

УДК 621.762.5:661.657.5

**М. П. Беженар<sup>1</sup>, М. Г. Лошак<sup>1</sup>**, доктора. □А□ле. Наук;  
**О. О. Шульженко<sup>1</sup>**, □А□.-кор. НАН України; **Л. І. Александрова<sup>1</sup>**,  
**С. А. Божко<sup>1</sup>**, кандидати технічних наук; **Н. М. Білявина<sup>2</sup>**, □А□ле. □А□л.-мат. На-  
 ук; **М. І. Заїка<sup>1</sup>**, інженер

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів □А□. В.М.Бакуля НАН України,  
 м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет □А□.. Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

### ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ З ПОРОШКІВ cBN РІЗНОЇ ДИСПЕРСНОСТІ.

*The physical-mechanical properties PCBN, obtained by reactionary sintering with aluminum at high pressure and a heat from the cBN powders different dispersity were researched. Polycrystals from the submicronic powder, nanosize fractions containing, were retried aggregate size of an initial powder. Such PCBN had increased fracture toughness in comparison with a material of similar chemical and phase composition, but obtained of a micropowder.*

Полікристалічні матеріали на основі кубічного нітриду бору (PCBN) являють собою широкий клас композитів, які на світовому ринку полікристалів переважно розробляють і випускають для інструментального призначення у вигляді ріжучих пластин. В Україні завдяки новим розробкам виконаним в ІНМ НАНУ, матеріали такого класу (киборит-2, киборит-3) випускають не тільки як ріжучі пластини, але і як вироби конструкційного призначення – елементи конструкцій, наприклад, апаратів високого тиску (АВТ), які були випробувані і знайшли попит в наукових центрах США і Німеччини [1].

Загальними рисами PCBN є: склад – здебільшого високий вміст основної твердої фази (cBN), використання в якості зв'язуючих фаз тугоплавких карбідів, нітридів, деяких металів, які досить часто входять в склад інших інструментальних матеріалів; технологія отримання – за допомогою техніки високих тисків і температур (НРНТ); нарешті, широка область застосування при операціях металообробки – сплави на основі заліза (вуглецеві та леговані сталі, чавуни), суперсплави на основі нікелю, хрому, порошкові метали та ін.

В Міжнародному стандарті специфікації і застосування твердих інструментальних матеріалів ISO513:2001, який був прийнятий всіма головними постачальниками інструменту, класифіковано операції різання або видалення стружки для конкретних оброблюваних матеріалів. За обсягом областей застосування інструменту з PCBN не поступається твердосплавному, переважаючи його у продуктивності, і не має альтернативи серед алмазного інструменту.

В [2] проаналізовані основні вимоги до характеристик PCBN, які викладені в ISO513. Серед інших – вимоги до матеріалу інструменту: його складу, структури, фізико-механічних і технологічних властивостей. В першу чергу це – в'язкість руйнування і зносостійкість. Вимога до в'язкості руйнування запобігає катастрофічній відмові (failure) – процесу сколювання леза і залежить від величини напруг на лезі. На чорнових операціях металообробки при великому навантаженні на лезо вимогам в'язкості руйнування відповідають PCBN з вмістом 80–90 % cBN і розміром зерен не менш ніж 5 мкм, а також металокерамічна зв'язка.

На операціях фінішної обробки, де навантаження на лезо значно менші, а швидкості різання більш високі, переважного значення набувають такі фізичні характеристики PCBN, які запобігають не катастрофічній, а прогресуючій відмові інструменту – зносу. Не розглядаючи детально усі механізми зносу [3], звернемо увагу на те, що абразивний знос в деяких

умовах корелює з твердістю та в'язкістю руйнування (тріщиностікістю) інструментального матеріалу [4], а особливістю хімічного (трибохімічного) зносу є те, що він активується температурою, а високі швидкості різання сприяють зростанню температури на лезі. Тому основні вимоги до PCBN, призначеного для фінішних операцій лезової обробки: хімічна нейтральність кубічного нітриду бору і складових зв'язки до матеріалу, що оброблюється, твердість PCBN, температурна залежність, теплопровідність і відповідна структура.

В складі PCBN, які використовують для фінішних операцій, як правило, вміст cBN менший, близький до 50 %, зв'язуючі фази – кераміка (тугоплавкі сполуки TiC, TiN), розмір зерен cBN – 0,5–3 мкм. В табл. 1 наведені характеристики матеріалів PCBN, які виробляють найбільш відомі світові фірми, та матеріалів, які розроблені і виготовляються в Україні – в ІНМ НАНУ.

