

УДК621.762.5:661.657.5

М. П. Беженар, д-р техн. наук, **С. А. Божко**, канд. техн. наук,
Т. О. Гарбуз, **С. М. Коновал**

КОМПОЗИТИ КУБИЧНОГО НИТРИДУ БОРУ, ЗМІЦНЕНІ ТУГОПЛАВКИМИ БОРИДАМИ

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

The generalized results of research the structure and the properties of superhard composites, obtained by reactionary sintering of cubic boron nitride with an aluminium and with additions of refractory compounds (TiB₂, TiC, ZrN) are presented. Possibility of improvement of the functional properties of composites to due to the dispersion fixed structures is shown.

Вступ

У виробництві ріжучого інструменту широко застосовують композиційні матеріали на основі кубічного нітриду бору – PCBN. Світові тенденції їх виробництва пов'язані зі спеціалізацією, тобто призначенням для конкретних сфер металообробки, певних оброблюваних матеріалів і режимів різання. З цього випливають основні вимоги до PCBN: в'язкість руйнування в умовах високих силових навантажень на чорнових і напівчорнових операціях; зносостійкість на фінішних операціях, пов'язаних з точною розмірною обробкою і жорсткими вимогами до шорсткості поверхні. У міжнародному стандарті ISO 513:2001 ріжучі пластини PCBN класифікуються за призначенням. Приклад відповідності таким вимогам певних марок продукції фірми “Element Six” (ПАР), тобто кореляції між фазовим складом PCBN і розміром зерен cBN з одного боку та в'язкістю руйнування і зносостійкістю PCBN – з іншого, наведений в [1], де показано обернену залежність між останніми двома характеристиками. Висока в'язкість руйнування, що запобігає катастрофічній відмові інструменту (сколюванню), зазвичай досягається в композитах системи cBN–Al, де cBN – матрична фаза вмістом 90 % і більше (DBA90). Високу зносостійкість, що запобігає прогресуючій відмові (зношуванню), мають композити систем cBN–TiC (DBC50) та cBN–TiN (DBN45), де матричною фазою є тугоплавка сполука вмістом близько 50 %.

Деякі PCBN фірми “Sumitomo Electric” (Японія), що так само класифіковані за призначенням, крім зазначених елементів містять W і Co. Проте в науковій літературі і проспектах відомих фірм не міститься інформація про використання в складі PCBN боридів тугоплавких металів. Вірогідно, це зумовлено тим, що такі високомодульні та тверді тугоплавкі сполуки дуже крихкі.

Серед розроблених в Україні композитів класу PCBN, що широко застосовуються в промисловості, вирізняються киборит і гексаніт-Р [2]. Киборит-2, отриманий реакційним спіканням при високому тиску з шихти cBN–10 % Al, має широкий спектр призначення для лезової обробки на чорнових і напівчистових операціях, і позитивно оцінений у наукових закладах США та Німеччини як матеріал для виготовлення елементів конструкцій АВТ (разом з киборитом-3) [3]. Одна з останніх розробок в ІНМ НАН України – двошаровий композит cBN із твердосплавною підкладкою, призначений для тонкого точіння [4]. Шихта для його спікання подібна до шихти кибориту-3 (cBN, TiC, Al). Складність отримання двошарового композиту пов'язана з гомогенним розподілом основних компонентів – високодисперсних порошків cBN і TiC.

Можливість розширення групи композитів, для яких у складі шихти з cBN використовують Al, Co, TiC, TiN, WC, і створення композитів систем cBN–Al–TiB₂, cBN–Al–ZrN базується на такому:

- збереженні в нових композитах неперервного каркасу cBN, що забезпечує високий вміст нітриду бору в шихті;
- адаптації режимів отримання нових композитів до розробленого для кибориту-2 способу двостадійного реакційного спікання cBN з Al при високому тиску;
- ідеї дисперсійного зміцнення зв'язки композитів системи cBN–Al, основними складовими якої є AlN і AlB₂, високомодульними фазами – боридами тугоплавких металів титану і цирконію.

Мета цієї роботи – проаналізувати дослідження [5–14], пов'язані з розробкою композитів кубічного нітриду бору, зміцнених тугоплавкими боридами титану і цирконію.

Методика дослідження

Більшість експериментів з отримання дослідних зразків композитів виконували в АВТ типу «ковадло із заглибленням» (сталевому КЗ-55 або твердосплавному КЗ-35), які забезпечують операцію диспергування алюмінію в шихті – просочення під тиском ($p = 2,5$ ГПа; $T = 1300$ К) і завершальне спікання (4,2 ГПа; 1750 К). Експерименти при $p = 7,7$ ГПа, $T = 2100$ –2300 К виконували в АВТ типу «тороїд».

До основних методів дослідження зразків належать рентгеноструктурний аналіз (XRD), електронна мікроскопія, індентування зразків для визначення твердості, тріщиностійкості, які виконували після попередньої механічної обробки зразків алмазним інструментом (зазвичай, плоско-паралельного шліфування, кругління). Вибраковували РСВН за результатами контролю густини, електричного опору і експрес-випробувань при лезовій обробці матеріалів.

Варіанти шихти: основні чотири типи (табл. 1); вміст Al – 10, 12, 15, 18 і 20 %; вміст тугоплавкої сполуки – 5, 10, 15, 20 і 25 % TiB₂; 7, 13, 19, 25, 32 ZrN; 26 % TiC при 8 %Al.

