

Получение, структура, свойства

УДК 621.762.5:661.657.5

М. П. Беженар, С. М. Коновал, С. А. Божко, М. Г. Лошак,
Л. І. Александрова, **М. І. Заїка**, П. А. Нагорний,
Н. М. Білявина (м. Київ)

Фізико-механічні властивості композитів сBN, отриманих реакційним спіканням при високому тиску порошків кубічного нітриду бору з алюмінієм

Наведено досліджені фізико-механічні властивості (тріщино-стійкість, твердість та її залежність від температури) експериментальних зразків композитів системи сBN—Al, отриманих при тиску 4,2 ГПа і температурі 1750 К з варіюванням вмісту алюмінію в шихті і тривалості спікання. Показано вплив фазового складу і реальної кристалічної структури на властивості композита.

Ключові слова: кубічний нітрид бору, композит, високий тиск, реакційне спікання, тріщиностійкість, твердість.

ВСТУП

Метод реакційного спікання при високому тиску порошків кубічного нітриду бору і алюмінію є основою багатьох технологічних процесів, що використовують провідні світові фірми для отримання композитів сBN інструментального призначення (PCBN). Серед таких фірм — “Element six” і “Megadiamond”, відповідні композити яких AMB90 і N90 містять 90 %* сBN, інші фази (зв’язка) представлені сполуками системи сBN—Al. Реакційне спікання сBN з Al також використовують для отримання композитів в більш складних системах (сBN—TiC—Al, сBN—TiN—Al), наприклад, DBA80 фірми “Element Six” або широкий асортимент продукції фірми “Sumitomo Electric”, до якого належать марки VX930, VX450, VX310 та ін. Крім рекламних видань, основні характеристики такої продукції, в тому числі і фізико-механічні властивості, представлені в [1]. Нами зроблено короткий огляд [2], де показано, що розроблені в Інституті надтвердих матеріалів НАН України PCBN такого типу (киборит-1, киборит-2 і киборит-3) за фізико-

* Тут і далі склад матеріалів і шихти подано в % (за масою).

механічними властивостями не поступаються, а в деяких випадках мають перевагу над відомими PCBN.

У [3] проаналізовано основні вимоги до характеристик PCBN відповідно їх призначенню, які виходять з Міжнародного стандарту специфікації і застосування твердих інструментальних матеріалів ISO513:2001. Серед них — вимоги до структури і хімічного складу, а також до в'язкості руйнування і зносостійкості PCBN. У загальному випадку знос інструментального матеріалу має багато складових механізмів [4]. У цьому дослідженні не розглядаємо всі його аспекти, а виключно ті, що стосуються фізико-механічних властивостей матеріалу. Як показали експерименти, величина зносу в певній мірі корелює з твердістю PCBN. При вимірюванні твердості і тріщиностійкості методом індентування ці характеристики мають бути обернено залежними, бо фактично визначаються можливістю руху дислокацій і релаксацією напруг через пластичну деформацію.

При високих навантаженнях на лезо інструменту, щоб запобігти катастрофічній відмові (зколу) інструменту, основною стає вимога до тріщиностійкості PCBN. На операціях фінішної обробки, коли навантаження на лезо невисокі, а на перший план виходять вимоги до геометрії поверхні, до розмірних параметрів деталі, що оброблюється, дуже важливим стає запобігання прогресуючому зносу інструменту, збереженню леза протягом повного циклу обробки. Тут можна говорити про вимоги до твердості. Але зазначимо, що перша вимога до твердості інструментального матеріалу (вона має бути більш високою, ніж твердість оброблюваного) не є проблемою для PCBN, що належить до класу надтвердих матеріалів. Залишається важливим мінімізувати зміну твердості PCBN при підвищених температурах, які виникають в контактні леза з поверхнею оброблюваного матеріалу при високих швидкостях різання.

Окремі марки PCBN відомих світових фірм, як правило, мають свої області призначення [2]. Один з перших розроблених в ІНМ НАН України композитів системи cBN—Al (киборит-1) серед них є найбільш універсальним: від чорнової обробки твердих високолегованих наплавов до фінішної обробки на високих швидкостях різання суперсплавів нікелю. За складом він наближається до монофазного полікристала (шихта cBN + 2 % Al), його отримують при високих p , T -параметрах спікання в твердосплавних апаратах високого тиску (АВТ) [5]. На ряді машинобудівних підприємств України для обробки загартованих вуглецевих сталей і чавунів знайшов впровадження киборит-2. Вміст Al в шихті кибориту-2 складає 10 %. Його отримують, на відміну від кибориту-1, за більш економічним режимом в сталевих АВТ. Цьому сприяла розробка способу двохстадійного реакційного спікання cBN з Al при високому тиску [6]. На першій стадії здійснюється просочення порошку cBN алюмінієм в умовах незмочування (від'ємного лапласівського тиску) під дією зовнішнього тиску в АВТ. Одночасно йде формування неперервного каркаса cBN. На другому етапі при p , T -параметрах змочування алюмінієм відбувається реакційна взаємодія в шихті і її завершення співпадає з завершенням формування неперервного каркаса cBN. Залишкова пористість в композиті киборит-2 за даними статистичної обробки великих партій (декілька сотень зразків) складає $\leq 1\%$ [7].

У табл. 1 наведено фазовий склад і фізико-механічні властивості кибориту-1 і кибориту-2 за даними [2, 5, 7, 8]. Результати підтверджують обернену кореляцію між твердістю і тріщиностійкістю і показують напрямок зміни цих властивостей при зростанні вмісту алюмінію в шихті. Щодо AMB90, його

склад і твердість близькі до таких в кибориті-2, але АМВ90 поступається тріщиностійкістю.

Таблиця 1. Фазовий склад і фізико-механічні властивості РСВН системи сBN—Al

Марка РСВН	Al, % в шихті	сBN, % в РСВН	Інші фази	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	HV5, ГПа	HKN1, ГПа
Киборит-1	2	96—97	AlN, AlB ₁₂	8,4	—	34—36
Киборит-2	10	84	AlN, AlB ₂ , або AlN(B)*	10,2±0,3	28±2	30±2
АМВ90 [1]	~ 10	~ 90	AlN, AlB ₂	6,25		30,8

* Твердий розчин бору в кристалічній ґратці AlN.

