

# Получение, структура, свойства

УДК 620.22-419.004.12:661.657.5:621.941

**Д. В. Туркевич, V. Bushlya\*, J.-E. Ståhl** (г. Лунд, Швеция)

**И. А. Петруша, Н. Н. Белявина, В. З. Туркевич\*\*** (г. Киев)

\*volodymyr.bushlya@iprod.lth.se

\*\*vturk@ism.kiev.ua

## **НР-НТ-спекание, микроструктура и свойства В<sub>6</sub>О-, TiC-содержащих композитов на основе сBN**

*Изучена возможность использования в качестве связки в композитах с низким содержанием сBN сверхтвердого субоксида бора В<sub>6</sub>О, характеризующегося более высокими механическими характеристиками, чем TiC, широко используемый в коммерческих материалах. С помощью аппарата высокого давления типа “тороид” при давлении 7,7 ГПа в диапазоне температур от 1500 до 2000° С были синтезированы композиты с содержанием сBN 60 % (по объему) и различным составом связок, включающих В<sub>6</sub>О и TiC. С использованием электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа, изучены микроструктура, фазовый и элементный состав полученных композитов. Методом индентирования изучены их механические свойства. Установлена работоспособность синтезированных композитов при точении закаленной холодноштамповой стали.*

**Ключевые слова:** сверхтвердые композиты, кубический нитрид бора, субоксид бора, карбид титана.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Среди инструментальных материалов на основе кубического нитрида бора (сBN) выделяют материалы с высоким содержанием сBN (70–95 % (по объему)) с металлической или керамической связкой (группа ВН) и композиты с низким содержанием сBN (45–65 % (по объему)) в керамической матрице (группа ВL) [1, 2]. Распространенными вариантами систем для получения композитов ВL-группы являются системы сBN–TiC, сBN–TiN и сBN–Ti(C,N) с небольшим количеством Al в качестве геттера кислорода [3]. Известно, что на операциях чистового точения закаленных сталей [4], а также жаропрочных никелевых сплавов [5], материалы группы ВL имеют значительно более высокую работоспособность по сравнению с композитами группы ВН.

© Д. В. ТУРКЕВИЧ, V. BUSHLYA, J.-E. STÅHL, И. А. ПЕТРУША, Н. Н. БЕЛЯВИНА, В. З. ТУРКЕВИЧ, 2015

В [6] отмечается, что в процессе резания инструментом из композита с матрицей на основе TiC в контактной зоне деталь–инструмент формируется защитный адгезионный слой, препятствующий взаимной диффузии элементов обрабатываемой заготовки и резца. При операциях с низкой скоростью резания температура в зоне резания невысока, скорость образования и толщина адгезионного слоя невелики и слой удаляется из зоны резания вместе со стружкой, не препятствуя химическому взаимодействию cBN с обрабатываемым материалом. Использование в качестве связки TiC, имеющего низкую теплопроводность, позволяет повысить температуру в зоне резания и сохранить постоянное присутствие адгезионного слоя. Более детальный анализ состава адгезионного слоя, формирующегося на композите со связкой на основе Ti(C,N), проведен в [7]. Отмечено, что слой состоит из элементов, входящих в состав заготовки, и высказано предположение о том, что защитное действие адгезионного слоя можно объяснить ограничением площади контакта материала заготовки и cBN, который приводит к химической деградации режущей поверхности.

Тем не менее, композиты со связками на основе карбида и нитрида титана, имеют недостатки, связанные с относительно невысокими механическими свойствами. Твердость TiC, как известно [8], не превышает  $HV = 26$  ГПа, а коммерческие композиты cBN–TiC имеют твердость  $\sim 27$  ГПа по Кнупу. Следовательно, поиск сверхтвердой альтернативы TiC и его аналогам является перспективным направлением исследований. Такой альтернативой может быть субоксид бора ( $B_6O$ ), кристаллическая решетка которого представляет собой икосаэдры атомов бора, соединенные атомами кислорода [9]. Сверхтвердый  $B_6O$  известен своими высокими механическими свойствами, сравнимыми с таковыми у cBN. Твердость и трещиностойкость поликристаллического  $B_6O$  (с добавкой 2,2 % (по объему) алюминия) может достигать  $HV = 32\text{--}38$  ГПа [10–13] и  $3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  соответственно [14], причем твердость его композитов при температуре  $1000^\circ\text{C}$  снижается лишь до  $HV = 17$  ГПа [15], что значительно выше аналогичного показателя у TiC –  $HV = 5$  ГПа [8]. Стехиометрический  $B_6O$  может быть получен уже при давлении 1 ГПа [16].

Несмотря на перспективность использования  $B_6O$  как материала связки, композиты, содержащие субоксид и кубический нитрид бора, изучены недостаточно. В [17, 18] сообщается о результатах создания материала, который содержит  $B_6O$ , субнитрид бора  $B_{13}N_2$  и cBN. Было показано, что  $B_6O$  и  $B_{13}N_2$  не образуют твердых растворов и имеют индивидуальные области первичной кристаллизации. В [12] исследовано спекание  $B_6O$  с cBN в разных соотношениях при давлении 5 ГПа и показано, что твердость и трещиностойкость композитов зависит от количества cBN в них, достигая максимума при 60 % (по объему) [19].

В данной работе выполнена серия экспериментов по получению cBN-содержащих композитов группы VL с керамической связкой на основе соединений TiC и  $B_6O$ , в которых, как ожидается, связка будет сочетать повышенные механические характеристики со способностью образовывать защитный адгезионный слой при работе инструмента. Исследованы особенности структуры, изменение фазового состава в процессе спекания, механические свойства, а также работоспособность при обработке закаленных сталей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ были использованы порошки cBN марки КМ с размером зерна 2–3 мкм (Институт сверхтвердых материалов

им. В. Н. Бакуля НАН Украины),  $B_6O$  с размером зерна 1–2 мкм (FICTS, Дрезден, Германия) [14] и TiC с размером зерна 4–5 мкм (H. C. Starck GmbH, Германия). Порошки смешивали трехкратным протираем шихты через проволочное сито с размером ячеек  $63 \times 63$  мкм<sup>2</sup>.

При спекании использовали смеси порошков трех составов (табл. 1): серия С1 – cBN– $B_6O$  (получение композитов при более высоких параметрах  $p$ ,  $T$ -воздействия по сравнению с приведенными в [19]); серия С2 – cBN–TiC (аналог коммерческих материалов со связкой из карбида титана); серия С3 – cBN– $B_6O$ –TiC (вариант с комбинированной связкой на основе соединений TiC и  $B_6O$ ).