Таблиця 1. Характеристики продукції PCBN на світовому ринку

Фірма, марка PCBN, джерело інформації	cBN, % об.	Розмір зерен cBN, мкм	Зв'язка	Твердість, ГПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Призначення за ISO513
Element six [5]						
AMB90	90	8	сполуки Al	HKN 30,8	6,25	P, M, K
DBA80	80	6	сполуки Al і Ti	HKN 29,1	6,17	—
DBC50	50	2	TiC	HKN 27,5	4,04	K, S, H
DCN450	45	≤1	TiN	HKN 24,2	4,15	H
Megadiamond [6]						
N90	90	3	Метал	HV 29	—	P, M, K
N50	60	2,5	Кермет	HV 27	—	—
NT5	50	1,5	Кераміка	HV 26	—	K, S, H
Sumitomo Electric [7]						
BX930	60	3	TiC—Al	HV 30–32	—	K
BX950	85	3	WC—Co—Al	HV 39–41	—	K, S
BX850	70	3	TiN—WC—Al	HV 33–35	—	K
BX450	65	0,5	TiN—Al	HV 31–33	—	S
BX310	45	5,0	TiCN—Al	HV 27–29	—	H
BX330	55	0,5	TiN—Al	HV 28–30	—	H
BX360	65	3,0	TiN—Al	HV 32–34	—	H
BX380	75	5,0	TiN—Al	HV 33–35	—	H
ІНМ НАНУ [1]						
Киборит-1	96—97	3—14	AlN—AlB <sub>12</sub>	HKN 34±2	8,4	P, K, S, H
Киборит-2	80—84	30	AlN—AlB <sub>2</sub>	HKN 29±1	10,5	P, M, K
Киборит-3	70—75	3	AlN—AlB <sub>2</sub> —TiC	HKN 27±2	10,5	—

Порівняння основних характеристик PCBN показує, що в різних фірмах у відповідних групах є матеріали, близькі за властивостями. За призначенням найбільш диференційовані PCBN фірми Sumitomo Electric, і найбільш універсальний вітчизняний PCBN: киборит-1. Цей матеріал за складом близький до монофазного полікристала, а за фізико-механічними харак-

теристиками має перевагу над більшістю PCBN. Але слід зауважити, що показані його характеристики належать зразкам, які отримані з порошків досить широкого мікронного діапазону. Це не відповідає вимогам до PCBN на фінішних операціях металообробки.

Дослідження [8, 9] були направлені на створення PCBN з більш дисперсною структурою. З використанням порошків cBN марки KM 3/2 (розмір частинок ~2 мкм) були отримані композити системи cBN–Al–TiC твердістю HV=27 ГПа [8], що відповідає аналогічним PCBN марок DBC–50, N50, BX310 (див. табл. 1). При спіканні з нанорозмірного порошку cBN монофазних полікристалів або композитів системи cBN–TiN твердість була значно нижчою: HKN≤20 ГПа [9]. Такі результати свідчать, по-перше, що досягнення необхідної твердості в зразках PCBN з дисперсною структурою більш імовірно при використанні режимів реакційного спікання в системах з алюмінієм, а не твердофазного. По-друге, вивчення впливу зернистості порошків мікронного і субмікронного діапазону на твердість PCBN слід розширити шляхом дослідження таких характеристик, які суттєво визначають функціональні можливості PCBN, а саме в'язкість руйнування і температурна залежність твердості.

Метою даної роботи стало широке дослідження фізико-механічних властивостей в зв'язку з фазовими реакціями і структурними перетвореннями при спіканні в умовах НРНТ монофазних полікристалів cBN і композитів системи cBN–Al з порошків кубічного нітриду бору мікронного і субмікронного діапазонів зернистості.

