

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

**І. А. Петруша**, д-р техн. наук; **О. С. Осіпов**, **Т. І. Смірнова**,  
**Ю. О. Муковоз**, **С. М. Дуб**, кандидати технічних наук;  
**М. В. Нікішина**, **О.Г. Суліма**

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

### **РІЗАЛЬНИЙ КОМПОЗИТ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ З НИЗЬКОМОДУЛЬНОЮ ДОБАВКОЮ ЖАРОМІЦНОГО НІТРИДУ КРЕМНІЮ**

*Cubic BN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic composite of the different Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contents was fabricated at high pressure (8 GPa) and its physical properties of density, bulk modulus, strength, hardness, fracture toughness and thermal conductivity were evaluated to examine the potential of these ceramics as wear-resistant tool material. cBN/(3–10) мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase combinations result in a composite with superior mechanical properties to those commercially available.*

Система В–N–Si давно привертає увагу дослідників- матеріалознавців: як в науковців, так і практиків. Дослідження виконували з метою розробки композитів різного призначення та різного складу, головним чином таких, що відповідають квазібінарному перерізу BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> потрібної системи [1–9]. Перші роботи були пов'язані з розробкою тріщиностійких та стійких до термоударів матеріалів на основі Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> у комбінації з графітоподібною модифікацією нітриду бору (hBN). В порівнянні з відносно «м'яким» компонентом hBN композиту hBN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> компонент Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> є високомодульним [1]. Одержані композиційні матеріали значно легше піддаються механічній обробці, ніж нітридкремнієва кераміка [1–4].

Практично водночас вивчали можливості одержання композицій Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з алмазоподібними фазами BN [5–8], наприклад, на основі гексаніту, в якому близько половини об'єму замінено матеріалом на основі Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Мікротвердість матеріалу за Віккерсом відносно невелика: HV = 30 ГПа при навантаженні на індентор P = 5,0 Н, тріщиностійкість K<sub>IC</sub> ~ 7,8–10,9 МПа·м<sup>1/2</sup>. Вважається, що на відміну від hBN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> одержаний надтвердий композит можна використовувати як різальний при безперервному і переривчастому режимах точіння в металообробці. Специфіка структурних та фазових перетворень в композиті при його спіканні (p = 6 ГПа; T = 1800 °C; t = 60 с) свідчить про утворення твердого розчину Si (~ 0,1 мас. %) в кубічному нітриді бору (cBN), що стимулює укрупнення зерен cBN [6–8].

Методом CVD було синтезовано турбостратний BN з інкорпорованим Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в аморфній або кристалічній (β) формі [9]. У результаті термобаричної дії (до 10 ГПа і 2000 °C) на вихідні матеріали з 3,52 або 10,6 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> одержано наноструктурні композити cBN/βSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в умовах перетворення tBN→cBN. Найкращі властивості має композит з 10,6 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, зокрема високу мікротвердість (HV = 60 ГПа при P = 4,9 Н). При цьому значення K<sub>IC</sub> і модуля Юнга матеріалу доволі низькі, відповідно ≥ 5,5 МПа·м<sup>1/2</sup> і 570 ГПа.

Досліджували також мікроструктурні характеристики спечених при p = 8 ГПа композитів cBN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з різним вмістом компонентів та їхні фізико-механічні властивості з метою оцінки потенціалу матеріалу як інструментального. При цьому Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> розглядали як матрицю, що армується шляхом введення в її структуру частинок cBN розміром 3 і 9 мкм [10]. Максимальний вміст cBN становив 80 мас. %. Тріщиностійкість композитів була незначною і найвищою (K<sub>IC</sub> = 5,81±0,25 МПа·м<sup>1/2</sup>) для матеріалу, який містив 60 мас. % cBN.

Нині, можливо внаслідок зазначених недоліків одержаних композитів cBN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ринок інструментальних надтвердих матеріалів не має пропозицій щодо різальних матеріалів цього типу і відповідно не існує інформації про їх серійне виробництво.

Тріщиностійкість чистих полікристалів cBN (ПКНБ) при високій твердості та міцності відносно невелика, хоча і у 2–3 рази перевищує K<sub>IC</sub> монокристалів [11; 12]. Структура ПКНБ,

одержуваного спіканням без активаторів, виявляється доволі жорсткою (гранично високі пружні модулі) і, як засвідчує досвід, матеріал при цьому не витримує значних динамічних навантажень (не «тримає удар»). До переваг матеріалів керамічного типу системи BN-Al (кібориту, амбориту та ін.) належить їх висока тріщиностійкість ( $K_{IC} > 10 \text{ МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$ ), що зумовлено наявністю фаз Al(B, N) на мізжеренних межах у структурі кераміки. Результати попередніх досліджень [1–10] засвідчують, що різномодульність компонентів системи BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> може ефективно використовуватись для одержання композиту з заданими властивостями. Доцільність введення добавок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в композит на основі cBN пов'язана також з тим, що нітрид кремнію має низький коефіцієнт тертя, а за високотемпературною міцністю перевершує всі конструкційні матеріали.