Спекание проводили при давлении 7,7 ГПа и температурах 1500, 1750, 2000 °С. Применение более высоких температур нецелесообразно из-за возможного контактного плавления нитрида и субоксида бора [17, 18].

**Таблица 1. Состав порошков**

Серия	Состав смеси, % (по объему)		
	cBN	$B_6O$	TiC
С1	60	40	–
С2	60	–	40
С3	60	20	20

Шихту перед спеканием предварительно уплотняли при давлении 0,1 ГПа с помощью специальной пресс-формы, получая образец в форме цилиндра диаметром 13 мм и высотой 7 мм непосредственно в полости графитового нагревателя ячейки высокого давления (рис. 1). Для создания давления 7,7 ГПа использовали аппарат высокого давления типа “тороид” (АВДТ) [20, 21]. Градуировка аппарата по давлению в зависимости от усилия сжатия пуансонов получена фиксацией фазовых превращений в реперных материалах  $Bi$  (2,54 и 7,7 ГПа) и  $PbSe$  (4,32 ГПа) при комнатной температуре. Температуру устанавливали, используя предварительно полученную зависимость температуры от мощности тока в цепи нагревателя с помощью термопарного датчика Pt-6 % Rh/Pt-30 % Rh, спай которого размещали в центре образца. После создания давления образец нагревали до заданной температуры в течение 5 с. Длительность температурного воздействия при постоянной температуре составляла 45 с, после чего в течение 10 с уменьшали мощность тока и снимали давление.

После спекания образцы шлифовали до получения круглой пластины RNGN090300 (согласно ISO1832:2012). Пробоподготовка перед микроскопией и индентированием включала полирование алмазной пастой (9 и 1 мкм), а также коллоидным раствором оксида кремния (0,04 мкм) до получения зеркальной поверхности.

Для исследования микроструктуры образцов и поверхностей износа инструмента использовали электронный сканирующий микроскоп высокого разрешения Hitachi SU8010.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской дифрактометрии в излучении  $CuK\alpha$  с использованием дифрактометра Mythen STOE Darmstad. Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию проводили на образцах серии С3 с применением установки ISIS 300 Microanalysis System Oxford. Микротвердость полученных композитов по Кнупу определяли как среднее 5–7 индентирований при нагрузке 4,9 Н и

выдержке 15 с на микротвердомере Ernst Leitz Wetzlar. Коэффициент трещи-  
нотстойкости определялся методом индентирования с применением индентора  
Виккерса при нагрузке 200 Н на установке Sematic Durometer. Для измерения  
глубины лунки на передней поверхности режущей пластины применялся 3D-  
микроскоп Alicona Infinite Focus Real 3D. Данный микроскоп и способ обра-  
ботки полученных данных позволяют также оценивать потери объема мате-  
риала в процессе износа методом Volume Difference Measurement (VDM).

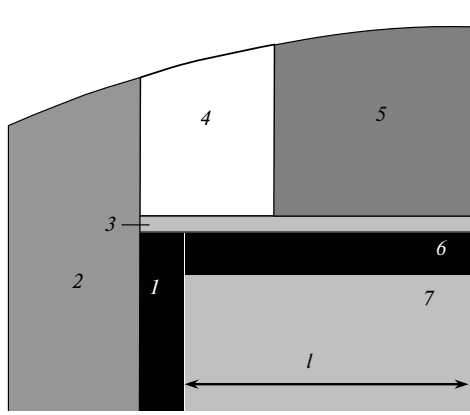


Рис. 1. Сборка ячейки высокого давления (четверть осевого сечения): 1 – графитовый нагреватель; 2 – контейнер из литографического камня; 3 – токоподвод из молибдена (0,4 мм); 4 – теплоизолирующее кольцо из пирофиллита; 5 – осевой нагреватель (смесь графита с  $Zr_2O$ ); 6 – крышка из графита; 7 – образец;  $l = 6,5$  мм.

Работоспособность полученных образцов исследовали при чистовом то-  
чении закаленной холодноштамповой стали Vanadis 4E ( $HRC\ 58,6$ ) [22].  
Сравнение проводилось по величине фаски износа на задней поверхности  
режущей пластины, формирующейся при точении на скорости резания  $v_c =$   
200 м/мин, подаче  $f = 0,15$  мм/об и глубине резания  $a_p = 0,3$  мм при суммар-  
ном пути резания 0,87 км.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### сBN–В<sub>6</sub>О

Результаты рентгеновских и электронно-микроскопических исследований  
группы образцов серии С1 (сBN–В<sub>6</sub>О) свидетельствуют об отсутствии хими-  
ческого взаимодействия сBN с В<sub>6</sub>О во всем диапазоне температур спекания  
(1500–2000 °С), поскольку промежуточные слои, возникающие при твердо-  
фазных реакциях между компонентами смеси на межфазных границах, в  
композите не наблюдаются. Имеет место некоторая пространственная неод-  
нородность в распределении частиц сBN по объему матрицы В<sub>6</sub>О (рис. 2).  
Матрицу составляют крупные частицы В<sub>6</sub>О размером от 3 до 15 мкм. Микро-  
структура образцов, спеченных при температурах 1500 и 2000 °С, подобна  
описанной выше.

Химическое взаимодействие субоксида и нитрида бора не наблюдали и  
при спекании порошков в условиях более низкого давления 5 ГПа [17, 19]. В  
смеси В<sub>6</sub>О с гексагональным нитридом бора (hBN) образование новых фаз не  
фиксировали вплоть до температуры 2430 °С, хотя при 2000 °С при указан-  
ном давлении наблюдается контактное эвтектическое плавление компонентов

бинарной смеси [17]. По данным [19], при 5 ГПа  $B_6O$  не взаимодействует также и с cBN.

Особенностью образцов серии С1, полученных при температуре 2000 °С, является образование на поверхности композита в зоне контакта с графитом (см. рис. 1) сплошного алмазного слоя толщиной до ~ 30 мкм (рис. 3). Очевидно, возможность кристаллизации алмаза связана с появлением пресыщенных углеродом расплавов в системе cBN- $B_6O$ -C при достаточно высоких температурах эксперимента. Морфологические особенности слоя могут свидетельствовать о гетероэпитаксиальной нуклеации алмаза на поверхности частиц cBN и его росте из раствора в расплаве, контролируемом правилами геометрического отбора. Отметим, что в [23] описан аналогичный процесс кристаллизации алмаза на поверхности керамики в системе cBN-Al-C. Также о спонтанной кристаллизации алмаза в наиболее близкой системе hBN-B-C в условиях высоких давлений и температур сообщалось в [24].