### Методи отримання, дослідження структури і властивостей зразків PCBN

Дослідні зразки PCBN спікали при НРНТ з шихти 4-х складів (табл. 2). Субмікронний порошок cBN, який містив 15 % фракції нанодіапазону, і мікронний з середнім розміром зерен ~2 мкм не мали домішок hBN. Порошок Al (<80 мкм) відповідно до марки АІ містив 98 % Al. Спікання виконували на пресовому обладнанні зусиллям 10 МН в АВТ типу ковадло з заглибленням (тороїд) із графітовим нагрівачем. Режим спікання – двохстадійний, для шихти з Al – з попереднім просоченням. Склади шихти № 3 і № 4 аналогічні таким для киборита-1 і киборита-2. Параметри завершальної стадії спікання показані в табл. 2. Для шихти № 4 вони відповідають параметрам спікання кибориту-2.

Після спікання залишки графіту на поверхні видаляли механічною обробкою. Підготовку поверхні для вивчення структури, X-гау аналізу, індентування і та інш. виконували методом алмазного шліфування згідно з відповідними методиками.

Таблиця 2. Склад шихти, зернистість вихідних порошків cBN і *p, T*-параметри спікання

№ шихти	cBN, % (за масою)	Розмір частинок cBN, мкм		Al, % (за масою)	<i>p</i> , ГПа	<i>T</i> , К	Шихта-аналог за фазовим складом
		min	med				
1	100	≤0,1	0,6	0	7,7	2100	—
2	100	0,7	1,8	0	7,7	2100	—
3	98	≤0,1	0,6	2	7,7	2100	Киборит-1
4	90	0,7	1,8	10	4,2	1700	Киборит-2

Визначення фазового складу зразків PCBN та характеристик реальної кристалічної структури cBN виконували методом рентгеноструктурного аналізу (XRD) в автоматизованій системі з апаратом ДРОН-3, ПК ІВМ та пакетом прикладних програм.

Вивчення структурного стану виконували методами просвічуючої електронної мікроскопії тонких фольг і вугільних реплік від натуральних зломів із залученням електроннографії.

Густина визначали методом гідростатичного зважування зразків або вимірюванням геометричних розмірів і ваги. За даними фазового складу розраховували густину безпористого композиту, по відношенню до якої визначали відносну густину (пористість).

Тріщиностійкість ( $K_{1c}$ ) і твердість (HV5) досліджували на приладі ХПО-250 (виробництва Німеччини) з використанням алмазної піраміди Вікерса при навантаженні на індентор 50 Н. Тріщиностійкість визначали методом Палквіста по довжині тріщини від відбитка, яку вимірювали на мікроскопі НЕОФОТ-2.

Твердість при високих температурах досліджували на установці, розробленій в ІНМ НАНУ і призначеній для вимірювання мікротвердості алмазів та інших надтвердих матеріалів [10]. Установка дозволяє індентувати поверхню зразка в діапазоні температур 20–1000 °С в вакуумі  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па при навантаженнях на індентор Вікерса від 0,1 до 10 Н. При експериментах навантаження на індентор складало 5 Н з ізотермічною тривалістю 30 с, після чого температуру підвищували і виконували ідентування на іншій ділянці поверхні. Після завершення експерименту при кімнатній температурі вимірювали діагоналі відбитків і розраховували твердість.

### Експериментальні результати

Відомо, що фазовий склад і пористість композиційних матеріалів найчастіше є основними факторами впливу на фізико-механічні властивості.

Фазові перетворення і хімічні реакції при спіканні монофазних полікристалів і композитів з порошків *c*BN широко досліджені в наших роботах [11, 12]. При *p, T*-параметрах поблизу границі термодинамічної стабільності поліморфних модифікацій нітриду бору в локальних об'ємах (порах) стає можливим фазове перетворення *c*BN → *h*BN. В процесі ущільнення тиск в таких об'ємах зростає і напрямок перетворення змінюється на протилежний *h*BN → *c*BN. Тому залежність вмісту *h*BN від температури спікання має максимум.

На рис. 1 показано вміст *h*BN і густину полікристалів, спечених в широкому діапазоні температур з шихти складів №№ 1–4 (див. табл. 2).