Таблиця 1. Реакційна взаємодія при спіканні в умовах високого тиску кубічного нітриду бору з алюмінієм і тугоплавкими сполуками

Тип і склад шихти	Реакції [5]	Дибориди в композитах
(1) cBN–Al	$Al + \frac{2}{3} BN \rightarrow \frac{2}{3} AlN + \frac{1}{3} AlB_2$ (1)	Al _{0,93} (B _{0,72} N _{0,28}) ₂ [6] ($R = 0,078$)
	$Al + BN \rightarrow AlN(B)$ (1a)	–
(2) cBN–Al–TiB ₂	$Al + \frac{2}{3} BN + \frac{1}{3(1-x)} TiB_2 \rightarrow \frac{2}{3} AlN(B) + \frac{1}{3(1-x)} Ti_xAl_{1-x}B_2$ (2)	Ti _{0,76} Al _{0,24} B ₂ [7] ($R = 0,066$)
(3) cBN–Al–ZrN	$Al + \frac{2}{3} BN + \frac{1}{3} ZrN \rightarrow \frac{2}{3} AlN + ZrB_2$ (3)	Zr _{0,7-0,9} Al _{0,1-0,3} B ₂ ($R = 0,06$)
(4) cBN–Al–TiC	$Al + BN + \frac{1}{2} TiC \rightarrow AlN + \frac{1}{2} TiB_2 + \frac{1}{2} C$ (4)	Ti _{0,45} Al _{0,55} B ₂ [8] ($R = 0,11$)

Фізико-хімічна взаємодія при реакційному спіканні шихти систем cBN–TiB₂–Al і cBN–ZrN–Al. Основні типи реакцій при спіканні визначали порівнянням складу шихти з фазовим складом спечених зразків та розрахунком балансу маси в реакціях (2), (3). Якщо в шихті cBN–Al йде реакція типу (1), або альтернативна їй (1a) з утворенням AlN(B) – твердого розчину бору на базі кристалічної ґратки нітриду алюмінію, то в шихті з добавками тугоплавких сполук завжди йдуть реакції (2)–(4) з утворенням фаз на базі кристалічних ґраток двох структурних типів – AlN-вюрцит і AlB₂. Останні в перших експериментах ідентифікували як дибориди титану і цирконію. Значно більший вміст дибориду титану у спечених зразках порів-

няно з його вмістом у шихті (2) ініціював детальніше дослідження методом XRD структури таких диборидів спочатку в реакції (2), а потім в інших.

Аналіз інтенсивності XRD-спектрів і розрахунки з уточненням позицій атомів у кристалічній ґратці диборидів підтвердили, що всі тугоплавкі сполуки – карбід, нітрид і диборид – при високому тиску в розплаві алюмінію вступають у реакції з нітридом бору, і одним з продуктів таких реакцій є тверді розчини диборидів алюмінію і тугоплавкої сполуки. Моделюванням структури визначено склад таких розчинів, який відповідає найменшому коефіцієнту розбіжності R між експериментальним і розрахованим спектрами (див. табл. 1).

Відомо, що кубічні кристалічні ґратки монокарбідів і мононітридів перехідних металів мають структурні вакансії тільки в неметалевих підґратках, диборид алюмінію – $\sim 10\%$ у металевій підґратці. Кристалічні ґратки вихідних порошків диборидів титану і цирконію, що були синтезовані у звичайних умовах, за розрахунками мали $\sim 3\%$ вакансій у металевих підґратках, а тверді розчини найкраще відповідали моделі, де всі позиції кристалічної ґратки структурного типу AlB_2 заповнені.

У загальному випадку нітрид алюмінію, що кристалізується з розплаву за вказаними реакціями, так само може захоплювати певну кількість бору і утворювати твердий розчин – $AlN(B)$. Уточнення кристалічної структури AlN у зразках з шихти (2) показало, що твердий розчин бору на базі кристалічної ґратки AlN -вюрцит з найменшим коефіцієнтом розбіжності відповідає моделі, де атоми бору частково заповнюють октаедричні міжвузля; при цьому в позиціях Al утворюється $\sim 10\%$ вакансій. Фаза відповідає формулі $Al_{0,9}NB_{0,42}$ [9].

Аналіз результатів експериментів дає уявлення про механізми фізико-хімічної взаємодії при високому тиску в системах $cBN-Al$ -тугоплавка сполука. У розплаві алюмінію карбід, нітрид і диборид тугоплавкого металу розчиняються; азот переважно реагує з алюмінієм і утворює неметалічний нітрид AlN ; у розплаві відбувається масоперенос бору, титану і цирконію; при досягненні певних концентрацій цих елементів відповідно до p, T -умов з розплаву кристалізуються переважно складні дибориди титану-алюмінію або цирконію-алюмінію; при надлишку бору він утворює твердий розчин занурення на базі кристалічної ґратки AlN .

Відмінність кінетики реакційної взаємодії в шихті (2) і (3) полягає в тому, що в шихті з ZrN реакції відбуваються в системі з надлишком азоту і тоді превалює утворення AlN . Диборид складу $Zr_xAl_{1-x}B_2$ отримували тільки при температурах $2100-2300$ К або тривалому спіканні при температурі 1750 К під тиском $7,7$ ГПа. У шихті з TiB_2 реакції відбуваються в системі з надлишком бору, і тому диборид складу $Ti_xAl_{1-x}B_2$ отримували при менших p, T -параметрах, відповідно був меншим вміст AlN .

Присутність у розплаві титану ініціює реакцію з утворенням подвійного дибориду шляхом епітаксіальної кристалізації, чому сприяють дуже близькі значення періодів ґраток AlB_2 і TiB_2 . При підвищенні температури спікання до 2300 К у твердому розчині збільшувалась доля титану. Еквімолярний склад твердого розчину, тобто максимальний вміст Al , отримали при температурі термодинамічної стабільності AlB_2 (1750 К).

Навпаки, у кристалічній ґратці дибориду цирконію атомна доля алюмінію збільшувалась з підвищенням температури спікання. У цьому разі не було умов для епітаксіального росту зародків. Утворення тривимірного зародка фази $Zr_xAl_{1-x}B_2$ потребувало більшої енергії активації, ніж двовимірного зародка фази $Ti_xAl_{1-x}B_2$, що відомо із загальної теорії кристалізації.

Вміст тугоплавких сполук, необхідний для повного зв'язування алюмінію, дають розрахунки балансу маси в реакціях за припущення, що всі вони йдуть до кінця. Наприклад, при вмісті в шихті 10% Al для отримання твердого розчину $Ti_xAl_{1-x}B_2$ еквімолярного складу ($x = 0,5$) за повного завершення реакції (2) у ній має взяти участь $8,6\%$ TiB_2 .

