

УДК621.762.5:661.657.5

М. П. Беженар¹, М. Г. Лошак¹, доктори технічних наук;
О. О. Шульженко¹, член-кор. НАН України; **С. М. Коновал¹,**
Л. І. Александрова¹, С. А. Божко¹, П.А. Нагорний¹,
кандидати технічних наук; **Н. М. Білявина²**, канд. фіз.-мат. наук.

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

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМИ cBN-Al ЗАЛЕЖНО ВІД ГУСТИНИ, ФАЗОВОГО СКЛАДУ І СТРУКТУРИ

The relation between the density, the hardness, the fracture strength, the phase composition and the structure of composites of cBN-Al system (kiborit type) is studied. Effects of material test in the cutting tool are analyzed.

Найвідоміші композити системи cBN–Al за основним призначенням належать до широкої групи інструментальних матеріалів на основі кубічного нітриду бору для виробництва різальних пластин (PCBN). Характеристики продукції PCBN на світовому ринку детально розглянуті в [1], де показано, що розроблений в Інституті надтвердих матеріалів НАН України композит системи cBN–Al (киборит-2) за основними сферами призначення має такі аналогі, як AMB90 і N90 (фірми відповідно "Element Six" і "Megadiamond"), дещо поступається їм за твердістю, проте має вищу тріщиностійкість. Досвід виробництва різальних пластин з кибориту-2 засвідчив, що певні відхилення їх функціональних характеристик, зв'язок таких відхилень з фізико-механічними характеристиками матеріалу, фазовим складом та структурою потребують систематичного аналізу великої кількості експериментів. Здійснимо такий аналіз.

Об'єктами дослідження взято зразки, вибрані з кількох десятків промислових партій композиту киборит-2. Зразки отримували за режимом двостадійного реакційного спікання шихти cBN+10 % Al з попереднім просоченням при $p=2,5$ ГПа, $T = 1300$ К і завершальним спіканням при $p = 4,2$ ГПа, $T = 1750$ К [2]. За однакового фазового складу шихти важливим фактором впливу на твердість (деформаційне зміцнення структури) має бути зернистість вихідних порошків cBN [3]. У межах статистики було виокремлено дві партії за різними зернистостями порошку і апаратами високого тиску [4], в яких виконували спікання (табл. 1).

Таблиця 1. Зернистість вихідного порошку cBN і типу АВТ для спікання композитів системи cBN–Al.

Номер партії	Марка КНБ	Тип АВТ	Граденти теплових полів в АВТ	Розміри циліндричного зразка
10	КМ 7/5	КЗ-35 (твердо-сплавний)	~8 К/мм за діаметром, ~10 К/мм за висотою;	Діаметр 10 мм, висота 3 мм
16	КМ-40	КЗ–55 (стальний)	~3 К/мм за діаметром, ~3,5 К/мм за висотою	Діаметр 16 мм, висота 8 мм

Після спікання зразки були піддані механічній обробці алмазним інструментом для очищення поверхні від графіту і надання правильної форми плоско-паралельних циліндричних пластин. Усі пластини (1610 шт.) були атестовані за густиною (ρ), яку розраховували за геометричними розмірами (d , h) і масою (m), які визначали з похибками відповідно $5 \cdot 10^{-4}$ см і 10^{-5} г.

$$\rho = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d^2 \cdot h}, \quad (1)$$

Загальна інструментальна похибка розрахунку густини становила $0,01 \text{ г/см}^3$ для зразків діаметром 10 мм і $0,005 \text{ г/см}^3$ для зразків діаметром 16 мм.

Розрахунок балансу маси при реакційному спіканні кибориту-2 дає значення густини безпористих зразків в інтервалі $3,39 - 3,40 \text{ г/см}^3$. Результати аналізу зразків з великого масиву статистики засвідчують, що більшість із них (97 - 98%) має густину від $3,35$ до $3,39 \text{ г/см}^3$ (рис. 1). Причиною відхилення густини зразків у бік нижчих за розраховані значень насамперед є залишкова пористість, зазвичай вона не повинна перевищувати 1% [5].

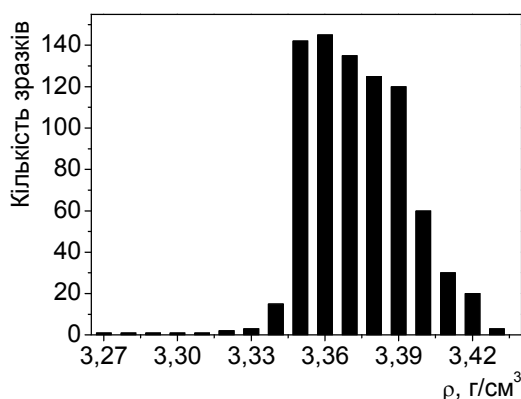


Рис. 1. Диференціальний розподіл за густиною зразків кибориту-2 (позначки партій згідно з табл. 1).

