через зерна cBN [12], а його трещиностійкість досягала максимального значення 6,5 МПа·м<sup>1/2</sup>. Розглянемо типові ділянки його наноструктурної зв'язки.

Фази Al<sub>x</sub>B<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (≤ 100 нм) (рис. 6) і Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> (5–200 нм), що на мікроелектронограмі ідентифіковані у спільному рефлексі 0 1 0 TiB<sub>2</sub> і 0 1 0 AlB<sub>2</sub> були основою зв'язки. Крім того, методом електронної мікроскопії з мікроелектронографією був ідентифікований боронітрид титану Ti<sub>68</sub>B<sub>10</sub>N<sub>22</sub>. Невелика загальна кількість у композиті не дала змогу ідентифікувати його за допомогою рентгеноструктурного аналізу, але ця фаза, можливо, відіграє певну роль у формуванні міцних міжфазних границь в композиті. На рис. 7 зв'язка на основі твердого розчину диборидів з частинками розміром 5–200 нм контактує з cBN через проміжний шар нанодисперсного (≤ 30 нм) боронітриду титану.

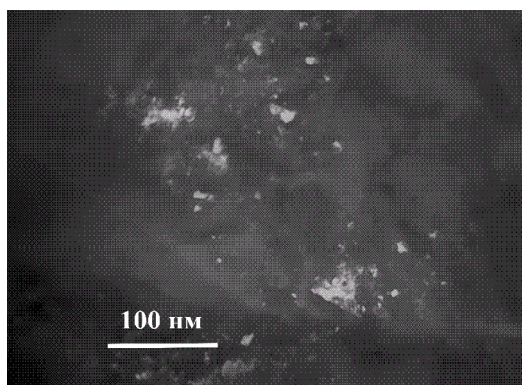


Рис. 6. Ділянка композиту з нанодисперсними виділеннями AlN (зображення в темному полі)

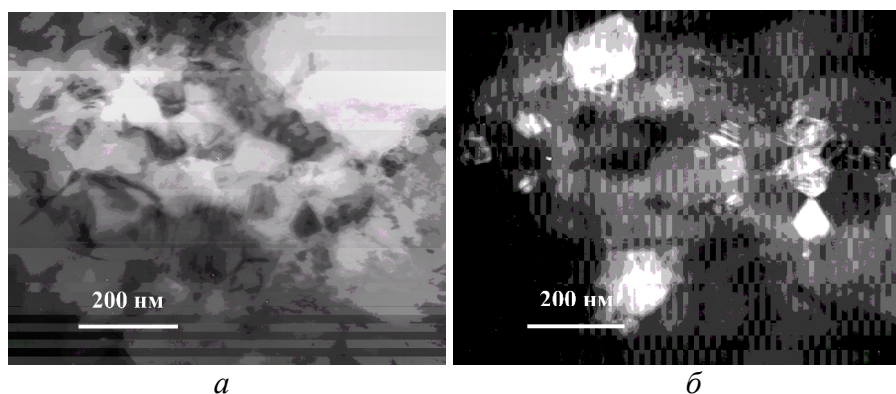


Рис. 7. Ділянка зв'язки на основі дибориду титану ( $Ti_{0,67}Al_{0,33}B_2$ ) із зернами розміром 5–200 нм контактує з cBN через шар проміжної нанодисперсної фази – боронітриду титану  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$  з зернами розміром  $\leq 30$  нм: а – світле поле, б – темне у спільному рефлексі ( $10I_{TiB_2} + 10I_{Ti_{68}B_{10}N_{22}}$ )

Значущим фактором зміцнення (підвищення твердості) композиту стало ініціювання процесу деформаційного зміцнення матриці cBN. Незважаючи на те, що з додаванням дибориду титану відповідно зменшується вміст cBN, вплив деформаційного зміцнення cBN є вирішальним при невеликому вмісті (5–10 %  $TiB_2$ ), зумовлюючи підвищення твердості композиту так, що максимальне значення  $HKN = 35$  ГПа було отримано при вмісті в шихті 10 %  $TiB_2$  [13].

Результати випробування різальних пластин з композитів на операціях, близьких до чистового точіння, показані на рис. 8.