На відміну від hBN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [1] у композиті cBN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, нітрид кремнію є компонентом зі значно нижчим модулем Юнга порівняно з cBN (див. таблицю), і, отже, навіть невеликий вміст у ньому добавки може суттєво вплинути на механічні властивості полікристалічного cBN, зменшуючи пружні модулі та твердість і збільшуючи тріщиностійкість матеріалу. З огляду на це невиправдано використовувати значну кількість добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> у композитах [5, 10] для одержання надтвердого матеріалу інструментального призначення.

### Фізичні параметри Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> порівняно із cBN

Параметр	Значення	
	cBN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Густина, г/см <sup>3</sup>	3,492	3,192 (α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )
Модуль пружності, ГПа	909 (напівемпіричні дані [13]); 800–850 (спечений полікристал)	298
КЛТР $\alpha \cdot 10^{-6}$ , К <sup>-1</sup>	2,57–5,61 (при 300–1600 К) [14]	2,75–3,4 (за різними даними при 300 К)
Теплопровідність, Вт/(м·К)	~ 200 (при 300 К; спечений полікристал) [15]	62,8 (при 300 К) 20,0 (при 1573 К)
Теплоємність $C_p^0$ (при 298,15 К), Дж/(моль·К)	15,77	93,01
Твердість за Віккерсом (при навантаженні 4,9 Н), ГПа	35–60 (полікристали за різними методами одержання)	16–18
Тріщиностійкість, $K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	6–10 (чистий полікристалічний матеріал)	5–6,2 [5]
Температура початку окислення, °С	~ 800	~ 900
Температура активної сублимації з розкладанням, °С	~ 2400	~ 1600

Як засвідчили дослідження, завдяки введенню у шихту 2,5–5 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> у високодисперсному стані (1–1,5 мкм) при спіканні мікропорошку cBN (5–7 мкм) одержується композит cBN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, експлуатаційні характеристики якого уможливають його успішне використання як різального матеріалу, що витримує великі динамічні навантаження.

Спікання композитів виконували при 8 ГПа у спеціальних комірках високого тиску (КВТ) апарату типу тороїд (АВТ-30), за допомогою якого можна одержувати зразки об'ємом

до 1 см<sup>3</sup> при діаметрі до 14 мм [15]. Способи приготування шихти, складання КВТ та методики проведення експериментів детально описані в [12].

Оптимізацію параметрів термобаричної дії виконували з урахуванням одержаних залежностей стійкості до абразивного зносу та міцності при динамічному стисканні зразків композитів, що були спечені при різних температурах. Температуру пов'язували з потужністю струму ( $W$ ) в нагрівнику КВТ (рис. 1).