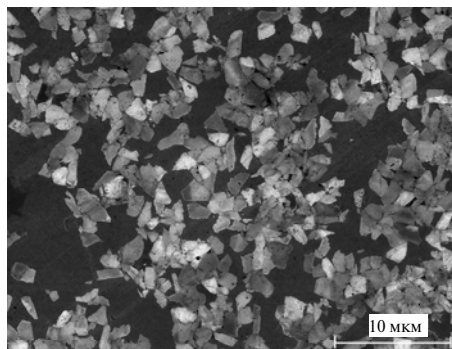
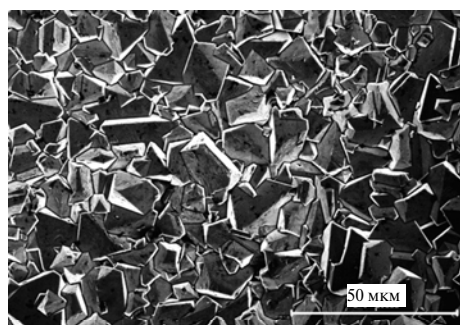
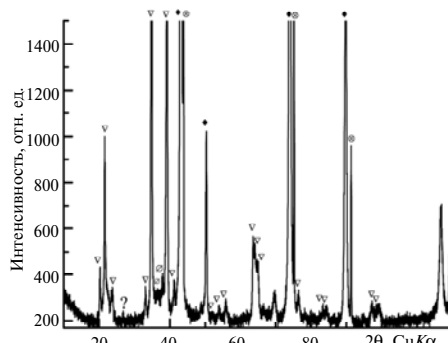


Рис. 2. Микроструктура образца cBN- $B_6O$ , спеченного при 1750 °С; мелкие светлые зерна – кубический нитрид бора, крупные темные области – субоксид бора.



*a*



*б*

Рис. 3. Алмазный слой на поверхности образца серии С1 (cBN- $B_6O$ ), спеченном при 2000 °С: *a* – морфология ростового фронта (“щетка”); *б* – дифрактограмма поверхности образца; cBN (◆),  $B_6O$  (∇), C(d) (⊙),  $B_4C$  (◻), C(g) (?).

### cBN-TiC

В отличие от композитов серии С1, в которых компонент  $B_6O$  образует керамическую матрицу, включающую изолированные частицы cBN или их скопления, структура образцов серии С2 (cBN-TiC), наоборот, характеризуется матрицей из взаимосвязанных скоплений частиц cBN, в которой зоны TiC преимущественно изолированы друг от друга и имеют размеры от 5 до 20 мкм. Как и в случае с образцами серии С1, на межфазных границах какие-либо следы химического взаимодействия cBN с TiC отсутствуют даже после спекания при температуре 2000 °С (рис. 4, *a*). Вместе с тем результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии некоторого количества диборида и карбонитрида титана (см. рис. 4, *б*). Вполне возможно, что образование  $TiB_2$  происходит вследствие нестехиометрии TiC, в котором содер-

жание углерода может снижаться до 40 % (ат.) [25]. В подрешетке титана вакансии отсутствуют, а в подрешетке углерода при комнатной температуре количество вакансий достигает 34 %. Титан из TiC реагирует с бором из BN, азот которого заполняет вакансии в TiC, образуя Ti(C,N). Один из вариантов такой реакции, не связанной с выделением газообразного азота, можно представить следующим соотношением:

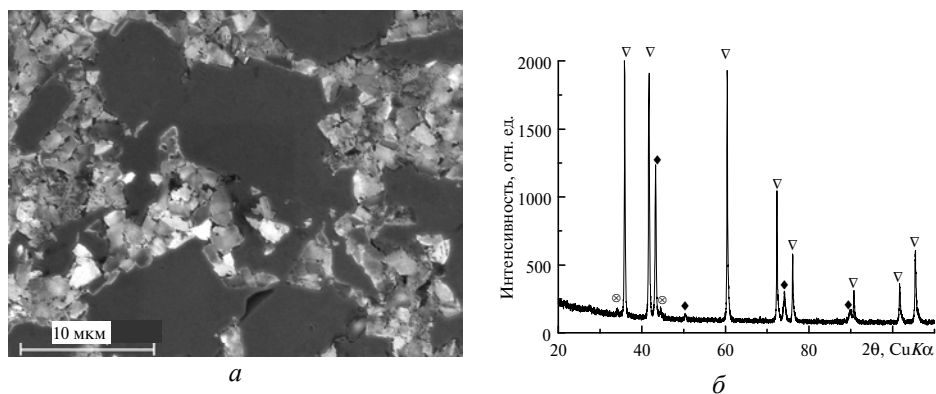
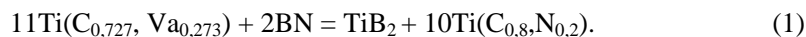


Рис. 4. Структура композита cBN–TiC, полученного при 2000 °С: *a* – скопления мелких частиц cBN, образующих при спекании матрицу, содержащую TiC (большие темные области); *б* – дифрактограмма образца; cBN (◆), Ti(C,N) (▽), TiB<sub>2</sub> (⊙).

#### cBN–B<sub>6</sub>O–TiC

В композитах серии С3 (cBN–B<sub>6</sub>O–TiC), спеченных при температуре 1500 °С, как и в композитах серий С1 и С2, на межфазных границах cBN с TiC и B<sub>6</sub>O признаки химического взаимодействия не выявлены (рис. 5). Матрицу составляют крупные темно-серые участки TiC размером до 8 мкм. По краям таких участков наблюдается химическое взаимодействие, продукты которого образуют промежуточные слои толщиной 0,5–2 мкм. Также на микрофотографии видны небольшие темные пористые области B<sub>6</sub>O размером до 3 мкм. Наличие пор может свидетельствовать о формировании газообразных продуктов в процессе НР-НТ-обработки.

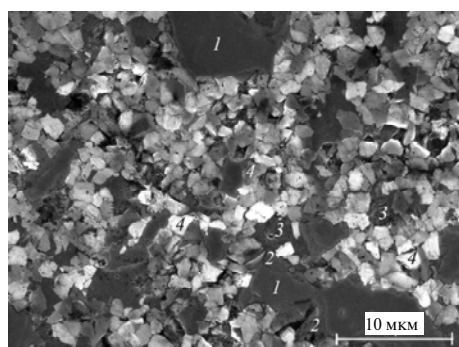


Рис. 5. Структура композита cBN–TiC–B<sub>6</sub>O, полученного при 1500 °С: 1 – TiC; 2 – области контакта с TiC, в которых обнаруживается TiB<sub>2</sub>; 3 – участки B<sub>6</sub>O с пористой структурой; 4 – частицы cBN.