Насправді реакції ніколи не йдуть до кінця, оскільки площа контакту алюмінію з нітридом бору зменшується за рахунок утворення бар'єрних шарів з продуктів реакції, тому мова може йти про мінімізацію вмісту залишкового алюмінію.

Оптимальним вмістом добавок TiB_2 і ZrN вважається такий, коли вони якнайповніше задіяні в реакціях, зв'язка наближається до двофазної і не містить вихідних компонентів шихти або містить мінімальну їх кількість. У разі виконання такої умови зв'язка була б гомогенною і представлена виключно двома фазами, що кристалізувалися з розплаву при високому тиску. Одна з фаз – низькомодульна ($HV_{AIN} = 12$ ГПа), інша – на базі високомодульного дибориду титану або цирконію з диборидом алюмінію (HV фаз TiB_2 , ZrB_2 і AlB_2 становить відповідно 34, 23 і 9,6 ГПа). Твердість твердих розчинів у загальному випадку можна варіювати, змінюючи їх склад.

Результати електронної мікрофрактографії – аналізу структури поверхні злому в композитах – дають загальне уявлення про характер руйнування. У композитах, отриманих з шихти (2) при вмісті 5 % TiB_2 , спостерігається внутрішньозеренне руйнування cBN , що свідчить про високу міцність міжфазних границь (cBN –зв'язка) в умовах дії ударного навантаження (рис. 1). Близька структура злому була також при вмісті 10 % TiB_2 . При вмісті 25 % TiB_2 у шихті у складі зв'язки превалювали ділянки незадіяного в реакції TiB_2 , через які йшли тріщини. Інші варіанти вмісту TiB_2 демонстрували перехід між цими структурами [9].

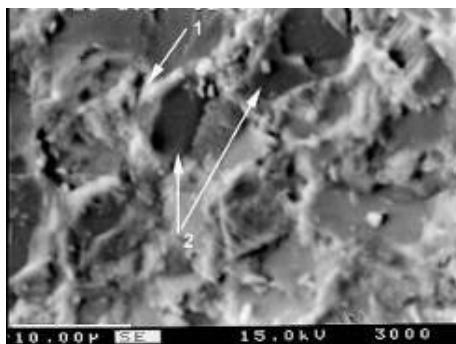


Рис. 1. Типова електронна мікрофрактограма поверхні злому композиту з шихти cBN –5 % TiB_2 –10 % Al після спікання при $p = 7,7$ ГПа; $T = 1750$ К: 1 – зв'язка; 2 – поверхні сколювання зерен cBN

Результати порівняння електронних мікрофрактограм зразків із шихти (3) засвідчують, що їх загальна особливість полягає в однорідному розподілі дрібнозернистої (розміри зерен – 200–300 нм) зв'язуючої фази між зернами cBN . У зразку з добавкою в шихті 7 % ZrN реалізується в основному механізм внутрішньозеренного руйнування cBN і механізм міжзеренного руйнування прошарків зв'язуючої фази (рис. 2а). Для зразка з вмістом у шихті 32 % ZrN характерне руйнування по міжфазним границям (cBN –зв'язка) і міжзеренним границям в зв'язці (рис. 2б). Інші вмісти ZrN у шихті демонстрували проміжні варіанти.

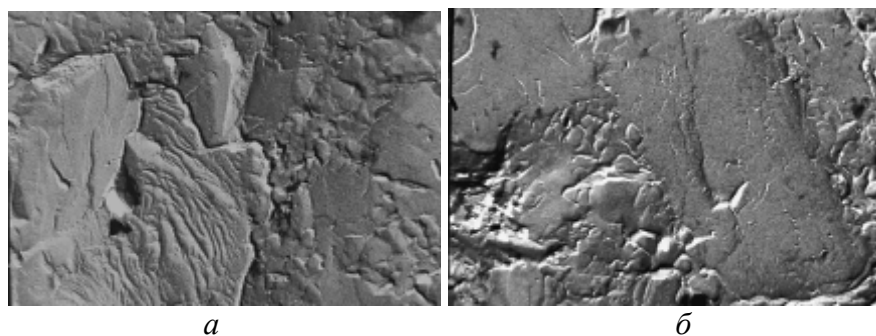


Рис. 2. Типові електронні мікрофрактограми зразків композиту з шихти cBN +10 % Al +7 % ZrN (а) і cBN +10 % Al +32 % ZrN (б) після спікання при $p = 7,7$ ГПа, $T = 2300$ К

Варіанти зломів, показані при граничних вмістах тугоплавких сполук у шихті, можуть зустрічатися в локальних об'ємах зразка, виготовленого навіть при невеликому вмісті тугоп-

лавкої сполуки. Причина цього полягає в неоднорідності зв'язки в об'ємі зразка. При цьому слід звернути увагу на принципову відмінність зломів у зразках з шихти двох типів. Механізм міжзеренного руйнування зв'язки спостерігався також при вмісті 7 % ZrN, тоді як при вмісті в шихті 5–10 % TiB₂ релаксація напруг в зв'язці відбувалася шляхом пластичної деформації. Це не співпадає з пружно-пластичними властивостями фаз TiB₂ і ZrN. Причиною цього могли бути особливості зв'язки в локальних об'ємах.

Методами електронної мікроскопії з мікроелектронографією було показано, що загальною для всіх зразків особливістю зв'язки є локальні відхилення в розподілі фазових складових. З огляду на це крім основної взаємодії в реакціях (2), (3) (див. табл. 1), що зумовлювала утворення фаз, ідентифікованих методом XRD, у локальних об'ємах відбувалася взаємодія в системах, обмежених певними контактами складових шихти.