Для дослідження кореляції між густиною і фізико-механічними характеристиками брали широкий інтервал значень густини $3,32 - 3,42 \text{ г/см}^3$, і в цьому інтервалі з кожної групи довільно вибирали один зразок.

В окремих випадках неповного завершення реакцій у спечених зразках залишається деяка частка Al, що практично не позначається на густині зразків (густина вихідної шихти з екстраполяцією на нульову пористість - $3,39 \text{ г/см}^3$). Зразки, що містили велику частку залишкового Al, були визначені при вимірюванні їх електричного опору (R), яке здійснювали з використанням цифрового омметра Щ34, призначеного для діапазону $10^{-3} - 10^9$ Ом. Питомий електричний опір розраховували за формулою

$$r = R \frac{\pi \cdot (d/2)^2}{h} \quad (2)$$

Результати дослідження наведені в табл. 2..

У більшості зразків питомий електричний опір становив $\sim 10^4$ Ом·м, що менше, ніж у монофазному полікристалі cBN (10^6 Ом·м) за рахунок вмісту (~ 7 % об.) електропровідної фази AlB₂. Разом із залишковим Al вміст електропровідної фази може наближатися до порогу перколяції, тоді питомий електричний опір знижується на багато порядків. Такі зразки (10-35, 10-40) наявні тільки у складі партії 10.

Після вилучення з масиву експериментів зазначених зразків середнє значення питомого електричного опору для зразків партії 10 становило $(2 \pm 0,4) \cdot 10^4$ Ом·м, партії 16 – $(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^4$ Ом·м. Така незначна відмінність пояснюється не тільки вмістом залишкового Al, а й складом боридів алюмінію в кибориті-2, серед яких високу електропровідність має тільки AlB₂. Отже, відмінності *p, T*-умов спікання в АВТ різного типу вплинули на вміст електропровідних фаз у кибориті-2.

Таблиця 2. Густина, електричний опір і питомий електричний опір зразків кибориту-2

Номер зразка	Номер партії	Шифр	ρ , г/см ³	R, Ом	r , 10 ⁴ Ом·м
1	10	10-32	3,32	10^8	2,5
2		10-33	3,33	10^8	2,5
3		10-34	3,34	$1,5 \cdot 10^8$	3,7
4		10-35	3,35	$2,02 \cdot 10^5$	0,00005
5		10-36	3,36	10^8	2,5
6		10-37	3,37	10^8	2,6
7		10-38	3,38	$6,64 \cdot 10^7$	1,7
8		10-39	3,39	$5,75 \cdot 10^7$	1,4
9		10-40	3,40	$3,02 \cdot 10^6$	0,07
10		10-41	3,41	$2,2 \cdot 10^7$	0,5
11		10-42	3,42	$2,56 \cdot 10^7$	0,6
12	16	16-35	3,35	10^8	2,6
13		16-36	3,36	$2,0 \cdot 10^8$	5,2
14		16-37	3,37	$2,0 \cdot 10^8$	5,2
15		16-39	3,39	$2,3 \cdot 10^8$	6,0
16		16-40	3,40	10^8	2,6
17		16-42	3,42	$1,73 \cdot 10^8$	4,5

Примітка. У шифрі зразків перші дві цифри позначають номер партії, останні дві – густину

Тріщиностійкість (K_{1c}) і твердість (HV5) зразків, атестованих за твердістю і електропровідністю, досліджували на приладі ХПО-250 (виробництва Німеччини) з використанням алмазної піраміди Вікерса при навантаженні на індентор 50 Н. Тріщиностійкість визначали методом Палквіста за довжиною тріщини від відбитка, яку вимірювали за допомогою мікроскопу НЕОФОТ-2. Індентування зразків діаметром 10 мм виконували в центральній частині зразка, а діаметром 16 мм — на різній відстані від центру. Результати вимірювань наведені в табл.3.

Таблиця 3. Твердість і тріщиностійкість зразків кибориту-2, атестованих за густиною.