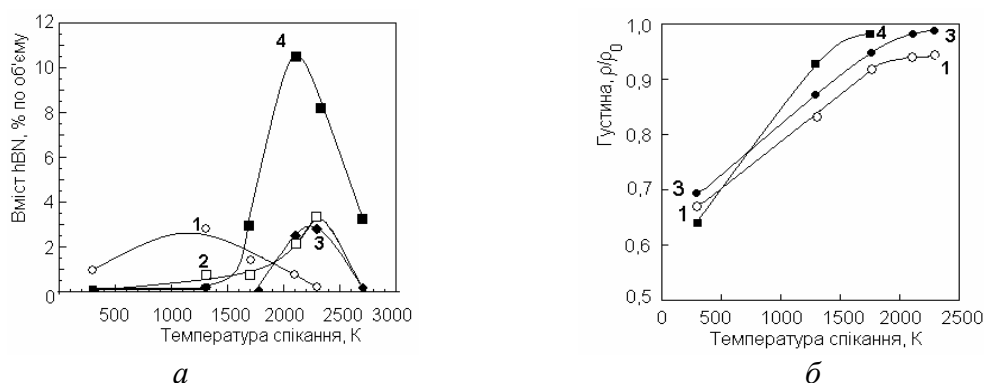


Рис. 1. Об'ємний вміст *h*BN (а) в полікристалах *c*BN та їх відносна густина (б) після спікання при тиску 7,7 ГПа шихти різного складу (позначки – див. табл. 2)

У порівнянні з порошком мікродіапазону в порошку, що містить фракції нанодіапазону, фазове перетворення *c*BN → *h*BN зсувається в бік менших температур. Це свідчить, що процеси ущільнення дисперсної системи з наночастинками завершуються раніше. Добавки алюмінію в шихту гальмують фазове перетворення; доки існує рідка фаза, максимум його зсувається в бік високих температур (2100–2300 К). Це пояснюється об'ємними ефектами реакцій при утворенні боридів алюмінію різного складу в залежності від температури спікання [12]. Така особливість реакційного спікання поширюється на зразки з мікронних порошків і тих, що містять фракції нанодіапазону.

Результати, показані на рис.1, були взяті до уваги при виборі оптимальних *p, T*- параметрів спікання шихти різного складу (див. табл. 2).

Фазовий склад зразків після спікання та характеристики реальної кристалічної структури *c*BN (розмір ОКР і мікроспотворення  $\Delta d/d$ ) показані в табл. 3. Полікристали, отримані з монофазних порошків *c*BN різної зернистості при однакових параметрах спікання, містили

невелику кількість фази *h*BN, але суттєво відрізнялися розміром ОКР, що свідчить про більш інтенсивні механізми відпалу дефектів *c*BN в присутності фракцій нано-діапазону. Спикання порошоків такої дисперсності в присутності 2 % Al сприяло гальмуванню процесів відпалу дефектів структури *c*BN.

Таблиця 3. Фазовий склад зразків (% (за об'ємом)) після спікання і реальна кристалічна структура *c*BN в залежності від складу шихти (за даними XRD)

№ шихти	<i>c</i> BN	<i>h</i> BN	AlN	AlB <sub>2</sub> (AlB <sub>x</sub> )	ОКР, нм	Δd/d*10 <sup>3</sup>
1	99,3	0,7	—	—	21±1	0,94±0,04
2	97,9	2,1	—	—	11±1	0,34±0,04
3	95,1	2,2	2,0	0,6	11±1	1,4±0,1
4	81,0	3,0	10,0	6,0	13±1	1,1±0,1

Особливості формування структури полікристалів при спіканні порошоків різної зернистості досліджені методом електронної мікроскопії. В полікристалах з порошоків, що містять фракції нанодіапазону (шихта № 1), виявлені зерна *c*BN двох розмірних груп: 0,3–0,7 мкм і 50–70 нм. Порівняння з вихідним порошком, де розміри частинок були 0,1–0,5 мкм і 30–50 нм, свідчить про успадкування в таких полікристалах структури вихідного порошку в загальних рисах тобто збереження елементів наноструктури в полікристалі, а також ранні стадії механізму збираючої рекристалізації.

В полікристалах, отриманих з тих же порошоків з добавкою алюмінію (шихта № 3), діапазони розміру зерен *c*BN складали 0,3–0,8 і 0,1–0,2 мкм. Особливістю спікання з добавками алюмінію в шихті була практична відсутність нанорозмірних зерен *c*BN і рівномірний розподіл по границях зерен *c*BN дисперсної зв'язки – продуктів реакції нанопорошку *c*BN з Al. В таких зразках загальна площа міжфазних границь (*c*BN–AlN) перевищувала загальну площу міжзеренних (*c*BN–*c*BN).