Особенно отчетливо исходные фазы и продукты химических реакций видны в композитах, полученных при температурах 1750 и 2000 °С (рис. 6, 7). При этом следов какого-либо взаимодействия с cBN не обнаружено, B<sub>6</sub>O сохранился только в виде локальных включений, отделенных от TiC кристаллами cBN.

Сопоставление изображений поверхности образца в обратноотраженных электронах и в характеристическом излучении для элементов, входящих в начальные составы, указывает на то, что темно-серые зерна состоят из бора и азота и, соответственно, представляют cBN

(рис. 8). Светлые области, согласно энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), состоят из титана и углерода, а серые, которые каймой окружают вышеупомянутые светлые, – из титана, бора и углерода. Логично предположить, что серые области – результат химического взаимодействия между  $B_6O$  и  $TiC$  с образованием  $TiB_2$ , который, наряду с  $V_4C$ , и составляет основную массу этой каймы. Кроме того, как показывает EDX-анализ, отдельные зерна  $B_6O$ , изолированные от  $TiC$  зернами  $cBN$ , непрореагировали.

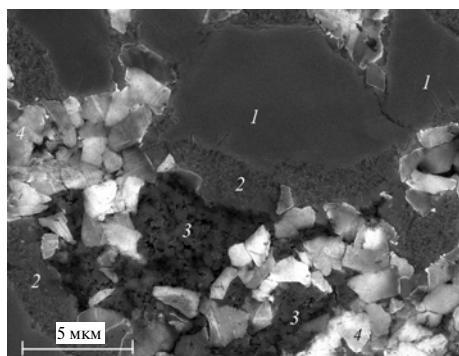


Рис. 6. Структура композита  $cBN-TiC-B_6O$ , полученного при 1750 °C: 1 –  $TiC$ ; 2 – продукты взаимодействия  $TiC$  с  $B_6O$ ; 3 – участки  $B_6O$  с пористой структурой; 4 – частицы  $cBN$ .

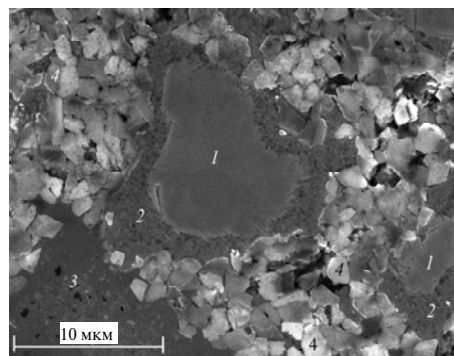


Рис 7. Структура композита  $cBN-TiC-B_6O$ , полученного при 2000 °C: 1 –  $TiC$ ; 2 – продукты взаимодействия  $TiC$  с  $B_6O$ ; 3 – участки  $B_6O$  с пористой структурой; 4 – частицы  $cBN$ .

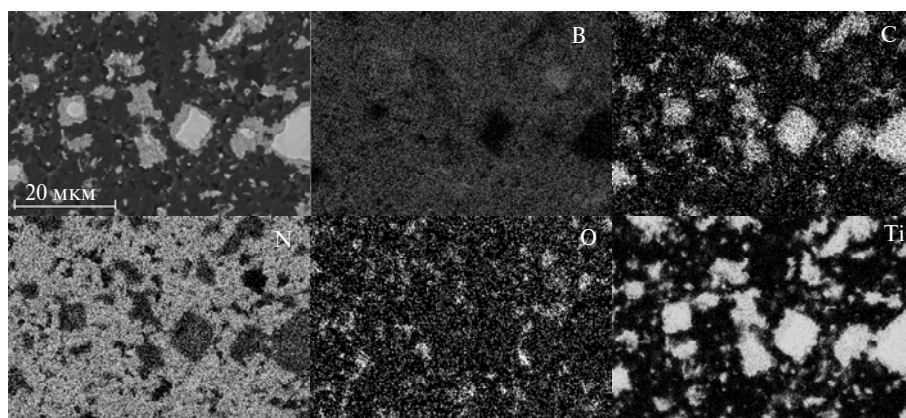


Рис. 8. Результаты EDX-анализа образца  $cBN-TiC-B_6O$ ;  $T = 2000$  °C.

Данные качественного и количественного рентгенофазового анализа для образцов серии С3 свидетельствуют о прохождении реакции  $B_6O$  с  $TiC$  с образованием  $TiB_2$  и  $V_4C$ , причем с увеличением температуры интенсивность реакции возрастает (рис. 9). На дифрактограмме образца, спеченного при 1500 °C, присутствуют линии, соответствующие межплоскостным расстояниям  $B_6O$  (основные линии 104 и 021 соответствуют межплоскостным расстояниям, близким к 2,568 и 2,284 Å соответственно). На дифрактограммах образцов, полученных при температурах 1750 и 2000 °C, ситуация меняется. Рассчитанные периоды решетки ближе к решетке субкарбида бора  $V_{13}C_2$  ( $a = 5,597$  Å и  $c = 12,064$  Å), т. е., возможно, происходит образование твердого раствора на основе решетки  $V_4C$  и содержащего до ~ 13,3 % (ат.) углерода.

Анализ литературных данных [25] показал, что область гомогенности  $B_4C$  простирается от 12 до 20 % (ат.) С, что коррелирует с данными приведенного фазового анализа.