Останні наші дослідження дозволяють припустити, що існує резерв для оптимізації властивостей композитів системи сBN—Al через оптимізацію складу шихти в напрямку подальшого зростання вмісту Al. Так, дослідження реакційної взаємодії в шихті зі вмістом від 10 до 30 % Al [8] показало можливість направлено формувати фазовий склад композита. Перш за все, зростання загального вмісту сполук алюмінію при його вмісті в шихті 20 і 30 %, а також зсув реакційної взаємодії в бік утворення дибориду алюмінію замість твердого розчину бору в AlN, має впливати на фізико-механічні властивості композитів системи сBN—Al.

Метою роботи було дослідження фізико-механічних властивостей (тріщиностійкості, твердості та її температурної залежності) експериментальних зразків композитів системи сBN—Al, отриманих за p , T -умовами спікання кибориту-2 з варіюванням вмісту алюмінію в шихті і тривалості спікання.

ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для приготування шихти брали мікропорошок сBN марки КМ3/2 (середній розмір зерен за даними гранулометричного аналізу $d_{med} = 2,264$ мкм) і порошок алюмінію марки АСД-1 ($d_{med} = 26$ мкм). Вміст Al в шихті складав 10, 20 і 30 %.

Шихту спікали за двохстадійним режимом: просочення алюмінієм під тиском в АВТ при $p = 2,5$ ГПа, $T = 1300$ К тривалістю $\tau = 20$ с; завершальне спікання при $p = 4,2$ ГПа, $T = 1750$ К. За звичайним режимом на завершальному етапі тривалість спікання шихти з 10 % Al складає до 3 хв. У цих експериментах, враховуючи більш високі концентрації алюмінію в шихті, для забезпечення повного завершення реакцій тривалість спікання варіювали — 3, 5 і 7 хв. Спікали в твердосплавному АВТ типу КЗ-35 (ковадло з заглибленням з діаметром лунки 35 мм). Відзначимо, що в такому ж АВТ і при тих же p , T -параметрах виконували спікання зразків кибориту-2 з порошоків КМ 7/5 в роботі [7], результати якої ми будемо далі співставляти з отриманими тут.

Дані в шифрі зразків: А — вся серія експериментів, перші дві цифри — вміст алюмінію в шихті, остання — тривалість спікання.

Після спікання зразки піддавали механічній обробці алмазним шліфуванням для очистки поверхні, надання зразкам необхідної форми і якості поверхні відповідно методикам подальших досліджень.

Тріщиностійкість K_{Ic} і твердість $HV5$ досліджували на приладі ХПО-250 (Німеччина) з використанням алмазної піраміди Віккерса при навантаженні

на індентор 50 Н. Тріщиностійкість визначали методом Палквіста по довжині тріщини від відбитка, яку вимірювали на мікроскопі “Неофот-2”.

Твердість за Кнупом (*HKN1*) визначали при навантаженні на індентор 9,8 Н, вимірювання проводили на трьох зразках з партії одного режиму, середні значення і дисперсію розраховували при довірчій ймовірності 0,68.

Твердість при високих температурах досліджували на установці, розробленій в ІНМ НАН України і призначеній для вимірювання мікротвердості алмазів та інших надтвердих матеріалів [9]. Установа дозволяє індентувати поверхню зразка в діапазоні температур 20—1500 °С в вакуумі $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па при навантаженнях на індентор Віккерса від 0,1 до 10 Н. У даних експериментах навантаження на індентор складало 5 Н з ізотермічною тривалістю 30 с, після чого температуру підвищували і виконували індентування на іншій ділянці поверхні. Після завершення експерименту при кімнатній температурі вимірювали діагоналі відбитків і розраховували твердість (*HV0,5*).

Густину визначали методом гідростатичного зважування зразків або для зразків правильної геометричної форми вимірюванням розмірів і ваги. За даними фазового складу розраховували густину безпористого композита, по відношенню до якої визначали відносну густину (пористість).

Представлені тут дані з фазового складу зразків, а також вмісту бору в міжвузлях кристалічної ґратки нітриду алюмінію були визначені у [8]. Такі дані отримували методом рентгеноструктурного аналізу (XRD) з використанням апаратно-програмного комплексу, що складається з рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 з фільтрованим мідним випромінюванням, ПК IBM і пакета прикладних програм для збору і первинної обробки інформації про рентгенівські дифракційні спектри, а також розв’язання в напівавтоматичному режимі типових задач матеріалознавства [10]. Серед таких задач — ідентифікація фаз в композиті з залученням методу спектра-залишку і визначення періодів кристалічних ґраток фаз. Завдяки коректній математичній обробці експериментального профілю дифракційного відбиття методом повнопрофільного аналізу визначали розташування центрів ваги піків з точністю $\Delta 2\theta = 0,001—0,005^\circ$ і значення їх інтегральних інтенсивностей з похибкою до 5 %.

Алгоритм програми визначення параметрів тонкої кристалічної структури за уширенням ліній рентгенодифракційного спектра складала методи гармонійного аналізу і апроксимації, а еталоном cBN був порошок Borazon-500. Програмне забезпечення дозволило визначити розмір блоків когерентного розсіювання (ОКР) і мікроспотворення кристалічної ґратки cBN ($\Delta d/d$). Методику розрахунку щільності дислокацій в кристалічних ґратках cBN і деяких тугоплавких сполук за параметрами реальної кристалічної структури викладено в [11]. Основна система ковзання в кристалічній ґратці ГЦК (і сфалеритного нітриду бору) — це (111) [110]. Для такої системи згідно [12] компоненти щільності дислокацій ρ_D і ρ_ζ розраховують за формулами

$$\rho_D = \frac{3n}{L^2}; \quad (1)$$

$$\rho_\zeta = \frac{K}{F} \frac{(2\Delta d/d)^2}{b^2}, \quad (2)$$

де L — лінійний розмір ОКР; \mathbf{b} — вектор Бюргерса; значення коефіцієнтів: $n = 1$, $K = 1$, $F = 16,1$.

Якщо ρ_D і ρ_ζ відрізняються менше, ніж на порядок величини, то коректно використовувати їх середнє геометричне значення

$$\rho = \sqrt{\rho_D \rho_\zeta} . \quad (3)$$

Програмне забезпечення передбачає розрахунок щільності дислокацій ρ^* в кристалічній ґратці ОЦК, де інші системи ковзання. Це значення далі наведено як альтернативне.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Результати дослідження фізико-механічних властивостей і відносної густини (пористості) в кожному зразку наведено в табл. 2. Середні значення та їх дисперсія розраховано при довірчій ймовірності 0,68.