У зразках, отриманих з шихти (2), основні складові – нітрид алюмінію (з розміром зерен ≤ 100 нм) і диборид титану-алюмінію (5–200 нм) – це фази, кристалізовані з розплаву. Крім того, у структурі композиту по границях зерен cBN були виявлені виділення (розміром 50–200 нм), а при тривалому спіканні і прошарки, ідентифіковані мікроелектронографією як боронітрид титану складу Ti₆₈B₁₀N₂₂ (рис. 3а). Така фаза була виявлена на границях cBN–cBN, cBN–TiB₂, а також як виділення в залишковому Al (рис. 3б). Тенденція до правильної огранки свідчить про її кристалізацію з рідкої фази, границі з cBN суцільні та рельєфні, що може сприяти їх міцності.

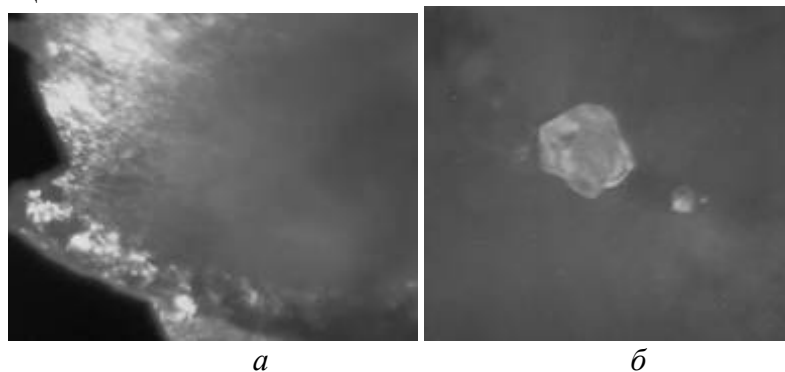


Рис. 3. Темнопольне зображення боронітриду титану в відбитті 1 0 1 Ti₆₈B₁₀N₂₂: а – по границях зерна cBN; б – у залишковому алюмінії [9]

Окремі ділянки залишкового алюмінію (його електронограма має ознаки електронограм твердих розчинів) містять виділення дибориду і боронітриду титану. Отже, у композиті, отриманому спіканням при високому тиску шихти cBN – TiB₂ – 10 % Al, зв'язку становлять високодисперсні фази: нанодисперсний нітрид алюмінію, зміцнений суб- і нанодисперсними виділеннями диборидів титану-алюмінію і боронітриду титану. Залишковий алюміній у локальних об'ємах композиту являє собою твердий розчин Al(Ti, B, N), дисперсійно зміцнений диборидом і боронітридом титану.

У зразках, отриманих з шихти (3), найтипівшим є розподіл зерен ZrB₂ по границях зерен нітриду бору. Особливість полягає в тому, що зерна дибориду цирконію можуть знаходитися в границях спряження нітрид бору – нітрид цирконію або між зернами нітриду бору та іншої дисперсної фази, яка за мікроструктурою нагадує евтектику, можливо, у системі ZrN–ZrB₂. Як відомо, евтектичним структурам властива крихкість, і це може спричинити руйнування зразків по міжзеренним границям у зв'язці.

Зі спільного аналізу поверхні зломів і фаз, виявлених на окремих ділянках мікроструктури, у зразках з шихти двох типів доходимо висновку, що необхідною загальною умовою оптимізації складу шихти є визначення співвідношення вмісту в шихті алюмінію і тугоплавкої сполуки, яке має забезпечити мінімальний не задіяний у реакціях залишок цих компонентів. Це не досягається простим розрахунком балансу маси у зв'язку з особливостями гранулометричного складу шихти і еволюцією поверхні контакту фаз у процесі спікання.

Моделювання мезоструктури композитів *cBN–Al*. Як було показано, практично усі реакції (загальні та в локальних об'ємах шихти) відбуваються за участю рідкої фази. Алюміній не лише входить до складу продуктів реакції, а й забезпечує транспортування в розплаві легких елементів і тугоплавких металів. Диспергування розплаву в шихті, що досягається на операції просочення під тиском в умовах незмочування алюмінієм компонентів шихти, має на меті досягнення максимальної площі поверхні їх контакту.

Для структури РСВН характерна наявність кількох рівнів неоднорідності: нано-, мікро-, мезо- і макрорівнів. Перші два співрозмірні з границями зерен, товщиною міжзеренних контактів (5–30 нм) та розміром зерен *cBN* (1–20 мкм), тобто такі неоднорідності властиві також монофазним полікристалам. Неоднорідність на мезорівні залежить від способу одержання матеріалу і становить 20–100 мкм, неоднорідність на макрорівні – пори і великі включення розміром $\geq 0,2$ мм і більше, тощо.

Мезорівень неоднорідності в РСВН за розміром має бути значимо меншим допустимої площі затуплення інструменту при точінні, що зазвичай не перевищує 0,4 мм.

Моделювання пористої і зеренної структур композитів *cBN–Al* при їх отриманні реакційним спіканням з попереднім просоченням шихти під тиском з точкових джерел (окремих частинок алюмінію) виявило [10], що мезоелементом геометричної структури такого композиту є лінійний розмір групи частинок, що складається з одного зерна алюмінію і певної кількості зерен *cBN*, яка залежить від співвідношення розмірів зерен *cBN* і *Al* та масової доли *Al* у шихті (рис. 4).

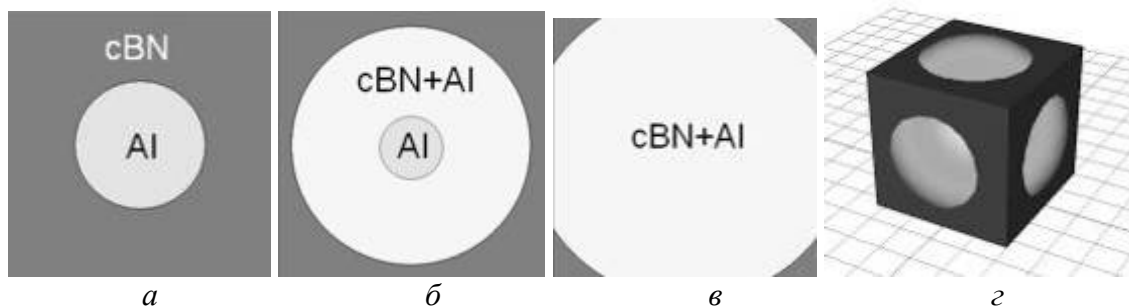


Рис.4. Модель просочення алюмінієм шихти кубічного нітриду бору і утворення областей із низьким вмістом алюмінієвих сполук: мезоелемент у шихті (а), на етапі просочення під тиском (б), після просочення на етапі формування контактів при спіканні (в, г)

Після спікання мезоячейка складається з ядра, яке характеризується неперервним каркасом кубічного нітриду бору і зв'язкою на основі нітриду і боридів алюмінію, а також можливою наявністю периферійних ділянок, де недостатньо або немає сполук алюмінію, у результаті чого такі ділянки відрізняються за властивостями від основного об'єму композиту, а саме вони пористі й мають значно нижчу твердість і міцність.