Номер партії	Шифр	ρ , г/см ³	HV5, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
10	10-32	3,32	12,0	4,4
	10-33	3,33	11,5	3,7
	10-34	3,34	12,3	6,3
	10-36	3,36	23,8	–
	10-37	3,37	24,5	11,1
	10-38	3,38	31,3	9,9
	10-39	3,39	31,4	10,0
	10-41	3,41	25,1	10,6
	10-42	3,42	29,4	9,5
16	16-35	3,35	29,3	10,4
	16-36	3,36	26,8	10,0
	16-37	3,37	29,6	8,8
	16-39	3,39	28,0	9,2
	16-40	3,40	28,0	9,8
	16-42	3,42	29,0	9,2

Із досліджених зразків партії 10 виокремлюються дві групи. Одна – з низькою густиною (3,32-3,34 г/см³) і відповідно низькою тріщиностійкістю (3,7-6,3 МПа·м^{1/2}). Точному визначенню твердості цих зразків перешкоджало утворення навколо відбитку великої кількості дрібних тріщин. Деякі з них з'єднувались і утворювали дрібні сколи навколо відбитку. Тріщини поширювались не тільки від самого відбитку, а й від включень фаз навколо відбитку. Діаметр області з тріщинами становив ~0,25 мм у зразках із шифрами 10-32, 10-33, і не перевищував ~0,15 мм у зразку з шифром 10-34. У зразку з шифром 10-33 одна половина відбитка значно відрізнялася від іншої.

Друга група зразків партії 10 густиною 3,35-3,42 г/см³, мала значно вищі фізико-механічні характеристики. У цих зразках тріщин навколо відбитків твердості не було. Зразки партії 16 такої самої густини мали близькі фізико-механічні характеристики. Для них було характерно, що твердість на периферії (1,2-2 мм від краю) дещо перевищувала твердість у центральній частині.

Для порівняння фізико-механічних властивостей зразків, спечених у різних умовах, брали зразки у вузькому діапазоні густини. Середні значення характеристик і довірчий інтервал при довірчій ймовірності 0,68 наведені в табл. 4.

Таблиця 4. Фізико-механічні властивості та електропровідність зразків кибориту-2, отриманих в АВТ різних типів.

Номер партії	ρ , г/см ³	HV5, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	R , 10 ⁴ Ом·м
10	3,36-3,42	28±2	10,2±0,3	1,5±0,4
16	3,35-3,42	27,8±0,5	9,6±0,3	4,4±0,6

Дані табл. 4 показують: якщо густина зразків наближається до густини безпористого композиту, то незалежно від типу АВТ, в якому отримані зразки, їх фізико-механічні властивості різняться неістотно. Тенденція зниження електричного опору при спіканні в АВТ КЗ-35, яка зберігалася незалежно від рівня фізико-механічних характеристик зразків, свідчить,

що при спіканні в АВТ кожного типу формується фазовий склад і/або структура з характерними відмінностями.

Фазовий склад і характеристики реальної кристалічної структури досліджували методом рентгеноструктурного аналізу (XRD) з використанням автоматизованої системи, в яку входили апарат ДРОН-3 з фільтрованим мідним випромінюванням, ПК IBM та пакет прикладних програм [6]. Для дослідження з партій 10 і 16 брали по три зразки, атестовані за густиною, твердістю і електропровідністю (табл. 5).

Таблиця 5. Фазовий склад зразків кибориту за даними XRD

Шифр зразка	АВТ	Марка сBN	Фази, мас. %				
			сBN	AlN	AlB ₂	Al	Інші
10-32	КЗ-35	КМ 7/5	86	8	3	1	>1 (Al ₄ C ₃)
10-37			85	9	5	0,7	—
10-42			84	10	6	—	—
16-35	КЗ-55	КМ-40	83	12	2	<0,3	3 (AlB ₁₀)
16-40			82	14	—	<0,3	4 (α-AlB ₁₂)
16-42			84	10	6	—	—

Окремо розглянемо фазовий склад зразка 10-32, де були ідентифіковані залишковий алюміній та карбід алюмінію Al₄C₃. Утворення останнього може бути пов'язане з підвищеними градієнтами температур у реакційному об'ємі АВТ, що впливає на масоперенос бору і вуглецю в розплаві алюмінію. Джерелом вуглецю є графітовий нагрівник, джерелом бору — нітрид бору. Карбід алюмінію є альтернативою кристалізації з розплаву дибориду алюмінію. За модулями пружності сполука Al₄C₃ наближається до AlN і AlB₂, але на відміну від них не забезпечує механізми мікропластичності [7]. Нагадаємо, що при дослідженні твердості зразка з шифром 10-32 в структурі були виявлені тріщини, які поширювалися від включень фаз поблизу відбитка. Враховуючи низькі структурний і атомний фактори інтенсивності фази Al₄C₃, її вміст перевищував 1 %. Розташована на межах зерен, зазначена фаза знижує тріщиностійкість зразка з шифром 10-32, і разом з алюмінієм, розміщеним у локальних об'ємах, знижує його твердість.