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості композитів системи cBN—Al в залежності від вмісту Al в шихті і тривалості спікання

Шифр	Твердість, ГПа			K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Густина ρ/ρ_0 ($\Pi = 1 - \rho/\rho_0$)
	HV0,5	HV5	HKN1		
A-10-3	32,7	30,2±0,6	32,7±1,8	9,1—9,6	0,987 (1,3 %)
A-10-5	41,9	30,8±0,7	30,3±1,1	8,8—10,2	0,989 (1,1 %)
A-10-7	39,4	29,7±0,8	29,4±1,9	9,2—9,7	0,991 (0,9 %)
A-20-3	30,3	27,3±0,5	29,6±3,8	10,1—10,3	0,971 (2,9 %)
A-20-5	33,0	29,0±0,9	28,1±1,6	9,8—10,0	0,984 (1,6 %)
A-20-7	30,2	26,3±0,7	27,6±1,8	10,4—10,7	0,991 (0,9 %)
A-30-3	20,9	19,0±2	22,9±2,8	9,4—9,8	0,990 (1 %)
A-30-5	26,0	21±1	23,5±1,9	9,8—10,1	0,993 (0,7 %)
A-30-7	27,5	20,8±0,5	18,7±4,2	9,7—9,9	0,996 (0,4 %)
Киборит-2 [7]	29,6	28±2	30±2	10,2±0,3	0,99

При зростанні вмісту Al в шихті всі характеристики твердості знижувалися: не значуще в інтервалі 10—20 % Al, значуще — в інтервалі 20—30 % Al. Найбільш високі значення тріщиностійкості були отримані в зразках A-20. Вони, як і твердість HV5 зразків A-20, співпадали з такими для кибориту-2.

Вплив тривалості спікання на тріщиностійкість не було виявлено. Відносна густина зразків зростала при збільшенні тривалості спікання. Якщо її пов'язувати виключно із залишковою пористістю, то слід відзначити тенденцію певного зростання тріщиностійкості при зростанні пористості поблизу 1—1,6 %. Такий вплив пористості на тріщиностійкість спостерігали в [13].

Значення твердості майже кожного окремого зразка, визначені індуванням різними інденторами або при різному навантаженні на індентор, досить близько співпадали. Для HV5 і HKN1 різниця була в межах статистичної похибки. Тому при аналізі результатів двофакторного експерименту за кожним з факторів (вмістом Al в шихті і тривалістю спікання) для підвищення надійності результатів за рахунок більшого об'єму виборки брали середні значення твердості, отримані при різних умовах індування зразків. Це дозволило аналізувати вплив тривалості спікання на твердість окремо для кожного складу шихти. На рис. 1 представлено середні значення твердості і дисперсію при $p = 0,68$, $n = 3$.

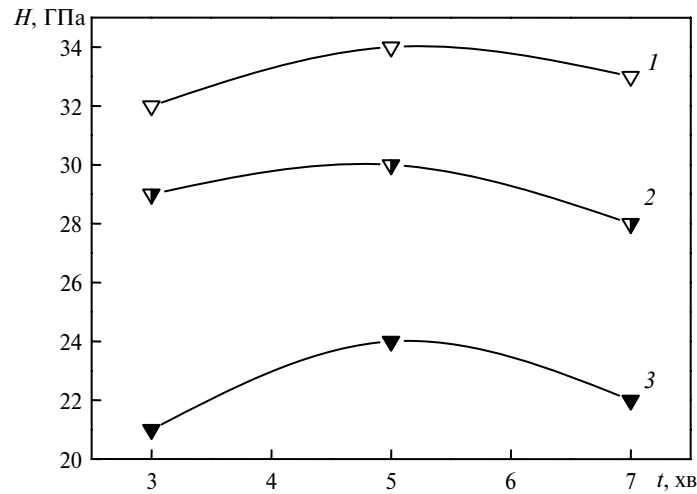


Рис. 1. Вплив тривалості спікання на твердість композитів системи cBN—Al зі вмістом в шихті 10 (1), 20 (2), 30 (3) % Al.

Для аналізу впливу вмісту в шихті Al на твердість (рис. 2) об'єм виборки збільшено ($n = 9$) за рахунок включення результатів за всіма тривалостями спікання.

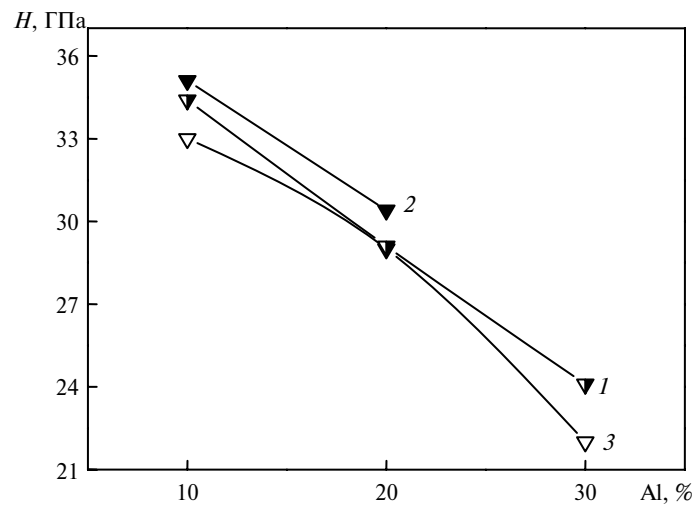


Рис. 2. Твердість композитів системи cBN—Al в залежності від вмісту Al в шихті: розрахунки за правилом суміші відповідно ідентифікації в фазовому складі AlN і AlB₂ (1) або твердого розчину бору Al_xN_yB_z (2) та експеримент (3).

Дані табл. 2 і рис. 1 показують, що максимальної твердості зразків досягли при тривалості спікання 5 хв. Це стосується шихти кожного складу.

На рис. 2 показано, що експериментальні значення твердості всіх зразків менше розрахованих за правилом суміші. Різниця між ними змінюється не монотонно. Вона найменша при вмісті в шихті 20 % Al. Для пояснення цього детально проаналізуємо фазовий склад зразків.