З використанням даних про густину композиту *cBN–10 % Al* на різних етапах його одержання розраховували розміри мезоелемента (сторони куба, на рис. 4) для порошків *cBN* в інтервалі зернистості КМ3/2 – КМ 60/40. Як виявилось, після завершального спікання величина мезоелемента значимо залежить від розміру зерна *Al* і його концентрації у вихідному порошку.

Прийнята модель мезоструктури базується на тому, що кількість мезоелементів дорівнює кількості зерен алюмінію у вихідній шихті, а їх розмір залежить від розміру зерен алюмінію. Виходячи з цього визначали розподіл за розмірами мезоелементів структури композиту за експериментальними даними про розподіл за розмірами зерен вихідного порошку алюмінію. Дійшли висновку про можливість направленої зміни ступеня диспергування алюмінію вибором зернистості *cBN* та кількостю алюмінію у вихідній шихті. Отже, за отриманими даними можна розрахувати кількість алюмінію, яку потрібно ввести в шихту даної зернистості для отримання композиту з нульовою пористістю. Результати розрахунків [11–12] показали, що при зменшенні зернистості вихідного порошку *cBN* для досягнення безпористої структу-

ри композиту потрібна більша концентрація Al у шихті (табл. 2), тобто існує непряма кореляція між площею питомої поверхні вихідного порошку cBN і концентрацією алюмінію в шихті (% за об'ємом).

Таблиця 2. Параметри структури композитів cBN + 10 % Al

Порошок+ +10 %Al	Відношення кількості зерен cBN до кількості зерен Al	Кількість частинок в одному караті		Відношення кількості зерен Al до дисперсії і після неї	Відношення загальної кількості пор до кількості пор, заповнених Al	Кількість Al для 100 % заповнення пор, мас. %
		Вихідний порошок	2,5 ГПа; 300 К			
КМ3/2	12000:1	$6,1 \cdot 10^9$	$6,1 \cdot 10^9$	1:5500	22:10	20
КМ7/5	870:1	$6,2 \cdot 10^8$	$6,2 \cdot 10^8$	1:460	19:10	17
КМ14/10	110:1	$6,3 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$	1:115	17:10	16
КМ60/40	3:2	$7,6 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^7$	1:51	12:10	12

Результати моделювання та експериментальні дані (табл. 3) свідчать про можливість поліпшення експлуатаційних характеристик композитів системи cBN+Al шляхом оптимізації складу шихти. Розмір мезообластей значно менший від допустимого розміру площі затуплення інструменту при точінні. Підвищення зносостійкості та тріщиностійкості зразків при збільшенні алюмінію в шихті від 10 до 20 % за масою підтверджує виконані розрахунки і дає підстави для подальшої оптимізації складу шихти і досягнення необхідних механічних та експлуатаційних характеристик композитів.

Таблиця 3. Вплив вмісту Al у шихті на властивості композиту, одержаного при спіканні порошку КМ3,2 з алюмінієм [11]

Вміст Al у шихті, % за масою	HKN, ГПа (9,8 Н)	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	Величина зносу різця h^* (мм) за час різання	
			10 хв	30 хв
10	31±1	9,4±0,2	0,12	0,22
20	28,4±0,8	10,2±0,1	0,10	0,16

* При точінні сталі ХВГ HRC-58 без ударного навантаження; $V \times S \times t = 90$ м/хв \times 0,070 мм/об. \times 0,02 мм; h – затуплення різця по задній поверхні точіння

Така модель в загальному вигляді поширюється і на шихту, в складі якої певну кількість нітриду бору замінюють тугоплавкі сполуки. Її обмеження стосуються нанорозмірних порошків, де просочення під тиском ускладнюється їх високою когезійною активністю.

Експерименти з варіантами вмісту в шихті 10, 12, 15, 18 і 20 % Al (за масою) виконували з шихтою типів (1) і (2) (див. табл. 1). Вихідний порошок нітриду бору становив суміш порошків КМ 3/2 і КМ 60/40 (1:1), середній розмір зерен TiB₂ становив 2,2 мкм, Al – 30 мкм. Загальна закономірність зміни фазового складу зразків при збільшенні вмісту алюмінію в шихті впливає з балансу маси в реакціях – це збільшення вмісту продуктів реакційної взаємодії і зменшення вмісту cBN. Експериментально визначили, що вміст залишкового алюмінію у зразках після спікання був менший від 1 мас. % при 10–15 % алюмінію в шихті та збільшувався до 1,5–2 % при вмісті 18–20 % у шихті (табл. 4).

Максимальний період кристалічної ґратки залишкового алюмінію, що відповідав максимальному насиченню твердого розчину бору в ній, спостерігали при вмісті в шихті 12–15 мас. % Al. Це свідчило, що досягнуто максимальної площі поверхні контакту його розплаву з іншими компонентами шихти.