Однією з загальних причин отримання зразків зі зниженою твердістю є залишковий Al. Тому у зразку з шифром 10-42, де не міститься залишкового Al, твердість становила 29,4 ГПа, а в зразку з шифром 10-37 при вмісті 0,7 % Al — 24,5 ГПа.

Кінетика спікання композитів на завершальній стадії (повне зв'язування алюмінію) залежить від ступеня диспергування розплаву на стадії просочування. Як засвідчує досвід, це не становить проблеми, якщо розмір зерен порошків сBN перевищує 3 мкм. Тому ймовірнішим фактором, що спричиняє нестабільність фазового складу в окремих зразках партії 10, є схеми спорядження реакційного об'єму АВТ КЗ-35 із завищеними градієнтами температур.

Особливістю фазового складу зразків партії 16 є практично повне завершення реакцій і утворення поряд з диборидом вищих боридів алюмінію. Їх вміст практично не впливає на твердість і тріщиностійкість, але впливає на електропровідність, тому середнє значення електричного опору дещо більше в партії 16.

Для монофазних полікристалів сBN зі структурою деформаційного зміцнення, сформованою при спіканні під тиском 7,7 ГПа при температурі 2300 К, кореляція між твердістю і щільністю дислокацій відповідає співвідношенню Тейлора про зміцнення полями далекодіючих напруг дислокацій [3]. Реакційне спікання шихти сBN+10 % Al виконують при нижчих *p, T*-параметрах, але сBN утворює неперервний каркас, в якому формується певна деформаційна субструктура.

Параметри реальної кристалічної структури (субструктури) cBN, визначені методом рентгеноструктурного аналізу наведені в табл. 6. Компоненти щільності дислокацій в структурі cBN і їх середнє геометричне значення (D) розраховані згідно з методикою наведеною в [3]. Для порівняння наведені такі характеристики в монофазних полікристалах, отриманих з порошків КМ 7/5 і КМ-40, де твердість за Кнупом становила 43 і 28 ГПа відповідно, тобто деформаційне зміцнення в них істотно залежало від зернистості вихідних порошків.

Таблиця 6. Реальна кристалічна структура cBN і щільність дислокацій у зразках, отриманих з порошків cBN різної зернистості

Шифр зразка	Реальна структура cBN		Щільність дислокацій, 10^{11} см^{-2}		
	ОКР, нм	$\Delta d/d, 10^{-3}$	$D_1 = f(\text{ОКР})$	$D_2 = f(\Delta d/d)$	$D = (D_1 \cdot D_2)^{1/2}$
10-32	21,0	0,87	6,5	0,61	2,0
10-37	19,6	1,62	7,8	2,6	4,5
16-35	29	0,65	3,6	0,41	1,2
16-40	27	0,83	4,1	0,68	1,7
КМ 7/5	16,1	1,2	11,5	1,41	4,1
КМ -40	23,8	0,75	5,3	0,55	1,7

Із даних табл. 6 випливає, що субструктура cBN у композиті, отриманому реакційним спіканням з Al при $p = 4,2$ ГПа, $T = 1750$ К, залежить від зернистості вихідних порошків, тобто успадковує їх субструктуру, як і в монофазних полікристалах. Щільність дислокацій, що характеризує деформаційне зміцнення cBN, у композитах така сама, як і в монофазних полікристалах. Водночас деформаційне зміцнення структури в композитах не є тим вирішальним фактором, що впливає на твердість матеріалу. Тому композити, отримані з мікропорошків КМ 7/5 і КМ -40, мають однакову твердість.

Різальні пластини діаметром 19 мм, висотою 8 мм з кибориту-2 були виготовлені в АВТ КЗ-55 (шихта КМ-40, 10% Al). Пластини атестовані за густиною і твердістю (табл. 7). Випробування виконували у промислових умовах ЗАТ «Криворізький завод гірничого обладнання» при точінні сталі 110Г13Л з режимами різання, наведеними у табл. 8. Після випробування найхарактерніші зразки (з різним періодом стійкості) вивчали за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Таблиця 7. Густина, твердість і фазовий склад (% мас.) різальних пластин.