У табл. 3 наведено фазовий склад зразків, розрахований за балансом маси в реакції (4), а також за даними XRD аналізу. Зауважимо, що результати XRD

показано в процентах за інтенсивністю відбиттів найбільш сильної лінії кожної фази на дифрактограмах (напівкількісний аналіз). Вони не відповідають об'ємному вмісту фаз, але відображають динаміку зміни складу зразків в залежності від зазначених вище факторів:

$$\text{Al} + \frac{2}{3}\text{cBN} = \frac{2}{3}\text{AlN} + \frac{1}{3}\text{AlB}_2. \quad (4)$$

Таблиця 3. Фазовий склад зразків після спікання і склад твердого розчину бору на базі кристалічної ґратки AlN за даними XRD

Шифр	Розрахунок за балансом маси, % (за об'ємом)	Експеримент, % (за інтенсивністю), XRD	Бор в кристалічній ґратці AlN, % (ат.)
A-10-3	81,9 cBN, 10,9 AlN,	88 cBN, 12 AlN	18,9
A-10-5	7,2 AlB ₂	88 cBN, 12 AlN	25,6
A-10-7		88 cBN, 12 AlN	26,7
A-20-3	64,7 cBN, 21,3 AlN,	72 cBN, 21 AlN, 6 AlB ₂ , 1 Al	Середнє (n = 3): 13±3
A-20-5	14,0 AlB ₂	71 cBN, 22 AlN, 5 AlB ₂ , 1 Al	
A-20-7		73 cBN, 21 AlN, 4 AlB ₂ , 2 Al	
A-30-3	48,3 cBN, 31,2 AlN,	55 cBN, 25 AlN, 8 AlB ₂ , 11 Al	Середнє (n = 3): 16±6
A-30-5	20,5 AlB ₂	55 cBN, 29 AlN, 8 AlB ₂ , 8 Al	
A-30-7		57 cBN, 31 AlN, 8 AlB ₂ , 5 Al	

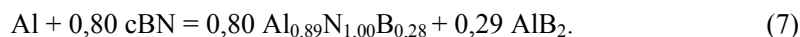
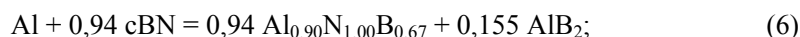
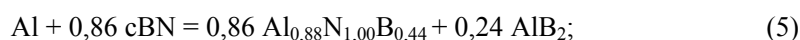
Уточнення позицій атомів в кристалічній ґратці AlN, яке було виконано у [8], показало, що при реакційному спіканні шихти cBN—Al в умовах високого тиску утворюється твердий розчин бору на базі кристалічної ґратки AlN (при аналізі інтенсивностей відбиттів найменший коефіцієнт розбіжності відповідав моделі, коли бор частково займає позиції в октаедричних міжвузлях 12*h*). Поряд з даними про фазовий склад зразків у табл. 3 наведено результати розрахунків [8] про вміст бору в кристалічній ґратці AlN.

Аналіз табл. 2 і 3 показує, що, по-перше, твердість падає в зв'язку зі зменшенням вмісту надтвердої фази cBN, що підтверджують і розрахунки за правилом суміші. Але знижена твердість в зразках групи А-30 пояснюється ще великим вмістом залишкового алюмінію. З тривалістю спікання його вміст зменшувався, тому твердість дещо зростала. В зразках групи А-20 кількість Al можна характеризувати як сліди, тому їх твердість вище і ближче до розрахунку.

Тенденцію до зростання тріщиностійкості в зразках А-20 і А-30 в порівнянні з А-10 можна пояснити присутністю в складі продуктів реакцій досить пластичної фази AlB₂ (*HKN* = 9,6 ГПа). Відомо, що вона розташовується по границях зерен cBN і сприяє релаксації тріщин [5]. Дещо менші значення тріщиностійкості отримані в зразках А-10, де така фаза методом XRD не була ідентифікована, можливо її вміст був нижче порогу ідентифікації. Особливістю зразків А-10 є однофазна зв'язка (AlN). Після спікання протягом 3 хв вміст бору в кристалічній ґратці AlN значно вищий, ніж після 5—7 хв. З цим корелюють значення твердості (*HV0,5* і *HV5*). Можна припустити, що утворення твердого розчину бору в кристалічній ґратці AlN при спіканні шихти cBN—Al сприяє підвищенню твердості композитів.

Утворення твердого розчину бору на базі кристалічної ґратки AlN підтверджується тут металографічними дослідженнями, які виконували на мікроскопі “Неофот” одночасно з вивченням відбитків індентора Віккерса. Мікроструктура зразків А-10, А-20 і А-30 характеризувалася присутністю ділянок світлої фази, кількість і розміри яких зростали при зростанні вмісту в шихті Al, а твердість на них складала $HV5 = 16,5$ ГПа. У зразках А-10 такі ділянки мали лінійний розмір не більше 15—25 мкм. Згідно фазовому складу зразків А-10 (див. табл. 3), це ділянки AlN. Дані літератури щодо твердості полікристалів нітриду алюмінію такі: $9 \pm 0,1$ ГПа — при гарячому пресуванні порошку Донецького заводу хімічних реактивів [14]; $12,4$ — $13,65$ ГПа — при вільному спіканні нанопорошку AlN плазмохімічного синтезу [15]. Твердість $16,5$ ГПа характеризує фазу, яка є продуктом реакційного спікання в системі cBN—Al при високому тиску — твердий розчин бору в кристалічній ґратці AlN.

Для підтвердження гіпотези про вплив твердого розчину бору в кристалічній ґратці AlN на твердість композита нами було виконано розрахунки балансу маси в реакціях (5—7) із залученням даних [8]. Згідно таких даних в кристалічній ґратці твердого розчину підґратка азоту комплектна, підґратка алюмінію має вакансії (коефіцієнт заповнення її складає $0,88$ — $0,9$), бор частково займає позиції в міжвузлях (коефіцієнт їх заповнення — $0,11$). У табл. 4 показано формульні склади твердого розчину відповідно вмісту бору (див. табл. 3). Розрахунки було зроблено для трьох зразків, два з яких характеризують кінетику зміни фазового складу композита А-10, третій характеризує середній фазовий склад в композиті А-20. Реакції, за якими розраховували баланс маси і визначали фазовий склад в % (за масою), такі:



Таблиця 4. Розрахунок фазового складу композитів системи cBN—Al в залежності від переважного утворення AlB₂ або твердого розчину бору на базі кристалічної ґратки AlN і прогнозні оцінки твердості за правилом суміші

Шихта, композит	Бор в AlN, % (ат.)	Фаза Al _x N _y B _z	Реакція	Фазовий склад, % (за об'ємом)			HKН1, ГПа
				cBN	Al _x N _y B _z	AlB ₂	
cBN—10 % Al	—	AlN	(4)	81,9	10,9	7,2	34,4
А-10-3	19	Al _{0,88} N _{1,00} B _{0,44}	(5)	79,9	14,7	5,4	34,9
А-10-5	26	Al _{0,90} N _{1,00} B _{0,67}	(6)	80,9	15,6	3,5	35,3
cBN—20 % Al	—	AlN	(4)	64,7	21,3	14,0	29,1
А-20	13	Al _{0,89} N _{1,00} B _{0,28}	(7)	62,5	25,3	12,2	30,4

Для перерахунку процентів за масою в проценти за об'ємом брали відомі значення густини cBN, Al, AlN, AlB₂, а також розраховували рентгенівську густину фаз Al_xN_yB_z.

