

ТВЕРДОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Петруша И.А., Смирнова Т.И., Осипов А.С., Стратийчук Д.А., Шишонок Н.А.*

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Украина, 04074, Киев, ул. Автозаводская, 2; e-mail: dialab@ism.kiev.ua

* – ГНУ Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ
220007, Минск, П.Бровки, 17

Состав и структурное состояние внутренних границ раздела оказывают существенное влияние на свойства керамических материалов, включая прочность, высокотемпературную ползучесть, электрические, оптические и теплофизические характеристики. При спекании порошков кубического нитрида бора (КНБ) в условиях высоких давлений и температур формирование границ раздела (морфология и чистота межзеренных границ) связано с процессами хрупкого разрушения и пластической деформации, рекристаллизацией, а также с сегрегационными явлениями. Во многих случаях положительная роль активирующих спекание добавок сочетается с отрицательным влиянием их на физико-механические свойства получаемых керамик, поскольку связующие фазы локализуются на межзеренных границах, ослабляя их.

Поиск технологических вариантов получения поликристаллических материалов КНБ (ПКНБ) с чистыми межзеренными границами неизбежно приводит к необходимости использования высокочистых исходных материалов, среди которых наибольшее значение имеет пиролитический нитрид бора (П-НБ), получаемый методом химического газофазного осаждения [1]. По требованиям промышленного стандарта суммарное содержание металлических микропримесей в материале не должно превышать 0,05 масс.%. По данным масс-спектрального анализа в П-НБ различных партий суммарное содержание микропримесей С, О, F, К, Mg, Mn, Al, Si, Са, Cu и Fe колеблется в пределах от сотых до десятых долей процента. П-НБ с низкой степенью трехмерной упорядоченности структуры по уровню дисперсности структурных составляющих можно отнести к наноструктурированным массивным материалам нитрида бора.

Изучению закономерностей фазовых и структурных превращений в П-НБ посвящены, в частности, работы [2–3], в которых показана возможность получения высокочистого ПКНБ в результате прямого твердофазного превращения, развивающегося в исходной наноструктуре при термобарическом воздействии. Формирование зеренной структуры ПКНБ с внутренними границами рекристаллизационного происхождения происходит в массивном материале в процессе зарождения и роста новой фазы. Необходимые параметры процесса создаются в аппаратах высокого давления типа «тороид», обеспечивающих возможность получения поликристаллов диаметром до 14 мм.

В зависимости от дисперсности структурного состояния ПКНБ можно разделить на две группы: 1) ПКНБ(тз) – материалы с тонкозернистой структурой (размер зерна $d = 0,1–0,4$ мкм, т.е. нижний предел примыкает к нанообласти); 2) ПКНБ(кз) – материалы с крупнозернистой структурой ($d = 2–10$ мкм). Структуры первого типа образуются из наноструктурированного П-НБ в процессе твердофазного превращения с участием динамической первичной рекристаллизации. Низкотемпературная стадия рекристаллизации протекает на этапе незавершенного фазового перехода и ее движущая сила определяется совместным действием внешней нагрузки и фазового наклепа [2–3]. Структура ПКНБ(кз) формируется на этапах интенсивной собирательной рекристаллизации при температурах

выше 2770 К ($p \approx 8$ ГПа). Плотность ПКНБ(кз) приближается к теоретической и составляет $\sim 3,48$ г/см³, что соответствует пористости материала около 0,06 %, которая, очевидно, обусловлена дисперсным порообразованием в границах.

Одним из наиболее ярких свидетельств различия физико-механических свойств чистых ПКНБ, монокристаллов и материалов керамического типа на основе КНБ является отличие их прочностных характеристик. Показатель прочности (F) при одноосном статическом сжатии (для частиц порошка или дробленого продукта) определяли по методике, предусмотренной ГСТУ 3292–95. Полученные результаты (рис. 1а) свидетельствуют о том, что высокочистый ПКНБ существенно превосходит отмеченные материалы и соответствует по показателю прочности алмазам АС20–АС50.