Номер зразка	$\rho, \text{ г/см}^3$	HKN, ГПа	cBN	AlN	Al	Бориди алюмінію
1	3,36±0,01	26±2	82	14	<0,3	4(α -AlB ₁₂ , β -AlB ₁₂ , AlB ₁₀)
2	3,36±0,01	27±3	—	—	—	—
3	3,35±0,01	28±2	—	—	—	—
4	3,36±0,01	29±2	82	14	<0,3	4 (α -AlB ₁₂)
5	3,36±0,01	28±2	83	12	<0,3	2 (AlB ₂); 3 (AlB ₁₀)

Таблиця 8. Характеристики різання пластинами з кибориту-2 (дані ЗАТ "КЗГО")

Номер зразка	Режими різання			Час роботи до повного зносу (руйнування), год
	Швидкість, об/хв	Глибина, мм	Подача, мм	
1	8–10	3,0	0,4	0,5 (руйнування)
2	8–10	3,0	0,4	5 (руйнування)
3	8–10	3,0	0,4	7 (руйнування)
4	8–10	3,0	0,4	11 (руйнування)
5	6	3,0	0,4	59 (повний знос)

Стійкість інструменту залежить не тільки від матеріалу, а й від правильного вибору режимів різання. У зв'язку з тим, що всі пластини за винятком 5, випробовували при одному режимі, можна аналізувати вплив твердості та фазового складу на стійкість інструменту. Отже, навіть за невеликої розбіжності значень твердості можна стверджувати про тенденцію зростання зносостійкості при зростанні твердості.

Основною відмінністю фазового складу пластин був склад боридних фаз. Так, фаза AlB_2 містилась тільки у пластині 5, при цьому в ній було менше AlN і більше cBN , ніж в інших зразках. Робота до повного зносу такої пластини свідчить про високу в'язкість руйнування. Таким чином, можна вважати, що присутність високоборидних фаз алюмінію і збільшений вміст AlN в інших зразках є факторами підвищення крихкості матеріалу, що може спричинити передчасний вихід з ладу різальних пластин.

Висновки

1. Фізико-механічні властивості кибориту, отриманого реакційним спіканням з алюмінієм у твёрдосплавному і сталевому АВТ, у зразках з густиною не менше 0,99 розрахованої густини безпористого композиту, значно не різняться і становлять $HV5 = 28$ ГПа, $K_{1c} = 10$ МПа·м^{1/2}. При зниженні густини до 0,98 від розрахованого значення зразки стають крихкими, їх тріщиностійкість знижується до 4-6 МПа·м^{1/2}.

2. Незначні відхилення фазового складу кибориту-2 істотно впливають на фізико-механічні властивості. Вміст понад 1 % карбіду алюмінію знижує тріщиностійкість до 3,7 МПа·м^{1/2}, від включень цієї фази поширюються тріщини. Утворення вищих боридів замість дибориду алюмінію стає фактором підвищення крихкості матеріалу, що призводить до передчасного руйнування різальної кромки пластин.

3. Субструктура cBN у кибориті-2 залежить від зернистості вихідних порошків, тобто успадковує їх субструктуру, як і в монофазних полікристалах. Проте на відміну від них деформаційне зміцнення структури не становить вирішального фактору, що впливає на твердість матеріалу. З огляду на це зразки, отримані з мікропорошків КМ 7/5 і КМ -40, мають однакову твердість.

Література.

1. 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: сборник научных трудов. — Вып.9. — Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля, 2006. — С. 168—174.
2. Пат.25281, Україна, МКИ С04В35/5831. Спосіб спікання композиційного матеріалу на основі кубічного нітриду бору /М.В.Новиков, О.О.Шульженко, М.П.Беженар, С.А.Божко. — Заявл. 21.07.97. Опубл. 25.12.98, бюл.№6.
3. Беженар Н.П., Шульженко А.А., Божко С.А. та ін. Перестройка деформационной субструктуры поликристаллов при спекании в условиях высоких давлений микронных и субмикронных порошков КНБ // Сверхтв. материалы, — №4.—2002. — С. 24—34.
4. Боримский А.И., Новиков Н.В. Аппараты высокого давления для синтеза и спекания сверхтвёрдых материалов. // В кн.: Сверхтвёрдые материалы. Получение и применение. В 6 т. Т.1. Синтез алмаза и подобных материалов. — Киев. — 2003. — С.29—96.
5. Беженар Н.П. Густина полікристалів кубічного нітриду бору і її залежність від умов спікання порошків. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов. — Вып. 8. — Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля, 2005. — С.115—121.
6. Марків В.Я., Білявина Н.М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II Міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали». КФМ 97. Львів. —1997. —С. 260—261.

7. Беженар Н.П., Божко С.А., Білявина Н.М. та ін. Фазовий склад композитів, отриманих реакційним спіканням в системі кубічний нітрид бору – алмаз – алюміній при високому тиску // Сверхтв. материалы.— 2008.— №1. —С. 27—38.

Поступила 21.05.08