Таблиця 4. Вміст залишкового Al у композитах і період його кристалічної ґратки

Шихта	Al, мас. % (шихта)	10	12	15	18	20
cBN – Al	Al, об. % (шихта)	12,6	15,0	18,6	22,1	24,4
	Al % мас. (залишок)	0,3	0,2	0,8	1,6	2,0
	<i>a</i> , нм	0,40486	0,40492	0,40505	0,40492	0,40483
cBN – Al – 5% TiB ₂	Al, об. % (шихта)	12,9	15,3	19,0	22,6	25,0
	Al, % мас. (залишок)	0,2	0,3	0,8	1,3	1,8
	<i>a</i> , нм	0,40490	0,40514	0,40503	0,40488	0,40490

При подальшому збільшенні об'єму Al площа поверхні зберігалась, а концентрація бору в розплаві зменшувалась. Практичний збіг експериментальних значень оптимального вмісту алюмінію в шихті cBN–Al і cBN–Al–TiB₂ (табл. 4) з розрахунковими (див. табл. 2) пояснюється майже однаковим гранулометричним складом обох типів шихти. Близькі значення періоду ґратки алюмінію в максимумах не виключають того, що в обох варіантах наявний твердий розчин майже одного складу – твердий розчин бору, тим більше, що обидві компоненти шихти є його джерелом.

Серед зазначених композитів з шихти cBN–Al максимальну твердість мали ті, де в шихті містилось 12 % мас. Al, тобто зразки з мінімальним вмістом залишкового алюмінію, а максимальну стійкість до зносу при шліфуванні вільним абразивом виявили ті, де в шихті містилось 15 мас. % Al, у зразках залишкового Al – 0,8 %, а період його ґратки був максимальний, тобто це був твердий розчин бору у кристалічній ґратці алюмінію [12].

Співставлення цих результатів з викладеними вище результатами електронної мікроскопії і електронографії, де ділянки залишкового алюмінію у зразках з шихти cBN–TiB₂–Al ідентифікували як твердий розчин, дисперсійно зміцнений певними фазами, можна запропонувати гіпотезу оптимізації (а не мінімізації) вмісту залишкового алюмінію в композитах cBN з метою підвищення їх зносостійкості. Ця гіпотеза потребує детальної перевірки.

Фізичні та фізико-механічні властивості композитів кубічного нітриду бору. Твердість, визначена за відновленим відбитком, є однією з найважливіших характеристик для атестації композитів cBN, тому що дає загальне уявлення про їх пружно-пластичні властивості. Незважаючи на непряму кореляцію зносостійкості з твердістю, дослідження останньої потрібне при розробленні режимів отримання PCBN. У [13] проаналізовано використання правила суміші (і його обмеження) для прогнозних оцінок твердості композитів за їх фазовим складом на прикладі системи cBN–Al–TiC(TiN). Водночас показано, що для створення електропровідних композитів з неперервним каркасом cBN необхідно, щоб вміст електропровідних фаз перевищував поріг перколяції.

Характеристики окремих фаз за даними літератури наведені в табл. 5, експериментальні результати [14] для композитів з шихти (2) і (3), отриманих у твердосплавному АВТ «тороїд-20», – у табл. 6 і 7.

Дані табл. 6, 7 свідчать, що в композиті з шихти cBN–10 % TiB₂–10 % Al принципово можливо отримати твердість (*HKN* = 33–35 ГПа), вищу від твердості композиту з шихти cBN–10 % Al (кибориту-2, *HKN* = 30–32 ГПа). У композиті з шихти cBN–13 % ZrN–10 % Al можливо наблизитися до твердості кибориту-3 (cBN–26 % TiC–8 % Al; 25 ГПа). Вища твердість композитів з диборидом титану, ніж з диборидом цирконію, не суперечить прогнозам за правилом суміші.

Таблиця 5. Мікротвердість і питомий електричний опір деяких фаз

Фаза	Al	TiB ₂	ZrB ₂	ZrN	AlB ₂	cBN	AlN	TiC
ρ , 10^{-7} Ом·м	0,29	0,9	0,97	2,0	3–8	10^{13}	10^{13}	6
<i>Hμ</i> , ГПа	–	33,7	22,5	16,7	9,6	42	12	31,7

Таблица 6. Густина, електричний опір і твердість зразків після спікання ($p = 7,7$ ГПа; $\tau = 60$ с)

Температура, К	Просочення	1300	1750	2100	2300
cBN – 10 % TiB ₂ – 10 % Al					
Відносна густина	0,902	0,983	0,991	0,994	0,997
Залишок Al, мас. %	5,5	4,1	1,4	0	0
ρ , Ом·м	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	8,0	75,0
HKN, ГПа	15±1,5	23±1	31±1	34±1,5	35±1,5
cBN – 13 % ZrN – 10 % Al					
Відносна густина	0,905	0,970	0,981	0,986	0,989
Залишок Al, мас. %	5,3	4,5	2,2	0,4	0
ρ , Ом·м	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$
HKN, ГПа	10,6±0,5	12,1±0,2	23,5±0,2	23,8±0,5	24,3±0,5

Таблица 7. Кінетика спікання при $p = 7,7$ ГПа; $T = 1750$ К

Тривалість, с	5	15	30	60	90	180	300
cBN–TiB ₂ –Al							
ρ , %	0,983	0,986	0,989	0,991	0,994	0,994	0,999
% Al (мас.)	3,4	2,7	2,4	1,4	0,3	0,4	0,7
ρ , Ом·м	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
HKN, ГПа	24±1	27±1	29±1	31±1	33±1,5	33±1,5	32±1,5
cBN–ZrN–Al							
ρ , %	0,945	0,964	0,973	0,981	0,986	0,992	0,970
% Al (мас.)	5,0	4,9	4,8	2,2	2,1	0	0
ρ , Ом·м	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$
HKN, ГПа	12±1	12±0,4	15,9±1	23,5 ±0,5	25±1	23±0,5	21±0,5

Відносна густина зразків характеризує залишкову пористість. Спікання шихти (2) і (3) при тиску 7,7 ГПа забезпечує отримання композитів з відносною густиною $\geq 0,99$ при температурах 2100–2300 К, а при збільшенні тривалості процесу і при температурі 1750 К. Зазначимо, що в однакових умовах спікання вищу щільність зразків спостерігали в композитах системи cBN–TiB₂–Al. Це збігається з результатами електронної мікрофрактографії, тому що певна доля пористості може бути віднесена до мікротріщин по границях cBN–зв'язка і у зв'язці композитів системи cBN–ZrN–Al. З огляду на це доцільно створити вихідний контроль зразків композиту за їх густиною.