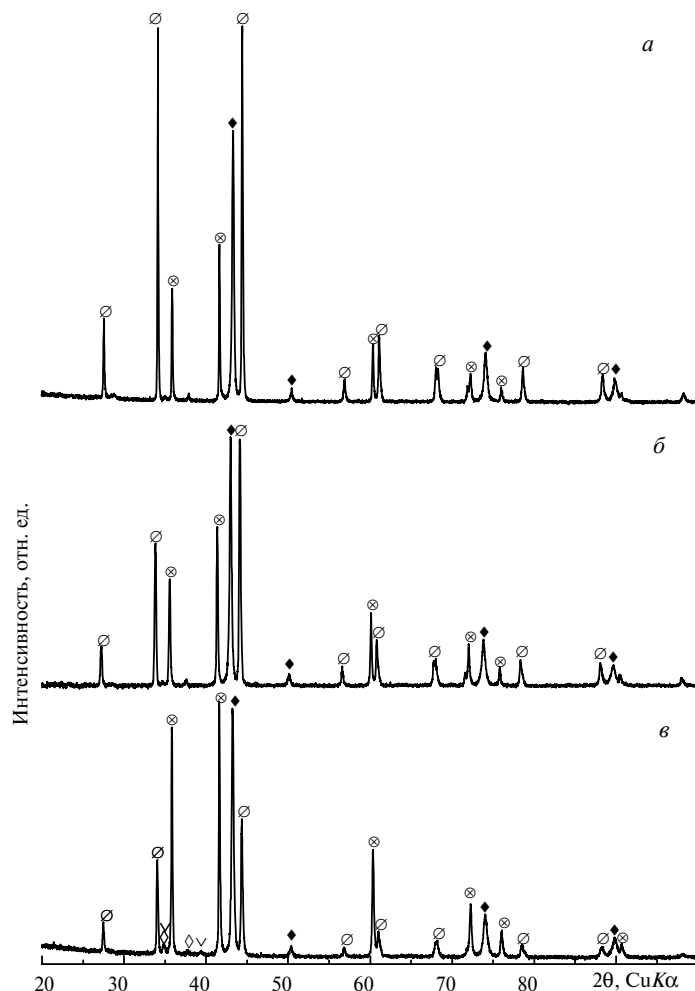


Рис. 9. Результаты рентгенофазового анализа образцов серии  $sBN-TiC-B_2O_3$ , спеченных при температурах 1500 (а), 1750 (б) и 2000 (в) °С:  $sBN$  (◆),  $TiB_2$  (○),  $TiC$  (⊗),  $B_2O_3$  (∇),  $B_4C$  (◇).

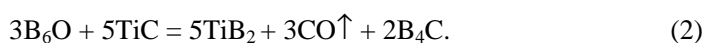
Сводные данные по количественному анализу, приведенные в табл. 2, показывают тенденцию к увеличению содержания диборида титана и уменьшению количества карбида титана в образцах с ростом температуры спекания.  $B_4C$  и  $B_2O_3$  не учтены при расчетах количества фаз из-за своей рентгеноаморфности, однако объемное соотношение между  $sBN$  и титаносодержащей фазами в начальных составах ( $sBN/TiC = 3/1$ ) сохраняется и в результатах количественного фазового анализа композитов (75,3 % (по объему)  $sBN$  к 7,0 (по объему)  $TiC$  и 17,7 % (по объему)  $TiB_2$  при 2000 °С). Расчет относительного количества фаз показывает, что при температуре спекания 2000 °С происходит практически полное прохождение реакции между субоксидом бора и карбидом титана.



**Таблица 2. Результаты количественного фазового анализа образцов серии СЗ**

Температура спекания, °С	сBN		TiC		TiB <sub>2</sub>	
	% (по массе)	% (по объему)	% (по массе)	% (по объему)	% (по массе)	% (по объему)
1500	72,9(3)	78,4(4)	14,6(1)	11,1(3)	12,5(7)	10,5(6)
1750	71,0(3)	76,6(4)	12,2(6)	9,3(5)	16,8(3)	14,1(3)
2000	69,8(2)	75,3(3)	9,1(5)	7,0(4)	21,1(1)	17,7(1)

Согласно термодинамическим расчетам, реакция В<sub>6</sub>О с TiC при заданных давлениях и температурах наиболее предпочтительно будет протекать по следующей химической реакции:



Результат такого взаимодействия, сопровождающегося выделением газовой фазы, и наблюдали при анализе микроструктуры и фазового состава. Рост температуры и приложение давления увеличивают интенсивность реакции. Так, при 1500 °С свободная энергия Гиббса  $\Delta G_{1500} = -520$  кДж/моль, а при увеличении температуры до 2000 °С  $\Delta G_{2000} = -550$  кДж/моль (при атмосферном давлении). Приложение давления (7,7 ГПа), в свою очередь, приводит к еще большему сдвигу равновесия реакции вправо:  $\Delta G_{1500} = -780$  кДж/моль и  $\Delta G_{2000} = -810$  кДж/моль (с учетом того, что ячейка высокого давления не является газоплотной и СО покидает реакционный объем).

### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ И ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ

Твердость образцов серии сBN–В<sub>6</sub>О достигает максимального значения  $HK = 34,5$  ГПа при температуре спекания равной 1750 °С и незначительно снижается до  $HK = 33,5$  ГПа при 2000 °С, что, скорее всего, обусловлено потерей В<sub>6</sub>О кислорода и его стехиометричности (рис. 10, а).

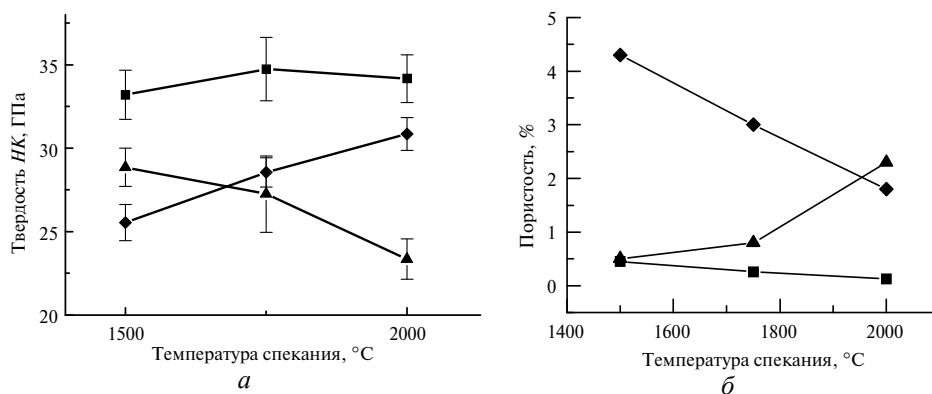


Рис. 10. Зависимость микротвердости по Кнупу (а) и величины пористости образцов серий С1 (■), С2 (◆) и С3 (▲) (б) от температуры спекания.

Пористость композитов С1, определенная с учетом плотности фаз и их объемного содержание, при этом снижается с 0,45 до 0,13 % (см. рис. 10, б). Твердость композитов серии С2 повышается от 25,5 до 31,0 ГПа, а их порис-

тость уменьшается от 4,4 до 1,8 % при увеличении температуры спекания от 1500 до 2000 °С. Для композитов серии С3 характерно снижение твердости с 29,0 до 23,5 ГПа и резкое повышение пористости до 2,3 %, что является результатом реакции между карбидом титана и субоксидом бора и связанным с ней образованием газообразных продуктов реакции.