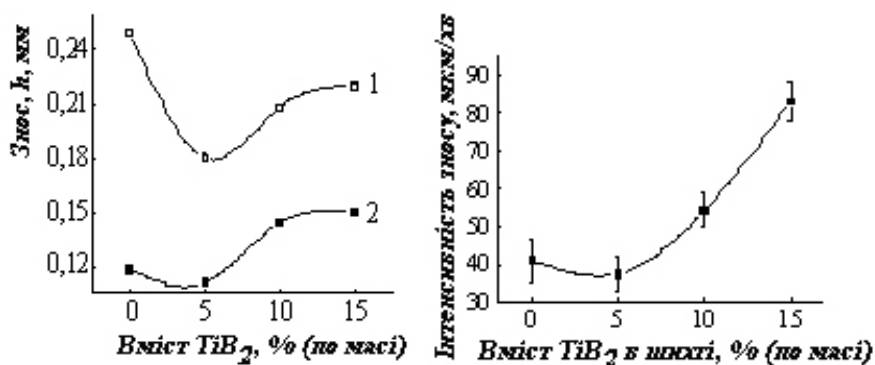


Рис. 8. Залежності зносу різців, виготовлених з композиту cBN–10 % Al– $TiB_2$ , від вмісту  $TiB_2$  у шихті: а – точіння сталі ХВГ (HRC60 протягом 30 хв (1) і 10 хв (2)); б – точіння сплаву BK15

Неузгодження екстремумів на залежностях твердості та зносу від вмісту  $TiB_2$  зумовлюється тим, що знос різця відбувається за участі різних механізмів, серед яких абразивний, адгезійний та трибохімічний. Такі фактори, як хімічний і фазовий склад, гомогенність розподілу фазових складових у структурі та її дисперсність в більшій, певною мірою впливають на всі механізми зносу. Для абразивного зносу є критерій Еванса

$$S = HV^{1/2} K_{Ic}^{3/4},$$

згідно з яким зносостійкість крихких матеріалів залежить від їх твердості та тріщиностійкості [14].

Наведені в табл. 3 результати показують, що зсув мінімуму зносу в бік меншої твердості (з 10 до 5 %  $TiB_2$ ) зумовлюються критерієм Еванса, але не пояснює зменшення зносу порівняно з киборитом-2. Це означає, що на операціях тонкого точіння абразивний знос не є визначальним механізмом.

Таблица 3. Склад і властивості PCBN фірми «Element Six» та композитів cBN, розроблених в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

Марка PCBN (шихта)	$HV$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$S$
DBA80	30,0	5,9	21
DBC50	27,5	3,7	14
DCN450	24,2	4,15	14
Киборит-2 (cBN – 10 % Al)	28	10,2	31
cBN – 10 % Al – 10 % TiB <sub>2</sub>	35	5,8	22
cBN – 10 % Al – 5 % TiB <sub>2</sub>	32	6,5	23

Композит з шихти cBN – 10 % Al – 5 % TiB<sub>2</sub> має зв'язку із розміром зерен її складових у нанодіапазоні, що відрізняє його від композиту без добавки TiB<sub>2</sub> (кибориту-2) та групи композитів з добавками 10% TiB<sub>2</sub> та більше, де у структурі зв'язки є локальні ділянки TiB<sub>2</sub> з зернами мікронних розмірів. Саме наноструктурна зв'язка композиту з шихти з 5 % TiB<sub>2</sub> визначає його максимальну зносостійкість при лезовій обробці на режимах, близьких до тонкого точіння.

За твердістю і тріщиностійкістю новий нанокompозит cBN з диборидом титану конкурентоздатний щодо відомої марки PCBN фірми «Element Six» – DBA80 (див. табл. 3).

### Висновки

1. Основним джерелом проблем отримання полікристалів з нанопорошку cBN шляхом його реакційного спікання з просоченням під тиском алюмінієм, є висока когезійна активність і як наслідок неоднорідність реологічних властивостей нанопорошку cBN. Вирішення цих проблем певною мірою полягає у використанні для реакційного спікання шихти cBN–Al субмікронного порошку марки KM 1/0, що містить 15 % нанофракцій.

2. Результати експериментів по реакційному спіканню з алюмінієм порошку cBN з обмеженим вмістом нанофракцій засвідчили принципову можливість зміни тріщиностійкості композитів без зміни їх кількісного фазового складу шляхом формування наноструктурної зв'язки. Така ідея була реалізована при створенні композиту cBN, зміцненого диборидом титану.

3. Композит з шихти cBN – 10 % Al – 5 % TiB<sub>2</sub> має зв'язку з розміром зерен її складових у нанодіапазоні, що визначає високу зносостійкість оснащеного ним лезового інструменту на операціях, близьких до тонкого точіння.