За даними про об'ємний фазовий склад композитів зроблено прогнозні оцінки твердості як функції адитивної твердості і концентрації фаз (правило

суміші). У [16] нами було проаналізовано коректність і певні обмеження при використанні таких розрахунків для композитів cBN. Вихідні значення твердості фаз: 40 ГПа (монофазний полікристал cBN з порошків КМ 3/2 [17]), 9,6 ГПа (AlB₂) [18], 9 ГПа (AlN) [14] і 16,5 ГПа (Al_xN_yB_z). Результати розрахунків наведено в табл. 4.

Розрахунки балансу маси в реакціях між cBN і Al, де бор повністю зв'язується в AlB₂ (див. реакцію (4)) або більшість його утворює твердий розчин на базі кристалічної ґратки AlN (реакції (5—7)), і на їх основі прогнозні оцінки (за правилом суміші) твердості композитів з урахуванням експериментально визначеної твердості фаз Al_xN_yB_z, показали, що при зміні напрямку реакцій в шихті cBN—Al в бік утворення твердого розчину бору в AlN твердість композита може зростати.

Ще одним фактором впливу на твердість композитів можуть бути процеси перебудови дислокаційної структури cBN на зразок деформаційного зміцнення або відпалу дефектів структури. По значущості впливу такий фактор поступається фазовому складу. Але при практично незмінному фазовому складі протягом спікання вплив реальної кристалічної структури cBN на твердість може бути значущим [17].

Реальну кристалічну структуру (субструктуру) cBN досліджували в зразках групи А-10 (табл. 5). Чисельні значення щільності дислокацій відрізнялися алгоритмами розрахунків, як було зазначено вище, але їх залежність від тривалості спікання зберігалася.

Таблиця 5. Реальна кристалічна структура cBN і щільність дислокацій в залежності від тривалості спікання шихти cBN + 10 % Al при 4,2 ГПа, 1750 К

Зразок	β_{004} , рад	ОКР, нм	$\Delta d/d$, 10 ⁻³	Щільність дислокацій, 10 ¹¹ см ⁻²			
				ρ^*	ρ_D	ρ_z	ρ
А-10-3	0,05307	7,4 (5)	2,00 (15)	56,3	55 (7)	3,9 (6)	15 (4)
А-10-5	0,02084	7,6 (11)	0,56 (3)	26,2	52 (15)	0,31 (3)	4 (8)
А-10-7	0,01518	14,3 (20)	0,48 (4)	10,9	15 (4)	0,23 (4)	2 (2)

Примітка: ρ^* — для ґратки ОЦК, інші — для ґратки ГЦК, в дужках — похибка в останній значущій цифрі.

Дані табл. 5 показують, що при тривалості спікання 5—7 хв під тиском 4,2 ГПа при температурі 1750 К йде перебудова дислокаційної структури, в якій переважають процеси відпалу дефектів у кристалічній ґратці cBN.

Звичайно, такі процеси ведуть до зниження твердості. Тому можна пояснити зниження твердості зразків А-10 після спікання протягом 7 хв перетвореннями в реальній кристалічній структурі cBN у зв'язку з раннім відпалом дефектів.

Експериментальні значення твердості зразків при підвищених температурах показано в табл. 6. Поруч з даними для зразків А-10, А-20, А-30 показано результати дослідження в цій роботі двох зразків кибориту-2, довільно вибраних з групи тих, що були отримані і атестовані в [7]. Це — R10-38 і R10-41. У таблиці також наведено результати вимірювання твердості при підвищених температурах для двох зразків з [2]. Один з них (шифр 4) за складом шихти, зернистістю cBN і умовами спікання повністю ідентичний А-10-3. Інший (шифр 3) отриманий з субмікронного порошку cBN, що містить фракції нанодіапазону, а за вмістом алюмінію в шихті ідентичний кибориту-1.

Ідентування зразків проводили при температурах до 600 °С. Максимальна температура була обмежена плавленням на локальних ділянках залишкового Al. У зразках А-10 методом XRD залишковий Al не ідентифікували, що дозволило підвищити температуру дослідження одного з них до 1000 °С.

Таблиця 6. Твердість композитів cBN, отриманих з шихти зі вмістом 10, 20 і 30 % Al, визначена ідентуванням при підвищених температурах

Шифр зразка	HV0,5, ГПа при температурі, К					
	293	473	673	873	1073	1273
A-10-3	32,7	30,4	25,7	24,9	22,0	15,2
A-10-5	41,9	39,5	37,0	28,6	—	—
A-10-7	39,4	29,8	25,5	19,5	—	—
A-20-3	30,3	28,0	24,5	19,3	—	—
A-20-5	33,0	29,2	22,0	18,1	—	—
A-20-7	30,2	23,3	17,3	15,6	—	—
A-30-3	20,9	18,2	13,9	—	—	—
A-30-5	26,0	21,6	11,0	9,2	—	—
A-30-7	27,5	23,9	19,9	14,4	—	—
R10-38	33,6	30,3	27,9	22,1	—	—
R10-41	25,5	23,2	21,8	15,8	—	—
4 [2]	27,5	25,5	22,5	14,5	—	—
3 [2]	31,5	29,7	27,0	22,5	—	—

При вимірюванні твердості методом ідентування її температурна залежність визначається механізмом плинності під дією високих локальних напруг, що створюються індентором. Згідно [19], залежність швидкості руху одиничних дислокацій v від напруг σ та температури для великого класу кристалічних матеріалів може бути представлена у вигляді рівняння Арреніуса:

$$v = v_0 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (8)$$

де v_0 — частотний фактор; U — енергія активації руху дислокацій; σ_0 — одиничне навантаження; m приймає різні значення: для ковалентних кристалів $m \approx 0,7$ — $2,5$, для іонних $m \approx 4$ — 12 , для металів $m \approx 10$ — 50 . У загальних випадках величина m також залежить від температури.