Електропровідність зазвичай залежить від загального вмісту всіх електропровідних фаз у композиті, які забезпечують ефект перколяції, але тут (див. табл. 6, 7) вона знаходилася у прямій кореляції з вмістом залишкового алюмінію, питомий опір якого значимо менший, ніж тугоплавких сполук (див. табл. 5). Тому після визначеності з оптимальним вмістом залишкового алюмінію у зразках можливий їх вихідний контроль за електричним опором.

Оптимальний вміст тугоплавких сполук (5–10 % TiB₂ і 7–13 % ZrN) вибрали за результатами електронної мікроскопії, електроннографії і електронної мікрофрактографії. Правильність вибору підтвердили результати випробування абразивного зносу композитів. Для цього було адаптовано методику контролю абразивних властивостей порошків алмазу [15]. При виготовленні ріжучих пластин на операції плоско-паралельного шліфування поверхні алмазними суспензіями вимірювали висоту зняття матеріалу за певний час (рис. 5). Це дало змогу порівняти близькі за складом і умовами отримання зразки композитів. Базовими взяли зразки кибориту-2. При збільшенні вмісту тугоплавкої сполуки в шихті до 10 % рівень абразивного зносу залишався практично стабільним.

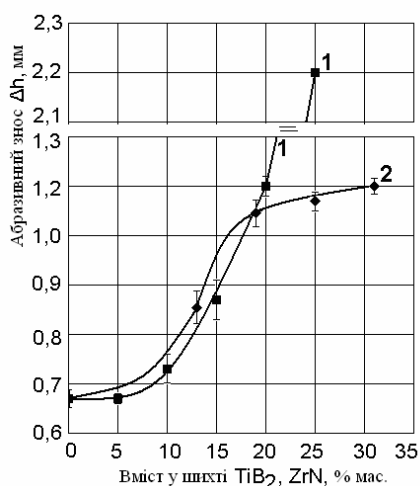


Рис. 5. Абразивний знос композитів кубічного нітриду бору при шліфуванні їх поверхні алмазним інструментом [5]. Склад шихти, з якої отримали композити: 1 – cBN–TiB₂–10 % Al; 2 – cBN–ZrN–10 % Al

Композити з шихти cBN–10 % Al–10 % TiB₂ (шифр TP) та cBN–10 % Al–13 % ZrN (шифр LP) отримали під тиском 7,7 ГПа у твердосплавних АВТ. Зразок (шифр TP10-17ДП) довільно вибрали з дослідної партії, де в шихті містилося 5 % TiB₂. Спінання виконували у сталевому АВТ при $p = 4,2$ ГПа; $T = 1750$ К, тобто в умовах, близьких до умов спікання кибориту-2 і -3.

Мікротвердість, твердість і тріщиностійкість визначали індентором Вікерса при різних навантаженнях, твердість – індентором Кнупа, відносну густину – за геометричними розмірами зразків та теоретичною густиною композиту, розрахованою за їх фазовим складом. Фізико-механічні властивості зразків композитів cBN наведені в табл. 8. Результати співставлені з відомими композитами cBN.

Таблиця 8. Фізико-механічні властивості зразків композитів cBN з добавками тугоплавких сполук*

Шифр зразка, марка матеріалу	Твердість, ГПа			K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Густина ρ/ρ_0
	HV0,5	HV5	HKN1		
TP10-17ДП	31,3	30,4±0,9	28,1±0,7	6,0–6,4	0,99
TP3	29,9	28±3	24±3	5,4–5,6	0,98
TP22	30,3	22,4±0,7	28±4	5,8–6,0	0,98
TP15	32,9	32,3±0,4	41±7	5,6–5,9	0,97
TP5	37,0	32±1	44±3	5,4–5,8	0,98
LP17	37,9	29±2	23,5	5,0–5,3	0,98
LP10	33,3	29,9±1	24,8	6,6–6,9	0,99
LP5	35,1	23,9±0,7	23,8	5,4–5,6	0,99
LP2	30,6	29,6±1	24,3	5,6–5,9	0,99
Середні TP ($n = 4$)	33±2	29±3	34±6	5,7±0,8	0,98
Середні LP ($n = 4$)	34±2	28±2	24,1±0,3	5,8±0,2	0,99
Киборит-2	32,7	28±2 [12]	30±2	10,2±0,3 [12]	0,99
Киборит-3	–	23,4±0,9	25±2	8,2–8,6	–
DBA-80 (“Element Six”), система cBN–Al–Ti			30	5,9	–
DBC50 (“Element Six”), система cBN–TiC			27,5	3,7	–
DCN450 (“Element Six”), система cBN–TiN			24,2	4,15	–

* За участю М.Г. Лошака та Л.І. Александрової.

У групі зразків з диборидом цирконію тріщиностійкість зразка LP10 (1750 К, 180 с) була найвища. Подібна тенденція спостерігалась у зразку TP-22 серед інших з диборидом титану.

Обидва зразки отримали тривалим спіканням – протягом 180 с при температурі 1750 К. Характери реакційної взаємодії у цих зразках різні, проте механізм перетворення реальної кристалічної структури cBN у таких умовах однаковий. Підвищення пластичності свідчить про те, що сформувалася структура раннього відпалу дефектів. З огляду на найвищу тріщиностійкість $6,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, досягнуту у зразку TP10-17ДП після спікання протягом 240 с, доходимо висновку, що резервом підвищення тріщиностійкості в композитах з диборидами титану–алюмінію і цирконію є збільшення тривалості спікання при температурі 1750 К і тиску 7,7 ГПа. Це пов'язано з відпалом дефектів у кристалічній ґратці cBN, що гальмували рух дислокацій.

Співставлення експериментальних зразків композиту системи cBN–Al–TiB₂ з киборитом-2 і -3 показує, що композит з диборидом титану поступається обом за тріщиностійкістю, значимо перевищує твердість кибориту-3 і має резерв для перевищення твердості кибориту-2.