С другой стороны, протекание реакции взаимодействия между обеими фазами связки композита, как видно на рис. 11, *а*, приводит к повышению коэффициента трещиностойкости. В то же время, увеличение среди продуктов реакции количества  $V_4C$  и  $TiB_2$  при повышении температуры спекания снижает трещиностойкость полученных композитов.

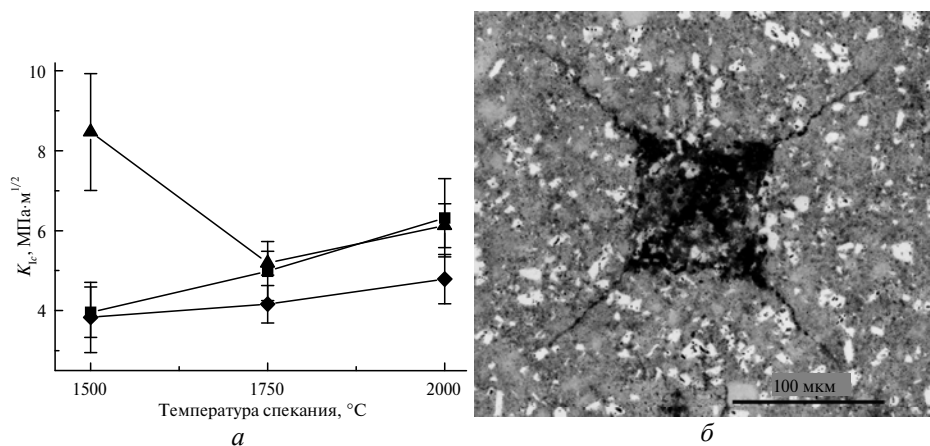


Рис. 11. Зависимость трещиностойкости образцов серий С1 (■), С2 (◆) и С3 (▲) от температуры спекания (*а*) и формирование радиальных трещин при индентировании методом Виккерса (*б*) (образец серии С3, 1500 °С).

В композитах серий С1 и С2, в которых формирование газообразных продуктов не наблюдали, трещиностойкость повышается с увеличением температуры. Следует также отметить, что трещиностойкость этих двух серий превышает значения, ранее полученные для материалов со схожими исходными составами. Можно предположить, что более высокие температура и давление спекания способствовали повышению трещиностойкости композитов.

Работоспособность полученных композитов оценивали по ряду параметров износа инструмента при высокоскоростном точении закаленной холодноштамповой стали Vanadis 4E. Для всех композитов типичная морфология износа включала образование лунки на передней поверхности и площадки износа по задней поверхности режущей пластины (рис. 12). Отличительной особенностью для композитов серии  $sBN-B_6O$  являлось формирование сколов по передней поверхности, как видно из рис. 12, *а*. Такое скалывание, скорее всего, следует связывать с формированием лунки значительной глубины и соответствующим ослаблением инструмента, как показано в [4, 5, 26].

Низкая работоспособность материалов серии С1 также очевидна при анализе рис. 13. Износ по передней и задней поверхности в 5–7 раз превышает аналогичные параметры для инструмента серии  $sBN-TiC$ . Для обоих материалов характерно снижение износа с повышением температуры спекания, в то время как для серии С3 имеет место его увеличение. Это следует отнести как к повышению пористости при росте температуры спекания (см. рис. 10, *б*), так и к появлению карбида бора, обладающего низкой прочностью в ре-

зультате реакции (2), что проявлялось в образовании микроскалываний и локальных выкрашиваний на рабочих поверхностях инструмента.

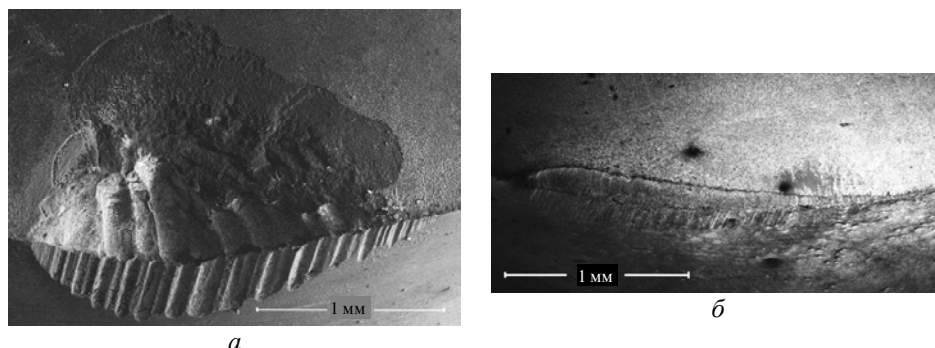


Рис. 12. Износ режущих пластин из композитов серий C1 (а) и C2 (б), спеченных при 1500 °С.

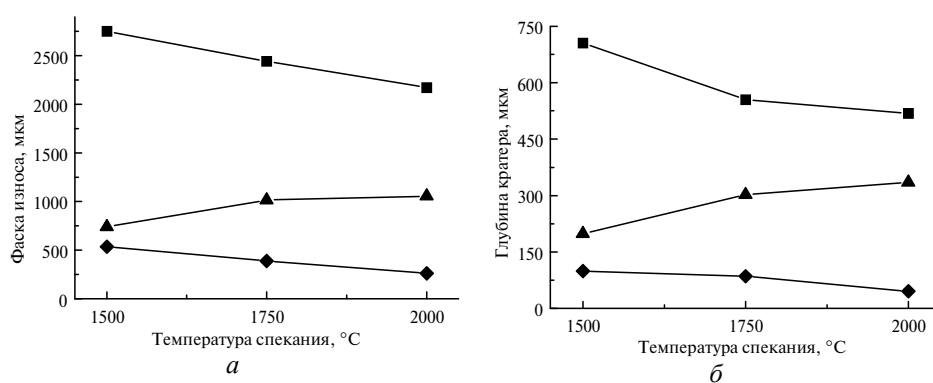


Рис. 13. Зависимость фаски износа по задней поверхности (а) и глубины лунки на передней поверхности режущей пластины (б), сформировавшихся при точении инструментом из композитов серий C1 (■), C2 (◆), C3 (▲), от температуры спекания композита.

Результаты дифференциальных объемных измерений (volume differential measurement, VDM) потери объема материала в процессе износа приведены на рис. 14. Видно, что потери для инструмента из композита серии C1 на порядок превышают аналогичную величину для инструмента из композита серии C2, что дополнительно подтверждает низкую работоспособность композита cBN-B<sub>6</sub>O.