Твердість пов'язана зі швидкістю руху дислокацій оберненою залежністю, що змінює знак в рівнянні Арреніуса. З урахуванням експериментальних даних щодо температурної залежності параметра m у [20] рекомендовано рівняння для температурної залежності твердості:

$$H = H_0 T^{\frac{1}{3}} \exp\left(\frac{U}{3kT}\right). \quad (9)$$

Після перетворення рівняння приймає вигляд

$$\ln \frac{H}{T^{\frac{1}{3}}} = \ln H_0 + \frac{U}{3kT}. \quad (10)$$

Лінійною екстраполяцією залежності (10) в координатах $x = T^{-1}$ та $y = \ln(HT^{-1/3})$ визначали ефективну енергію активації U через тангенс кута нахилу:

$$U = 3k \operatorname{tg} \alpha, \quad (11)$$

де $k = 8,617343(15) \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ — стала Больцмана; $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x}$.

Зміна величини U при переході від одного температурного інтервалу до іншого свідчить про зміни дислокаційних механізмів деформації.

На рис. 3 представлено окремі приклади такої лінійної екстраполяції.

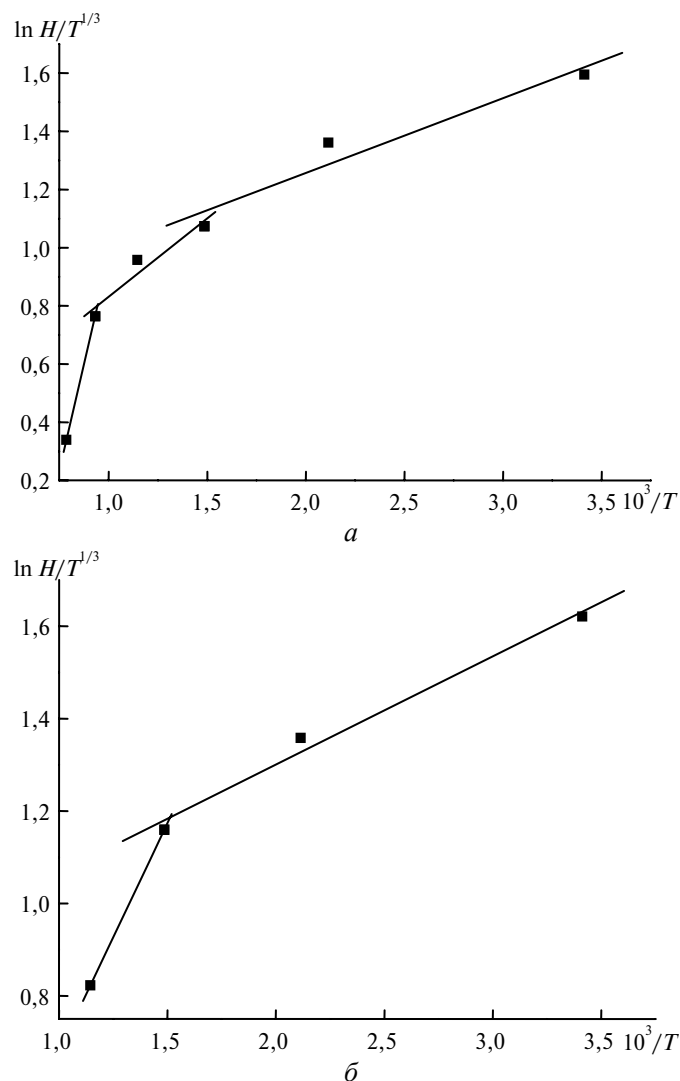


Рис. 3. Температурна залежність твердості зразків композитів системи cBN—Al: A-10-3 (а), киборит-2 (б) [7].

Для більшості зразків лінійну екстраполяцію виконували в двох температурних інтервалах: 293—673 і 673—873 К.

Розрахунок за формулою (11) дає величину U в розмірності еВ на структурну одиницю. Структурною одиницею згідно визначенню може бути молекула, атом та ін. Структурна одиниця сBN — два атоми. Для отримання величини U в розмірності еВ/ат результати за формулою (6) діляться на 2 (табл. 7).

Таблиця 7. Ефективна енергія активації процесу деформування під індентором при навантаженні 5 Н композитів системи сBN—Al

Шифр зразка	$\Delta T_1, K$	$U_1, eV/ат$	$\Delta T_2, K$	$U_2, eV/ат$	$\Delta T_3, K$	$U_3, eV/ат$
A-10-3	293—673	0,033	673—1073	0,070	1073—1273	0,375
R10-38	293—673	0,030	673—873	0,123	—	—
R10-41	293—673	0,029	673—873	0,154	—	—
4 [2]	293—674	0,031	673—873	0,200	—	—
A-10-5	293—673	0,026	673—873	0,130	—	—
A-10-7	293—673	0,047	673—873	0,134	—	—
Всі A-10		0,033±0,003		0,122	—	—
A-20-3	293—673	0,031	673—873	0,124	—	—
A-20-5	293—673	0,043	673—873	0,107	—	—
A-20-7	293—673	0,054	673—873	0,073	—	—
Всі A-20		0,043±0,009		0,101	—	—
A-30-3-2	293—673	0,044			—	—
A-30-5-2	293—673	0,070	673—873	0,100	—	—
A-30-7-2	293—673	0,039	673—873	0,155	—	—
Всі A-30		0,05±0,01		0,128	—	—
Середнє	$n = 11$	0,041±0,004	$n = 10$	0,117±0,010	—	—
3 [2]	293—673	0,028	673—873	0,102	—	—

Композит ідентичний A-10-3 в табл. 7 представлений чотирма зразками. В інтервалі температур 293—673 К середнє для цих зразків значення ефективної енергії активації пластичної деформації складає $U = 0,031 \pm 0,001$ еВ/ат. Залежність U від тривалості спікання значуща (рис. 4, а), можна прослідити її зв'язок з характеристиками реальної кристалічної структури (розмірами ОКР, величиною мікроспотворень кристалічної ґратки (див. табл. 5)).

При зростанні концентрації алюмінію в шихті ефективна енергія активації пластичної деформації зростала в температурному інтервалі 293—673 К (рис. 4, б, табл. 8), що знаходиться в оберненій кореляції з твердістю (див. рис. 2).

Слід зауважити, що результати для зразка 3 можуть в значній мірі визначатися тим, що в складі шихти був використаний порошок сBN марки КМ 1/0, що містить 15 % фракцій нанодіапазону. Тобто зразок 3 не є в достатній мірі репрезентативним для кибориту-1, але незважаючи на це, результат не заперечує загальну закономірність в табл. 8.