### Література

1. Application areas for PCBN materials/ J. Barry, G. Akdogan, P. Smyth et all // Industrial Diamond Rev. – v. 66, № 3. – 2006. – P. 46–53.
2. Spriggs G. E. Hard materials // Powder Metallurgy Data. Refractory, Hard and Intermetallic Materials. – Berlin: Springer-Verlag, 2002. – P. 28-220.
3. Sumiboron PCBN Blanks / <http://www.sumitomodiamond.com/boron.htm>.
4. Фазовое превращение cBN→hBN под высоким давлением при комнатной температуре в порошках кубического нитрида бора, содержащих фракции нанодиапазона/ Н. П. Беженар, С. А. Божко, А. А. Шульженко и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 197–203.
5. Моделювання пористої і зеренної структури при двох стадійному спіканні надтвердих PCBN систем cBN – Al та cBN – TiB<sub>2</sub> (TiN) – Al/ С. М. Коновал, Т.О. Гарбуз, М. П. Беженар та ін.// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 180–188.
6. Футергендлер С. И., Друй М. С.. Субструктура и механические свойства монокристаллов кубического нитрида бора при отжиге в вакууме // Сверхтв. матер. – 1983.– № 4, – С. 13–16.
7. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Mechanical Properties of Polycrystalline Translucent Cubic Boron Nitride as Characterized by the Vickers Indentation Method // J. Am. Ceram.

- Сoc. – 1996.– № 79,. – P. 547.
8. Dub S. N., Petrusha I. A. Mechanical properties of polycrystalline cBN obtained from pyrolytic gBN by direct transformation technique // High Pres. Res. – 2006.– V. 26. – N 2. – P. 71–76.
  9. Фесенко І. П., Сербенюк Т.Б., Часник В.І. т.і. Фізико-технічні властивості кераміки та композитів з керамічною матрицею на основі вюртцитного AlN / І. П.Фесенко, Т. Б.Сербенюк, В. І.Часник та ін. // Сверхтв. матер. – 2010. – №1.– С. 44–56.
  10. Фізико-механічні властивості та структура полікристалічних матеріалів, отриманих з порошків cBN різної дисперсності / 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.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 168–174.
  11. Фазовый состав и структура композитов cBN—TiB<sub>2</sub>—Al, полученных спеканием при высоком давлении / Н. П. Беженар, С. А. Божко, Т. А. Гарбуз и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2009. – Т. 19. – № 1. – С. 102–115.
  12. Гарбуз Т.О., Беженар М. П., Божко С. А. Композит кубічного нітриду бору, модифікований диборидом титану// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 202–205.
  13. Физико-механические свойства композитов cBN, упрочненных боридами тугоплавких металлов. Материаловедение тугоплавких соединений / Т. А.Гарбуз, Н. П.Беженар, С. А.Божко и др.// Тр. II Междунар. Самсоновской конф. 18–20 мая 2010 г. – К.: – С. 73.
  14. Майстренко А. Л., Дуб С. Н. Прогнозирование износостойкости хрупких материалов по твердости и трещиностойкости// Заводская лаб. – 1991. – Т. 57. – № 2. – С. 52–54.

Надійшла 01.07.10

УДК: 536.42:621.921.34

О. І. Чернієнко<sup>1</sup>; Н. М. Білявіна<sup>2</sup>, канд. фіз.-мат. наук;  
О. О. Бочечка<sup>1</sup>, д-р. техн. наук

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

## ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ МАГНІЙ–ЦИНК–БОР–ВУГЛЕЦЬ ПРИ РІЗНІЙ КОНЦЕНТРАЦІЇ БОРУ В УМОВАХ ВИСОКОГО ТИСКУ І ТЕМПЕРАТУРИ

*Phase transformations in the Mg-Zn-B-C system at high pressure and temperature have been studied. Interaction in this system at temperatures above 1700 °C and pressures above 7 GPa leads to the diamond synthesis, decay of electronic compound Mg<sub>51</sub>Zn<sub>20</sub>, formation compound MgZn<sub>2</sub>. Compounds B<sub>4</sub>C, MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> were formed at higher concentrations of boron.*

Система магній–цинк–бор–вуглець становить інтерес тим, що в ній у результаті фазових перетворень в умовах високого тиску і температури утворюється алмаз. Також не виключено утворення інших надтвердих фаз. З огляду на це актуальними є дослідження фазових перетворень системи в умовах високого тиску й температури, процесу синтезу алмазу, його фізико-механічних та електрофізичних властивостей.

### Методика дослідження

Виконали серію дослідів з вивчення фазового складу системи Mg–Zn–B–C з різною концентрацією бору при спіканні в умовах високого тиску та температури. Вміст бору в цій системі змінювали в межах 5 – 40 % (ат.).

Спікали шихту Mg–Zn–B–C в апараті високого тиску (АВТ) типу «тороїд» (рис. 1). Перед спіканням шихту споряджали в комірку високого тиску (рис. 2). Спікання відбувалось за температури 1800 °С, тиску 7,7 ГПа протягом 45 с. Для приготування шихти досліджува-