Результат атестації твердості та тріщиностійкості зразка з дослідно–промислової партії (TP10-17ДП) дає змогу припустити, що композит може виявитися конкурентно спроможним щодо відомої марки PCBN фірми «Element Six» – DBA80.

Експрес-випробування ріжучих пластин, виготовлених з дослідних зразків композитів систем cBN–Al–TiB₂ і cBN–Al–ZrN, виконували в лабораторних умовах¹ на токарно-гвинторізальному верстаті моделі ФТ11. Об'єкт випробування – непереточувані ріжучі пластини PCBN, загальна кількість – 9 шт. Матеріал, що оброблювався, – твердий сплав ВК8. Інструмент: прохідний різець з механічним кріпленням непереточуваних змінних пластин. Геометричні параметри ріжучого елемента: передній кут $\gamma = -10^\circ$, задній $\alpha = 10^\circ$, кут нахилу ріжучої кромки $\lambda = 0$. Режимі різання: швидкість $v = 15 \text{ м/хв}$; подача $S = 0,1 \text{ мм/об.}$; глибина різання $t = 0,1 \text{ мм}$.

Результати випробування показали, що за певний період роботи знос кращих зразків ріжучих пластин, виготовлених з дослідних композитів cBN–Al–TiB₂ і cBN–Al–ZrN, не перевищував знос ріжучих пластин з кибориту-2.

Такі самі зразки ріжучих пластин (кількістю 10 шт.) випробовували при точінні сталі ХВГ НRC57-58 на верстаті моделі 1К62 за режимами різання $v = 90 \text{ м/хв}$, $S = 0,070 \text{ мм/об.}$, $t = 0,02 \text{ мм}$, тобто наближеними до тонкого точіння².

Кращий результат, як за перші 10 хв роботи (період приробки різця), так і за наступні 20 хв, показали композити, у шихті яких містилося 10 % Al, 5 % TiB₂ (або 7 % ZrN), тобто з невеликим вмістом тугоплавких сполук. Це корелює з викладеними вище результатами дослідження поверхні зломів у зразках композитів і висновками щодо міцності міжфазних границь у композитах з різним вмістом тугоплавких сполук.

Література

1. Application areas for PCBN materials / J. Barry, G. Akdogan, P. Smyth et al. // Industrial Diamond Rev. – 2006. – V. 66. – N 3. – P. 46–53.
2. Сверхтвердые материалы: Моногр.: В 6 т. Т. 5: Обработка материалов лезвийным инструментом / Под ред. С.А. Клименко. – К.: «Алкон», 2006. – 316 с.
3. Поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бора / Н.В. Новиков, А.А. Шульженко, Н.П. Беженар и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, – 2005. – С. 122–128.
4. Нова продукція PCBN – свердла з двошарового композита кубічного нітриду бору / М.П. Беженар, О.О. Шульженко, В.М. Боженок та ін. // Породоразрушающий и ме-

¹ Виконував к.т.н. Мельничук Ю.О.

² Виконував інж. Карась В.І.

- таллообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 10. – Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля, 2007. – С. 184–188.
5. Спекание при высоких давлениях порошков cBN с добавками тугоплавких соединений / Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2007. – Т. 17. – № 2. – С. 86–95.
 6. Кристаллическая структура диборида алюминия в композитах КНБ, полученных реакционным спеканием при высоких давлениях / Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина и др. // Доп. НАН України. Матеріалознавство. – 2007. – № 9. – С. 76–80.
 7. Особенности кристаллической структуры диборида титана, образующегося в сверхтвердых композитах системы cBN–Al–TiB₂ / Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз и др. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №3. – С. 92–95.
 8. Дибориды титану/алюмінію в композитах, отриманих реакційним спіканням при високому тиску в системі cBN–TiC–Al / М.П. Беженар, С.А. Божко, Т.О. Гарбуз та ін. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №5. – С. 40–50.
 9. Фазовый состав и структура композитов cBN–TiB₂–Al, полученных спеканием при высоком давлении / Н.П. Беженар, Т.А. Гарбуз, С.А. Божко и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2009. – Т. 19. – № 1. – С. 102–115.
 10. Моделювання пористої і зеренної структури при двох стадійному спіканні надтвердих PCBN систем cBN–Al та cBN–TiB₂ (TiN)–Al / С. М. Коновал, Т.О. Гарбуз, М.П. Беженар та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К.: ИСМ НАН Украины, 2007. – Вып. 11. С. 180–188.
 11. Коновал С. М. Неоднорідність структури надтвердих композитів системи cBN–Al // Надтверді композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Зб. наук. пр.– К.: ІНМ НАН України, 2008. – С. 23–26.
 12. Коновал С. М., Беженар М. П. Структура і властивості надтвердого композиту, одержаного при реакційному спіканні в умовах високого тиску порошків cBN з Al// Структурна релаксація у твердих тілах: Матер. Міжнар. наук.-практ. конф. 19-21 травня, 2009 р. – Вінниця, 2009. – С. 100–101.
 13. Твердость и электрическое сопротивление композитов системы cBN–Al–TiC (TiN), полученных реакционным спеканием при высоком давлении / Н.П. Беженар, С.А. Божко, Л.А. Романко, Н.Н. Белявина // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 3. – С. 34–43.
 14. Фізико-хімічна взаємодія в системах cBN–TiB₂–Al, cBN–ZrN–AlN під час спікання під високим тиском і властивості одержаних композитів / Т.О. Гарбуз, О.В. Крштова, М.П. Беженар та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 320–27.
 15. Беженар Н.П., Нагорный П.А., Боженко В.Н. Твердость и абразивная стойкость керамики на основе кубического нитрида бора и возможности их повышения // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2004. – Вып. 7. – С. 164–168.
 16. Фізико-механічні властивості композитів системи cBN–Al залежно від густини, фазового складу і структури / М.П. Беженар, М.Г. Лошак, О.О. Шульженко та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К.: ИСМ НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 164–171.

Надійшла 17.06.09