В інтервалі температур 673—873 К значення ефективної енергії активації були в декілька разів більшими, а закономірності, подібні тим, що були в інтервалі нижчих температур, тут не виявлялися. Це свідчить, що відбувається зміна механізмів, які визначають деформацію композита як складної системи. Роль фазового складу і структурних перетворень в сBN і AlN, до яких приводило тривале спікання, тут не виявляється. Навіть не має значення

вміст основної складової — cBN. Розбіг значень ефективної енергії активації тут уявляється випадковим.

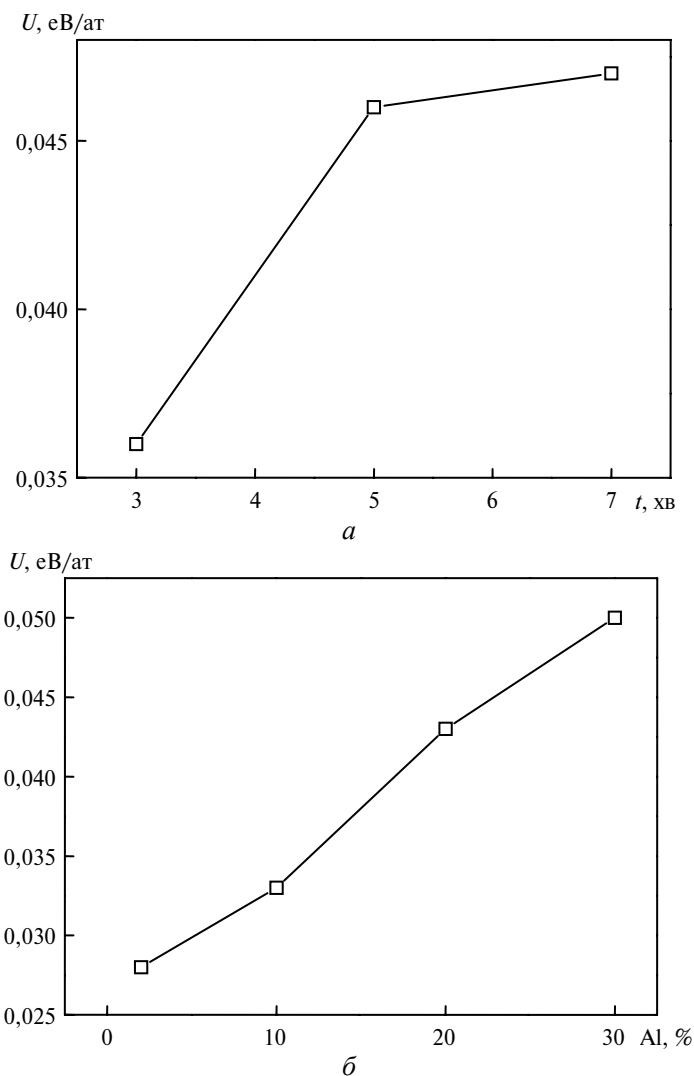


Рис. 4. Ефективна енергія активації пластичної деформації композитів cBN, отриманих реакційним спіканням з алюмінієм в залежності від часу спікання (а) і від вмісту Al в шихті (б).

Таблиця 8. Ефективна енергія активації пластичної деформації композитів cBN, отриманих реакційним спіканням з алюмінієм

Al, % в шихті	ΔT_1 , К	U_1 , eB/at	ΔT_2 , К	U_2 , eB/at
2	293—673	0,028	673—873	0,102
10		0,033±0,003		0,15±0,02
20		0,043±0,009		0,10±0,02
30		0,05±0,01		0,13±0,02

У [20] відзначена загальна закономірність температурних залежностей твердості всіх матеріалів. При певній температурі $T_{кр}$ (більш точно — в інтервалі температур поблизу $T_{кр}$) відбувається зміна нахилу прямих у координатах $1/T—\ln H$, що пов'язано зі зміною механізмів деформації. Температуру $T_{кр}$ називають температурою переходу від крихкого до пластичного стану. У більшості випадків вона складає близько $0,5—0,55 T_{пл}$. Існує ще один — низькотемпературний перелом на таких залежностях. Наприклад, для W і Mo він відповідає температурі $< 0,2 T_{пл}$, для Fe, Ni, Ag, Au — $< 0,1 T_{пл}$.

Температурні залежності твердості алмазу і кристалів з високими значеннями бар'єрів Пайерлса мають бути подібними [19]. Дослідженнями твердості алмазу в інтервалі температур від кімнатної до 1600 К в [21] і до 2000 К в [20] була визначена температура переходу від крихкого до пластичного стану $T_{кр} \approx 1500$ К. У [22] з використанням залежності (5) була визначена енергія активації пластичної деформації алмазу — 2,1 еВ в інтервалі температур 1000—1500 К, що близьке до енергії активації руху дислокацій в кристалічній ґратці алмазу — 2,6 еВ [23].

Загальною характеристикою структури всіх зразків є неперервний каркас cBN. Можливо, в інтервалі температур 673—873 К основний внесок в ефективну енергію активації пластичної деформації композита визначають механізми, які пов'язані з рухом дислокацій в кристалічній ґратці cBN.

ВИСНОВКИ

При реакційному спіканні порошків кубічного нітриду бору і алюмінію під тиском 4,2 ГПа при температурі 1750 К варіювання вмісту в шихті Al від 10 до 20 % практично не змінювало твердість композитів, при 30 % Al вона значуще знижувалася. Максимальну твердість композитів з шихти кожного складу отримували при спіканні протягом 5 хв.

Найбільш високе значення тріщиностійкості було отримано в композиті з 20 % Al (10,7 проти 10,2 МПа·м^{1/2} в кибориті-2). Тріщиностійкість зразків практично не залежала від тривалості спікання. Відносна густина зразків для кожного складу шихти значуще зростала протягом спікання від 3 до 7 хв.

Причиною зниження твердості композитів з шихти cBN + 10 % Al при тривалому (7 хв) спіканні є процес раннього відпалу дефектів реальної кристалічної структури cBN, що в декілька разів знижує щільність дислокацій.

Виконані раніше рентгеноструктурні дослідження кристалічної структури нітриду алюмінію — продукту реакційного спікання при високому тиску в системі cBN—Al і модельні розрахунки, які свідчили про утворення твердого розчину бору на базі кристалічної ґратки AlN, тут підтверджені металографічними дослідженнями одночасно з вивченням відбитків індентора Віккерса. Це дозволило визначити твердість фази (твердого розчину) $HV = 16,5$ ГПа, що перевищує твердість AlN.