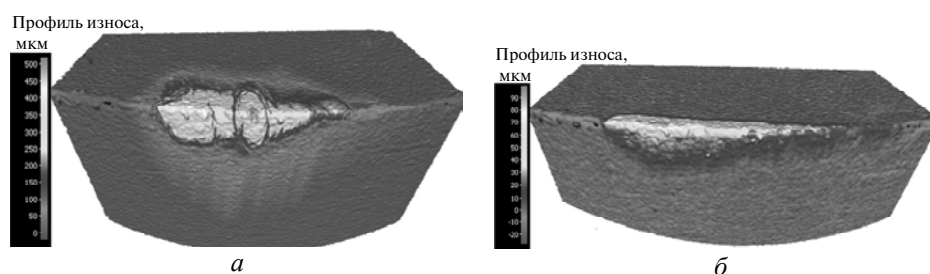


Рис. 14. Результаты VDM-анализа для композитов серии C1 (а) и C2 (б), спеченных при 1750 °С.

Детальное рассмотрение поверхностей износа при большем увеличении (рис. 15) показало, что серия С1 характеризуется преимущественным износом субоксида бора, в то время как зерна кубического нитрида бора остаются практически нетронутыми.

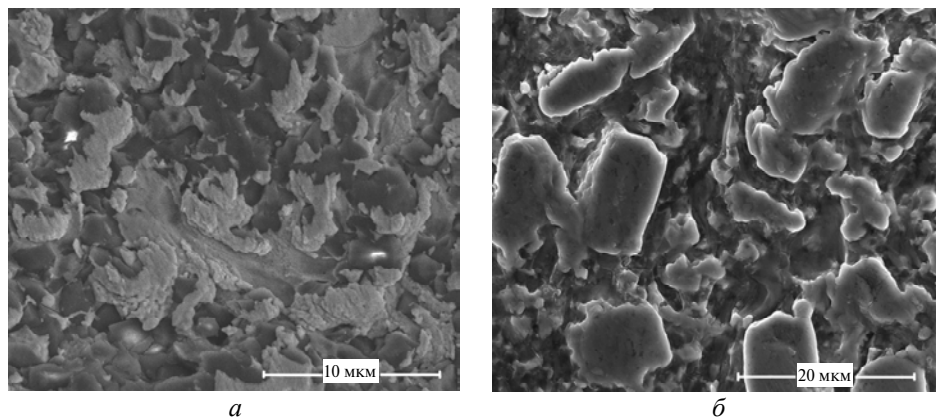


Рис. 15. Поверхность износа композитов серии С1 (а) и С2 (б), спеченных при 1500 °С.

Согласно [27], окисление субоксида бора с формированием  $B_2O_3$  начинается при температуре 600 °С, в то время как для сBN аналогичная температура составляет ~ 1300 °С. С другой стороны TiC, который использовался в качестве связки в серии С2 также имеет низкую стойкость к окислению, особенно при температурах выше 700 °С [28], однако микрофотографии поверхности износа указывают на несоответствие интенсивности износа и температуры начала окисления. На рис 15, б отчетливо видно, что преимущественно изнашивается кубический нитрид бора, а крупные включения TiC изнашиваются незначительно. Согласно данным испытаний работоспособности полученных композитов, высокие механические свойства серии сBN– $B_6O$  нивелируются низкой химической стойкостью связующей фазы  $B_6O$  по отношению к обрабатываемому материалу, вследствие чего эти композиты значительно уступают композитам со связкой из TiC. Серия образцов со связкой на основе  $B_6O$  и TiC обладает невысокими механическими свойствами и низкой работоспособностью, что связано с протеканием реакции (1) и связанными с ней увеличением пористости и формированием  $B_4C$ .

### ВЫВОДЫ

При получении композитов сBN– $B_6O$  не наблюдали протекания реакций или промежуточных фаз во всем диапазоне температур спекания. Твердость таких композитов максимальна при температуре спекания 1750 °С и достигает 34,5 ГПа, а трещиностойкость составляет  $6,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  при температуре спекания 2000 °С.

По данным электронно-микроскопических исследований композитов сBN–TiC также не обнаружено взаимодействия между исходными составляющими, в то время как рентгеновский фазовый анализ указывают на образование Ti(C, N) и незначительного количества  $TiB_2$ . Твердость и трещиностойкость композитов возрастают с повышением температуры спекания и достигают 30,5 ГПа и  $4,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  соответственно.

При спекании композитов сBN–TiC– $B_6O$  происходит химическое взаимодействие между субоксидом бора и карбидом титана с образованием  $TiB_2$  и

$V_4C$  по реакции  $3V_6O + 5TiC = 5TiV_2 + 3CO\uparrow + 2V_4C$ . Интенсивность реакции значительно возрастает с увеличением температуры спекания, твердость композитов при этом уменьшается по мере увеличения температуры спекания с 29 ГПа при 1500 °С до 23,5 ГПа при 2000 °С. Аналогичная картина характерна и для трещиностойкости, которая уменьшается от 8,5 до 6,2 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Наибольшей работоспособностью при точении закаленной холодноштамповой стали Vanadis 4E обладает композит cBN–TiC.

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Sustainable Production Initiative (SPI). Авторы признательны компании “Uddeholm Tooling AB” (Швеция) и ее сотруднику S. Gunnarsson за поддержку. Один из авторов благодарит Шведский Институт за предоставленную исследовательскую стипендию. Авторы также признательны Институту сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины и Лундскому университету (Швеция) за сотрудничество.

*Вивчено можливість використання в якості зв'язки в композитах з низьким вмістом cBN надтвердого субоксиду бору  $B_6O$ , який характеризується вищими за TiC, що широко використовується у комерційних матеріалах, механічними властивостями. За допомогою апарату високого тиску типу “тороїд” під тиском 7,7 ГПа у діапазоні температур від 1500 до 2000 °С було синтезовано композити із вмістом cBN 60 % (за об'ємом) і різним складом зв'язок, які включають в себе  $B_6O$  і TiC. З використанням електронної мікроскопії, а також ретгенофазового аналізу, вивчені мікроструктура, фазовий та елементний склад отриманих композитів. Методом інденування вивчено їх механічні властивості. Встановлено роботоздатність синтезованих композитів під час точіння загартованої холодно штампової сталі.*