В полікристалах, що спікали з шихти № 4, розмір зерен успадковував розмір частинок вихідного мікронного порошку. Продукти реакції *c*BN з Al (нітрид і бориди алюмінію) були розташовані по границях зерен *c*BN окремими ділянками. Тут площа міжзеренних границь (*c*BN–*c*BN) була значно більшою, ніж в попередньому.

Слід зазначити, що формування неперервного каркасу *c*BN з міцними границями *c*BN–*c*BN відповідає зростанню твердості полікристалу. Міжфазні границі *c*BN–AlN гальмують рух тріщини, що сприяє формуванню транскристалітного типу руйнування. Досвід використання порошоків *c*BN з середнім розміром частинок 10–30 мкм (вміст Al і параметри спікання відповідні шихті № 4 в табл. 2) показав, що зв'язка розподіляється рівномірно по границях зерен. Такий матеріал – киборит-2 має оптимальні фізико-механічні характеристики (див. табл. 1).

Для дослідження фізико-механічних властивостей брали полікристали двох партій – з шихти № 3 і № 4, які мали практично однакову відносну густину і близькі значення вмісту *h*BN, але відрізнялися структурою (табл. 4, рис. 2).

Порівняння даних табл. 4 і характеристик кибориту-1 і кибориту-2 (див. табл. 1) показує, що використання субмікронних порошоків *c*BN для реакційного спікання шихти, за хімічним складом аналогічної шихті кибориту-1, приводить до значимого підвищення тріщиностійкості і зниження твердості матеріалу. Обидва результати дослідження твердості (див. табл. 4) співпадають з нашими попередніми дослідженнями [13], де була показана зворотна залежність Хола-Петча для полікристалів *c*BN з розміром зерен <3 мкм.

Підвищення тріщиностійкості в полікристалах, де використаний нанопорошок, по фазовому складу близьких до кибориту-1, є результат реакційного спікання – формування структури з переважно міжфазними границями, які гальмують рух тріщин.

Таблиця 4. Твердість і тріщиностійкість дослідних зразків PCBN, отриманих при високому тиску реакційним спіканням з алюмінієм порошків cBN різної дисперсності.

№ шихти	Розмір зерен cBN в полікристалі, мкм	Вміст cBN в полікристалі, % об.	HV5, ГПа	K1с, МПа·м <sup>1/2</sup>
3	0,1–0,8	95	25,8±2,0	10,5±0,6
4	1–3 мкм	83	27,6±1,5	7,5±0,5

В зразках, які за фазовим складом аналогічні кибориту-2, при використанні мікропорошків більш дисперсних, ніж звичайно використовують для кибориту-2, тріщиностійкість значимо знижується. Це результат формування структури, де зв'язка концентрується в локальних об'ємах, а не розподіляється по границях зерен. Він є свідченням того, що умови проसочення порошків cBN розміром ~2 мкм потребують оптимізації.

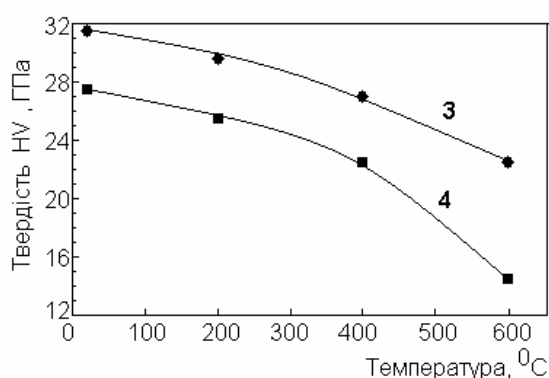


Рис. 2. Твердість дослідних зразків PCBN в залежності від температури нагріву в вакуумі (навантаження на індентор 5 Н). Позначення — див. табл. 4.

Температурні залежності твердості в полікристалах з порошків cBN різної дисперсності подібні (див. рис. 2). Якщо враховувати, що відновлені відбитки при кімнатній температурі і всі подальші при більш високих температурах нагрівали до температури 600 °C, то була можливою релаксація напруг шляхом термічно активованої пластичної деформації. Можна припустити, що зразок з розміром зерен в субмікродіапазоні і більшою площею міжфазних границь (№ 3) проявляє більшу (в порівнянні зі зразком № 4) схильність до дифузійно-в'язких механізмів деформування при підвищенні температури. Це корелює з результатами дослідження твердості і тріщиностійкості в цих зразках при кімнатній температурі.