Розрахунки балансу маси в реакціях між cBN і Al, де бор повністю зв'язується в AlB₂ або більшість його утворює твердий розчин на базі кристалічної ґратки AlN, а також прогнозні оцінки твердості композитів в залежності від фазового складу показали, що при зміні напрямку реакцій в шихті cBN—Al в бік утворення твердого розчину бору в AlN твердість композита може зростати. Експерименти підтвердили, що твердість композита з шихти cBN + 10 % Al зростала при зростанні вмісту бору в твердому розчині.

Твердість всіх композитів була нижчою за розраховані адитивні фазовому складу значення, мінімальне відхилення було властиве композитам з 20 % Al в шихті.

Ідентування композитів системи cBN—Al при підвищених температурах і розрахунки ефективних значень енергії активації пластичної деформації під індентором показали, що в інтервалі температур 293—673 К залежність енергії активації від вмісту Al в шихті знаходиться в оберненій кореляції з твердістю композита, а залежність енергії активації від тривалості спікання корелює з характеристиками реальної кристалічної структури. В інтервалі температур 673—873 К ефективна енергія активації зростала, а законномірності впливу на неї фазового складу композитів і особливостей структури окремих фаз не виявлялися, що є наслідком зміни основних (основного) механізмів пластичної деформації.

Приведены исследованные физико-механические свойства (трециностойкость, твердость и ее зависимость от температуры) экспериментальных образцов композитов системы cBN—Al, полученных при давлении 4,2 ГПа и температуре 1750 К с варьированием содержания алюминия в шихте и длительности спекания. Показано влияние фазового состава и реальной кристаллической структуры на свойства композитов.

Ключевые слова: кубический нитрид бора, композит, высокое давление, реакционное спекание, трещиностойкость, твердость.

Physico-mechanical properties (fracture toughness, hardness and its dependence on the temperature) have been considered of experimental composites of the cBN—Al system produced at a pressure of 4.2 GPa and temperature of 1750 K with variable aluminum content of the reaction mixture and time of sintering. The effect of the phase composition and real crystal-line structure on the composite properties has been shown.

Key words: cubic boron nitride, composite, high pressure, reaction sintering, fracture toughness, hardness.

1. Spriggs G. E. Hard materials // Powder metallurgy data. Refractory, hard and intermetallic materials. — Berlin: Springer-Verlag, 2002. — P. 28—220.
2. Беженар М. П., Лошак М. Г., Шульженко О. О. та ін. Фізико-механічні властивості та структура полікристалічних матеріалів, отриманих з порошків cBN різної дисперсності // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. — Вып. 9. — С. 168—174.
3. Barry J., Akdogan G., Smyth P. et al. Application areas for PCBN materials // Ind. Diamond Rev. — 66, N 3. — 2006. — P. 46—53.
4. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. — Обработка материалов лезвийным инструментом / Под ред. С. А. Клименко. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ “Алкон” НАНУ, 2006. — Т. 5. — 316 с.
5. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Беженар Н. П. и др. Поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бора // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ НАН Украины, 2005. — С. 122—128.
6. Пат. 25281 Україна, МКИ С 04 В 35/5831. Спосіб спікання композиційного матеріалу на основі кубічного нітриду бору / М. В. Новіков, О. О. Шульженко, М. П. Беженар, С. А. Божко. — Заявл. 21.07.97; Опубл. 25.12.98, Бюл. № 6.
7. Беженар М. П., Лошак М. Г., Шульженко О. О. та ін. Фізико-механічні властивості композитів системи cBN—Al залежно від густини, фазового складу і структури // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2008. — Вып. 11. — С. 164—171.
8. Беженар Н. П., Коновал С. М., Божко С. А. и др. Реакционное взаимодействие в системе cBN—Al при высоком давлении // Физика и техника высоких давлений. — 2009. — 19, № 2. — С. 41—47.
9. Бакуль В. Н., Евдокименко В. В., Литвинова Л. Н. и др. Установка для измерения микротвердости алмаза при высоких температурах // Синт. алмазы. — 1978. — Вып. 1. — С. 20—21.

10. Марків В. Я., Білявина Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої Міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали. КФМ 97”, Львів, 4—16 жовт. 1997 р. — Львів: Вид-во НТШ, 1997. — С. 260—261.
11. Беженар М. П. Дослідження пластичної деформації та утворення твердих розчинів при спіканні кубічного нітриду бору з тугоплавкими сполуками // Сверхтв. материалы. — 1999. — № 2. — С. 24—28.
12. Williamson G., Smallman R. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Sherrer spectrum // Philos. Mag. — 1956. — N 1. — P. 34—38.
13. Подрезов Ю. Н. Структурная чувствительность вязкости разрушения в интервале вязкохрупкого перехода // Электронная микроскопия и прочность материалов. — Киев: ИПМ НАН Украины, 1999. — С. 16—27.
14. Кузенкова М. О., Дуб С. М., Фесенко І. П., Шмегера Р. С. Високотемпературний відпал AlN-кераміки // Сверхтв. материалы. — 2003. — № 3. — С. 10—15.
15. Фесенко І. П. Функціональні та конструкційні матеріали на основі AlN // Там же. — 2002. — № 2. — С. 43—51.
16. Беженар Н. П., Божко С. А., Романко Л. А., Білявина Н. Н. Твердость и электрическое сопротивление композитов системы cBN—Al—TiC (TiN), полученных реакционным спеканием при высоком давлении // Там же. — 2006. — № 3. — С. 34—43.
17. Беженар Н. П., Шульженко А. А., Божко С. А. и др. Перестройка деформационной субструктуры поликристаллов при спекании в условиях высоких давлений микронных и субмикронных порошков КНБ // Там же. — 2002. — № 4. — С. 24—34.
18. Кислый П. С., Неронов В. А., Прихна Т. А., Бевза Ю. В. Бориды алюминия. — Киев: Наук. думка, 1990. — 192 с.
19. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Казо И. Ф. О температурной зависимости условного предела текучести кристаллических материалов // Докл. АН СССР. — 1984. — 276, № 6. — С. 1399—1401.
20. Борисенко В. А. Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. — Киев: Наук. думка, 1984. — 212 с.
21. Бакуль В. Н., Лошак М. Г., Мальнев В. И. Микротвердость алмаза и ее зависимость от температуры // Синт. алмазы. — 1978. — Вып. 1. — С. 7—11.
22. Novikov N. V., Sirota Yu. V., Mal'nev V. I., Petrusha I. A. Mechanical properties of diamond and cubic BN at different temperatures and deformation rates // Diamond Relat. Mater. — 1993. — 2, N 9. — P. 1253—1256.
23. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. — Киев: Наук. думка, 1975. — 315 с.

Ін-т надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України
Київський національний ун-т
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 12.10.09