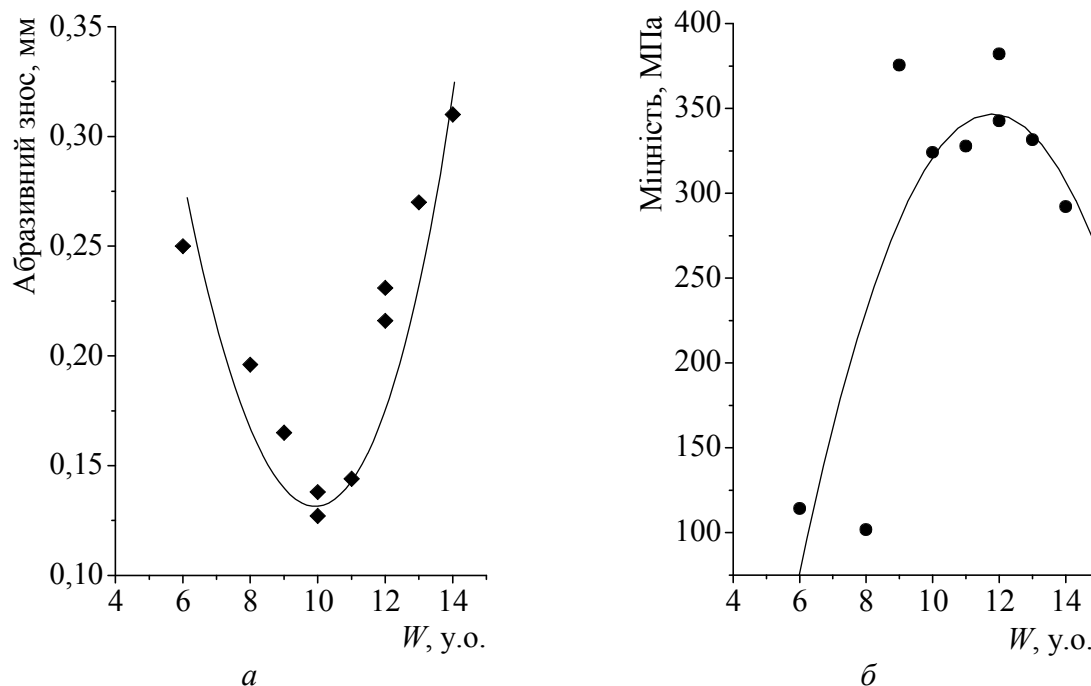


Рис. 1. Залежності стійкості до абразивного зносу при шліфуванні (а) та міцності при динамічному стисканні (б) зразків композитів складу  $cBN/2,5$  мас. %  $Si_3N_4$  від потужності струму в нагрівнику КВТ при їх спіканні

Абразивний знос визначали після алмазного шліфування протягом 16 хв зразків композиту порошком АСМ 125/100 в ідентичних умовах. Міцність одержаних зразків при динамічному навантаженні встановлювали згідно з методикою, наведеною в СТП 90.1270-92. У вимірювальному устаткуванні вертикальний копер прискорюється вільним падінням і має швидкість у момент дотику до зразка 3 м/с. Міцність розраховували за формулою  $\sigma = 2P_{кр}/(\pi \cdot dt)$ , де  $P_{кр}$  – руйнуюче навантаження;  $d$  – діаметр зразка,  $d = 12,7$  мм;  $t$  – товщина зразка ( $t = 4-4,3$  мм).

У зразках композиту, одержаних при  $W > 12$  у.о., міцність матеріалу поступово знижується, що пов'язано зі зміною його структурного стану, як засвідчують результати електронно-мікроскопічних досліджень [12]: у мікрооб'ємах утворюється графітоподібний BN; на ділянках нових дисперсних зерен  $cBN$ , утворених у приграничних зонах частинок при рекристалізації, спостерігаються тріщино- та пороутворення.

Максимум зносостійкості дещо зсунутий у бік менших потужностей струму порівняно з положенням максимуму кривої міцності (див. рис. 1). Така ситуація пояснюється найімовірніше тим, що максимальна стійкість до абразивного зносу характерна для найтвердішого композиту, субструктура зерен якого формується на етапах інтенсивної пластичної деформації і якому притаманні як підвищений рівень мікростворень, так і високий рівень напруженого стану структури. Останній чинник негативно впливає на міцність композиту, яка визначається в умовах ударного навантаження. За вищих температур спікання активізуються процеси відпаду дефектів та рекристалізації, що приводить до зниження напружень в матеріалі й відповідно підвищення його міцності. При цьому такі самі структурні перетворення причиняють деяке зниження твердості й відповідно зносостійкості матеріалу.



Композити складу  $c\text{BN}/(3-10)$  мас. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  найдетальніше вивчали для практичних застосувань. При вмісті добавки 3 мас. % для композиту характерні такі властивості: густина –  $3,45-3,47 \text{ г/см}^3$ ; твердість за Віккерсом (при навантаженні на індентор 150 Н) –  $41,3 \pm 2,8$  ГПа; тріщиностійкість –  $10,2 \pm 0,2 \text{ МН} \cdot \text{м}^{-3/2}$ ; модуль Юнга –  $810 \pm 20$  ГПа; міцність –  $\sim 350$  ГПа; КЛТР –  $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ; теплопровідність –  $160-180 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ .

Для технологічного процесу одержання композиту  $c\text{BN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  характерні високий рівень стабільності і відтворюваність властивостей, високий вихід придатної до використання продукції (близько 95 %), що зумовлює швидке розповсюдження й застосування композиту поряд з кіборитом в ріжучому інструменті при токарній обробці зміцнених металів, сплавів, чавунів, наплавочних матеріалів та твердих сплавів на операціях чорнкової, напівчистої та чистої обробки.

Працездатність інструменту, оснащеного різальними вставками композиту  $c\text{BN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 4), досліджували як у лабораторних умовах, так і безпосередньо в технологічних процесах обробки різних деталей машин на промислових підприємствах України, Білорусі та Росії.