**Ключові слова:** надтверді композити, кубічний нітрид бору, субоксид бору, карбід титану.

*The article presents a study of the potential for the use of  $B_6O$  superhard boron suboxide as a binder in composite materials with a low cBN content. Superhard  $B_6O$  is characterized by higher mechanical properties than TiC widely used in commercial materials today. Composites containing 60 vol % cBN and different binder compositions that included  $B_6O$  and TiC have been sintered in a toroid-type high-pressure apparatus at a pressure of 7.7 GPa in a temperature range from 1500 to 2000 °C. The microstructure, phase and elemental composition of the sintered materials have been examined via electron microscopy and X-ray diffraction analysis. Mechanical properties have been analyzed via indentation techniques. The performance of the cutting tools produced from the sintered composites has been evaluated in turning hardened cold work tool steel.*

**Keywords:** superhard composites, cubic boron nitride, boron suboxide, titanium carbide.

1. ISO 513:2012 E. Classification and application of hard cutting materials for metal removal with defined cutting edges – Designation of the main groups and groups of application.
2. Haplin T., Byrne G., Barry J., Ahearne E. The performance of polycrystalline cubic boron nitride tools in continuous, semi-interrupted, and interrupted hard machining // J. Eng. Manuf. – 2009. – **223**. – P. 947–953.
3. Angseryd J., Elfving M., Olsson E., Andrén H.-O. Detailed microstructure of a cBN based cutting tool material // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2009. – **27**, N 2. – P. 249–255.
4. Bushlya V. M., Gutnichenko O. A., Zhou J. M. et al. Tool wear and tool life of PCBN, binderless cBN and wBN–cBN tools in continuous finish hard turning of cold work tool steel // J. Superhard Mater. – 2014. – **36**, N 1. – P. 49–60.
5. Bushlya V., Gutnichenko O., Zhou J. et al. Effects of cutting speed when turning age hardened Inconel 718 with PCBN tools of binderless and low-CBN grades // Mach. Sci. Technol. – 2013. – **17**, N 4. – P. 497–523.

6. Hooper R. M., Shakib J. I., Brookes C. A. Microstructure and wear of TiC–Cubic BN tools // Mater. Sci. Eng. A. – 1988. – **105–106**, Part 2. – P. 429–433.
7. Angseryd J., Andrén, H.-O. An in-depth investigation of the cutting speed impact on the degraded microstructure of worn PCBN cutting tools // Wear. – 2011. – **271**, N 9–10. – P. 2610–2618.
8. Ståhl J.-E. Metal Cutting – Theories and Models. – Fargesta, Sweden: SECO Tools, 2012. – 580 p.
9. Kobayashi M., Higashi I. Structure of B<sub>6</sub>O boron-suboxide by Rietveld refinement // J. Mater. Sci. – 1993. – **28**. – P. 2129–2134.
10. Rizzo H. F., Simmons W. C., Bielsstein H. O. The existence and formation of the solid B<sub>6</sub>O // J. Electrochem. Soc. – 1962. – **109**, N 11. – P. 1079–1082.
11. Sasai R., Fukatsu H., Kojima T., Itoh H. High pressure consolidation of B<sub>6</sub>O-diamond mixtures // J. Mater. Sci. – 2001. – **36**, N 22. – P. 5339–5343.
12. Itoh H., Maekawa I., Iwahara H. High pressure sintering of B<sub>6</sub>O powder and properties of sintered compact // Zairyo/J. Soc. Mater. Sci., Japan. – 1998. – **47**, N 10. – P. 1000–1005.
13. Itoh H., Yamamoto R., Iwahara H. B<sub>6</sub>O–c-BN composites prepared by high-pressure sintering // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – **83**, N 3. – P. 501–506.
14. Shabalala T. C., McLachlan D. S., Sigalas I., Herrmann M. Hard and tough boron suboxide based composites // Ceramics Int. – 2008. – **34**, N 7. – P. 1713–1717.
15. Herrmann M., Swarnakar A. K., Thiele M., Van der Biest O., Sigalas I. High temperature properties of B<sub>6</sub>O-materials // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – **31**, N 13. – P. 2387–2392.
16. Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Туркевич В. З., Туркевич Д. В. Синтез субоксида бора B<sub>6</sub>O при давлении до 1 ГПа // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 3. – С. 14–18.
17. Solozhenko V., Kurakevych O., Turkevich V., Turkevich D. Phase Diagram of the B–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 5 GPa: Experimental and Theoretical Studies // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**. – P. 6683–6687.
18. Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Kurakevych O. O. et al. Phase equilibria in the B–BN–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 5 GPa // J. Phys. Chem. C. – 2013. – **117**, N 36. – P. 18642–18647.
19. Itoh H., Yamamoto R., Iwahara H. B<sub>6</sub>O–c-BN composites prepared by high-pressure sintering // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – **83**, N 3. – P. 501–506.
20. Pat. 3854854 USA. High pressure apparatus / L. F. Vereschagin, L.G. Khvostantsev. – Publ. 17.12.74.
21. Хвостанцев Л. Г., Слесарев В. Н. Аппараты высокого давления большого объема для физических исследований // Успехи физических наук. – 2008. – **178**, № 10. – С. 1099–1104.
22. Uddeholm vanadis® 4 extra superclean. – [http://www.uddeholm.com/files/PB\\_Uddeholm\\_vanadis\\_4\\_extra\\_english.pdf](http://www.uddeholm.com/files/PB_Uddeholm_vanadis_4_extra_english.pdf).
23. Petrusha I. A., Smirnova T. I., Osipov A. S., Britun V. F. Crystallization of diamond on the surface of cBN ceramics at high pressures and temperatures // Diamond Relat. Mater. – 2004. – **13**. – P. 666–670.
24. Созин Ю. И., Петруша И. А., Семенович В. А. Влияние обработки бора в азотной плазме тлеющего разряда на структурные особенности образующегося BN<sub>Г</sub> // Сверхтв. материалы. – 1989. – № 5. – С. 11–15.
25. Landolt-Börnstein New Series IV/19B. – <http://materials.springer.com>
26. Bushlya V., Zhou J., Avdovic P., Ståhl J.-E. Performance and wear mechanisms of whisker-reinforced alumina, coated and uncoated PCBN tools when high-speed turning aged Inconel 718 // Int. J. Adv. Manuf. Tech. – 2013. – **66**, N 9–12. – P. 2013–2021.
27. Herrmann M., Thiele M., Jaenicke-Roessler K. et al. Oxidation resistance of B<sub>6</sub>O-materials with different additives // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – **31**, N 9. – P. 1771–1777.
28. Voitovich R. F., Pugach A. High-temperature oxidation of titanium carbide // Sov. Powder Metall. Metal Ceram. – 1972. – **11**, N 2. – P. 132–136.

Division of Production and Materials Engineering,  
Lund University, Швеция  
Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 31.10.14