### Висновки

1. Загальною особливістю формування структури при спіканні в умовах високих тиску і температури субмікронного і нанорозмірного порошків cBN, а також порошків мікронного діапазону (~2 мкм), є успадкування в загальних рисах розмірів зерен вихідних порошків в полікристалах. В монофазних полікристалах, отриманих з порошків, що містили фракції нанодіапазону, в локальних об'ємах зберігалися елементи наноструктури.

2. Присутність 15 % фракції нанодіапазону в вихідному порошку сприяє зсуву в область нижчих температур фазового перетворення cBN→hBN, процесів відпалу дефектів реальної кристалічної структури, початкових стадій рекристалізації, а при реакційному спіканні з алюмінієм процес формування міжфазних границь має переваги в зрівнянні з процесом формування міжзеренних границь.

3. Присутність 15 % фракції нанодіапазону у вихідному субмікронному порошку cBN при реакційному спіканні з 2 % Al в шихті сприяла підвищенню коефіцієнта тріщиностійкості цього композиційного матеріалу – аналога кибориту-1 з 8,4 до 10,5 МПа·м<sup>1/2</sup>.

4. При дослідженні при кімнатній температурі твердість полікристалів, отриманих з порошків мікронного і порошків субмікро-нанодіапазонів, значимо не відрізнялася. Вплив нагріву на твердість виявився також подібним. А більш високі значення твердості зразків з нанопорошків, розраховані при експериментах з нагрівом до 600 °С, є результатом впливу умов експерименту і свідчать про більшу схильність таких зразків до дифузійно-в'язких механізмів деформування при підвищенні температури.

Автори висловлюють подяку доктору фіз.-мат. наук Олейник Г. С. за дослідження структури методами електронної мікроскопії.

Робота виконана при частковому фінансуванні по комплексній програмі фундаментальних досліджень НАН України на 2006 р. "Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології" згідно розпорядженню Президії НАН України від 26 квітня 2006 р., № 253, проект 118/06-Н.

### Литература

1. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Беженар Н. П., Божко С. А. 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.
2. Barry J., Akdogan G., Smyth P. et.al. Application Areas for PCBN Materials // 1 International Industrial Diamond Conference 20–21 Oktober 2005 Barselona Spain: Papers by Author.
3. Клименко С. А., Муковоз Ю. А., Полонский Л. Г., Мельничук П. П. Точение износостойких защитных покрытий. Київ: Техніка, 1997. – 144 с.
4. Майстренко А. Л., Дуб С. Н. Прогнозирование износостойкости композиционных материалов по твердости и трещиностойкости // Заводская лаборатория. – 1991. – № 2. – С. 52–54.
5. Polycrystalline cubic boron nitride (Amorite) / Element six // <http://www.e6.com/e6/intro.htm>.
6. PCBN Cutting Tool Products / [http://www.megadiamond.com/products\\_pcbn.aspx](http://www.megadiamond.com/products_pcbn.aspx).
7. Sumiboron PCBN Blanks / <http://www.sumitomodiamond.com/boron.htm>.
8. Шульженко А. А., Беженар Н. П., Божко С. А., Боримский А. И и др... Новый композит КНБ для использования в сложнопрофильном лезвийном инструменте // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 7. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – С. 173–176.
9. Шульженко А. А., Беженар Н. П., Божко С. А. Активированное спекание нанопорошков кубического нитрида бора при высоких давлениях и температуре // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 7. – Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2004. – С. 125–128.
10. Бакуль В. Н., Евдокименко В. В., Литвинова Л. Н. и др. Установка для измерения микротвердости алмаза при высоких температурах // Синтетические алмазы. – 1978. – № 1. – С. 20–21.
11. Shulzhenko A. A., Bezhenar M. P., Bozhko S. A., Belyavina N. M. at all cBN→hBN Phase transformation during sintering of cBN and Al powders at high pressures and temperatures / Journal of Wide Bandgap Materials. №. 1–July 2002. – P. 5–13.
12. Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н. и др. Фазовый состав поликристаллов, полученных при реакционном спекании кубического нитрида бора с алюминием // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 1. – С. 37 – 48.
13. Н. П. Беженар, А. А. Шульженко, С. А. Божко, Н. Н. Белявина, В. Я. Маркив. Перестройка деформационной субструктуры поликристаллов при спекании в условиях высоких давлкений микронных и субмикронных порошков КНБ // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 4. – С. 24. – 34.

Надійшла 15.06.2006