Рис. 4. Загальний вигляд різальних вставок круглої форми з композиту  $c\text{BN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ : *RNMN 070300* (діаметром 7 мм); *090300T* (діаметром 9,52 мм) і *120300T* (діаметром 12,7 мм)

Як засвідчує практика, під час ремонту твердосплавних валків різальні пластини з композиту значно краще зарекомендували себе при роботі на удар, ніж інші полікристалічні інструментальні матеріали на основі кубічного нітриду бору [12; 17]. Також встановлено, що за допомогою різального інструменту, оснащеного пластинами з композиту  $c\text{BN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ , можна виконувати як чистову, так і чорнову обробку валків, виготовлених з легованих чавунів СШХНМД 63, СПХН 60, СШХН 50. Цей інструмент доцільніше застосовувати при обробці чавунів твердістю  $>70 \text{ HSD}$  (твердість за Шором). Результати випробувань дали змогу рекомендувати для попередньої обробки деталей з твердих сплавів марок ВК 15...ВК 30 точіння різцями з композиту  $c\text{BN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ .

#### Література

1. Mazdiyasi K. S., Ruh R. High/low modulus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN composites for improved electrical and thermal shock behavior // J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – V. 64, N 4. – P. 415–418.
2. Zuts E. H., Swain M. V. Fracture toughness and thermal shock behavior of silicon nitride-boron nitride ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V. 75, N 1. – P. 67–70.

3. Qingchang, M. Daqing, W. Dechang, J. Mechanical and Wear Properties of h-BN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic Composites // Rare Metal Materials and Engineering. – 2005. – V. 34, SUPP/1, PART 1. – P. 558–561.
4. Lian Gao, Xihai Jin, Jingguo Li, et al. Multifunctional BN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites Prepared by *In-Situ* Nitridation Method // Key Engineering Materials. – 2007. – V. 336–338. – P. 2247–2250.
5. Францевич И. Н., Громыко С. Н., Курдюмов А. В. и др. Композиционный материал на основе гексаниита // Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение: Докл. междунар. семинара / Отв. ред. Н.В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1983. – 236 с.
6. Громыко С. Н., Зелявский В. Б., Курдюмов А. В. О растворимости нитрида кремния в кубическом нитриде бора // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 309, № 5. – С. 115–117.
7. Gromyko S. N., Zelyavskii V. B., Kurdyumov A. V., et al. An X-ray diffraction investigation of BN-Si and BN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> solid solutions // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1990. – V. 29, N 7 / July. – P. 583–587.
8. Волкогон В. М., Громыко С. Н., Курдюмов А. В. Влияние Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на рост зерен КНБ при фазовом переходе BN<sub>в</sub> → BN<sub>сф</sub> // Сверхтвердые материалы. – 1991. – № 3. – С. 14–17.
9. Yoshihara H., Onodera A., Suito K., et al. Behaviour of B-N-Si under high pressure and high temperature // J. Mater. Science. – 1990. – V. 25. – P. 4595–4603.
10. Pullum O. J., Lewis M. H. Cubic boron nitride/silicon nitride composites fabricated at ultra-high pressure // J. Hard Mater. – 1993. – V. 4. – P. 205–217.
11. Dub S.N., Petrusha I.A. Mechanical properties of polycrystalline cBN obtained from pyrolytic gBN by direct transformation technique// High Pressure Research. – 2006. – V. 26, N 2. – P. 71–77.
12. Розробка фізико-технологічних основ виготовлення високоміцних полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору та термостійких алмазно-керамічних композитів в умовах високого тиску і однорідного поля температур // Звіт про НДР за темою № III-24-05 (0123), № держреєстрації 0105U008270, Обл. № 0208U005420. – К.: ІНМ НАН України. – 2008. – 254 с.
13. D'Evetyn M.P., Zgonc K. Elastic properties of polycrystalline cubic boron nitride and diamond by dynamic resonance measurements // Diamond Relat. Mater. – 1997. – V. 6. – P. 812–816.
14. Петруша І.А. Фазові та структурні перетворення піролітичних матеріалів нітриду бору при високих тисках [Рук.] – Дис. на здобуття наук. ступ. ... д-ра техн. наук за спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» / Ін-т надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України. – К., 2002. – 350 с.
15. Петруша І.А., Осіпов О.С., Смірнова Т.І., та ін. Розробка полікристалічних матеріалів на основі кубічного нітриду бору з спеціальними електрофізичними властивостями для застосування в якості пасивних та активних елементів приладів сучасної електроніки // Пріоритети наукової співпраці ДФФД і БРФФД: Матер. спільних конкурсних пр. "ДФФД-БРФФД-2005". – К.: ДІА, 2007. – С. 218–230.
16. Balan V. Z., Bochko A. V., Zholid' V. V., et al. Ultrasonic Study of Tungsten Single Crystals of Various Purity // Rus. Metall. – 2001. – N 1. – P. 69–73.
17. Муковоз Ю. А., Муковоз С. Ю., Бобков П. А., Культиков А. А. Точение твердосплавных прокатных валков инструментом из киборита // Инструментальный світ. – 2006. – № 4(32). – С. 10–12.

Надійшла 17.06.08