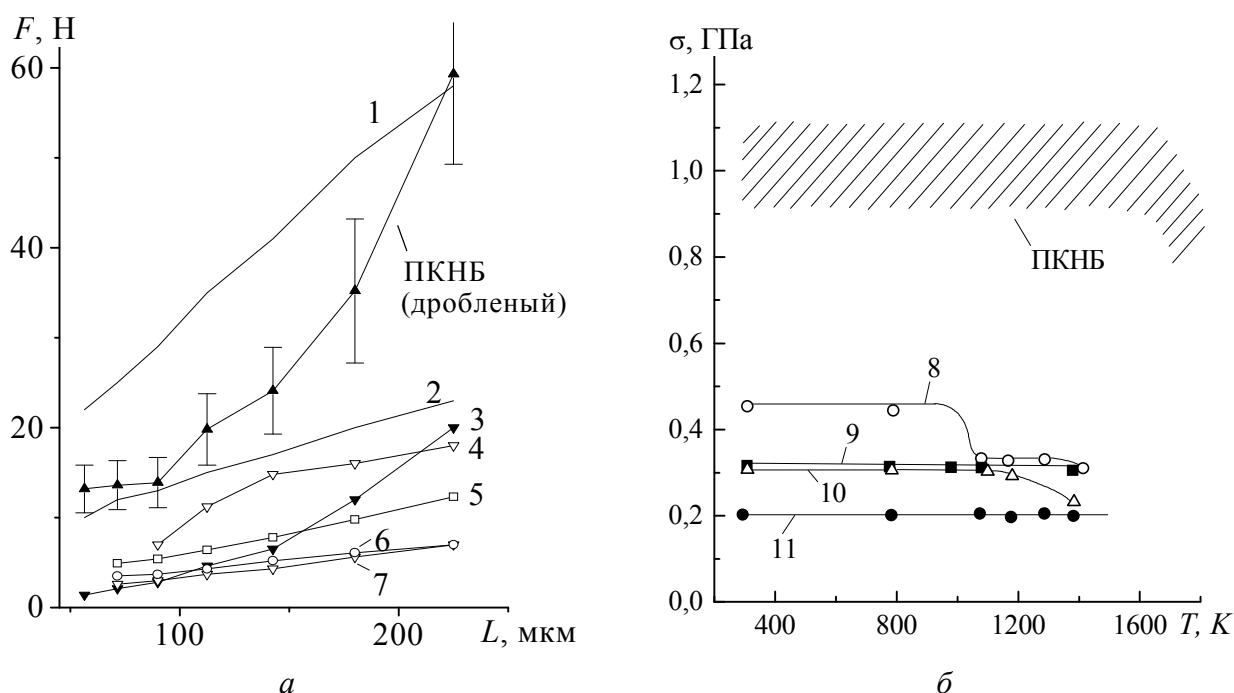


Рис. 1. Зависимости показателя прочности (а) и предельных растягивающих напряжений (б) соответственно от размера частиц и температуры для различных материалов: 1 – алмаз (АС 50); 2 – алмаз (АС 20); 3 – киборит (дробленый продукт); 4 – кибор (КТ); 5 – гексанит-А (дробленый продукт из гексанита-Р); 6 – кубонит (КР); 7 – эльбор (ЛД); 8 – эльбор-РМ; 9 ..– киборит; 10 – гексанит-Р; 11 – композит 05-ИТ..

Для таких материалов на основе КНБ, как киборит и гексанит-Р известны зависимости F от размера частиц, а также температурные зависимости предельных растягивающих напряжений при диаметральной сжатии (σ) образцов [4] (рис. 1б). С учетом масштабного фактора находится соответствие между F и σ . Для поликристаллов ПКНБ, исходя из данных рис. 1а, рассчитанное значение $\sigma \approx 0,9–1,1$ ГПа (рис. 1б)..

Высокая теплопроводность и электроизоляционные характеристики ПКНБ (табл.) обуславливают возможность их использования в твердотельной электронике (функциональные элементы, теплоотводы), радиоэлектронике (вакуумплотные радиопрозрачные окна в системах закачки и вывода СВЧ-энергии), в атомной промышленности (окна, стойкие к нейтронному и другим видам высокоэнергетического излучения).

Таблица. Физико-механические характеристики и некоторые физические свойства поликристаллического КНБ

Свойства и характеристики	Поликристаллы	
	КНБ(тз)	КНБ(кз)
Плотность абсолютная, г/см ³	3,473–3,49	
Пористость, %	0,06–0,54	
Размер зерен в структуре, мкм	0,1–0,4	2–10
Твердость при наноиндентировании ($P = 50$ мН)	91,7±2,2	71,1±8,9
Твердость по Виккерсу ($P = 5$ Н), ГПа	76,5	–
Твердость по Кнупу ($P = 5$ Н), ГПа	50–58	38–45
Трещиностойкость K_{Ic} , МН/м ^{3/2} : индентор Виккерса ($P = 49$ Н) индентор Виккерса ($P = 98$ Н)	6,4±0,8 –	– 10,5±0,8
Показатель прочности (метод по ГСТУ 3292-95), Н: средний размер частиц – 90 мкм – 180 мкм – 225 мкм	11,1–16,5 27,5–43,0 48,0–68,4	
Прочность (предельное растягивающее напряжение при диаметральной сжатии), ГПа	0,9–1,1 (в диапазоне 300–1500 К)	
Модуль Юнга (метод наноиндентирования), ГПа	875±24	762±75
Упругие модули (акустический метод), ГПа:		
Модуль Юнга	923±25	795±36
Модуль сдвига	~389	~344
Модуль всестороннего сжатия	~490	~386
Коэффициент Пуассона	0,186	0,157
Теплопроводность при 300 К, Вт/(м·К)	160–200	400–600
Удельное электросопротивление при 300 К, Ом·см	10 ¹³ –10 ¹⁴	
Коэффициент термического расширения (метод дилатометрии), К ⁻¹	2,13 · 10 ⁻⁶ (при 300 К) 6,68 · 10 ⁻⁶ (при 1200 К)	
Диэлектрическая проницаемость (СВЧ диапазон)	7,1–7,5	
Тангенс угла диэлектрических потерь (~10 ГГц)	(2–7) · 10 ⁻⁴	

Повышенные твердость и прочность высокочистого поликристаллического КНБ делают его также перспективным для применений в режущем инструменте.

Работа выполнена при содействии ГФФИ Министерства образования и науки Украины, проект № 10.02/014..

Литература

1. Б.Н. Шарупин, А.Е. Кравчик, М.М. Ефременко, Р.Ю. Маметьев, Е.В. Тупицина, А.С. Осмаков. ЖПХ **63**, 8, 1698 (1990)..
2. И.А. Петруша.. Фазовые и структурные превращения пиролитических материалов нитрида бора при высоких давлениях: Дис. ... д-ра тех. наук. ИСМ НАН Украины, Киев.. (2002) 350 с.
3. Г.С. Олейник, И.А. Петруша, Ю.И. Лежненко, Н.В. Даниленко. Сверхтв. матер....2, 24 (1995).
4. В.Г. Алешин, В.Д. Андреев, Г.П. Богатырева, С.А. Божко, А.А. Будяк, А.С. Вишневский, Синтетические сверхтвердые материалы. Наук. думка, Киев (1986) **1**, 280 с.