

PACS: 81.05.Mh, 81.20.Ev, 81.40.Vw, 61.10.Nz

Н.П. Беженар¹, С.А. Божко¹, Т.А. Гарбуз¹, Е.В. Криштова¹, Н.Н. Белявина²

СПЕКАНИЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ПОРОШКОВ cBN С ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

¹Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
пр. Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина

Исследованы условия получения поликристаллических материалов на основе кубического нитрида бора (PCBN) реакционным спеканием при высоком давлении порошков cBN (cubic BN) с Al в присутствии добавок тугоплавких соединений TiB₂, ZrN. Установлено влияние таких добавок на характер реакционного взаимодействия между cBN и Al, твердость и абразивный износ образцов PCBN.

Введение

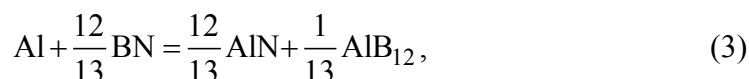
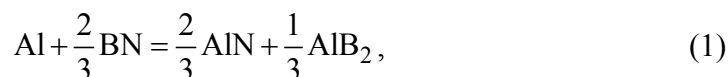
Тенденции развития производства сверхтвердых PCBN для лезвийного инструмента связаны с их назначением для конкретных областей металлообработки и конкретных обрабатываемых материалов. Из этого вытекают основные требования к PCBN – вязкость разрушения (в условиях больших силовых нагрузок на черновых операциях) и износостойкость (в условиях точной размерной обработки – на финишных) [1].

Продукция PCBN фирм, занимающих ведущее место на мировом рынке, при широкой номенклатуре геометрии режущих пластин характеризуется не очень широким химическим (фазовым) составом. Кроме cBN, в PCBN, предназначенные для черновых операций, включают, как правило, соединения алюминия (AlN, AlB₂), для финишных операций – TiC, TiN, или их же вместе с соединениями алюминия. В Институте сверхтвердых материалов НАН Украины разработан конкурентоспособный PCBN – киборит. Марки киборит-1 и киборит-2 получают реакционным спеканием в системе cBN–Al. PCBN марки киборит-3, получаемый реакционным спеканием в системе cBN–Al–TiC, впервые в мире был использован для элементов конструкций аппаратов высокого давления (АВД) [2].

Целью данной работы было исследование влияния на реакционное спекание в системе cBN–Al добавок тугоплавких соединений TiB₂, ZrN, нетра-

диционных для известных PCBN. Ожидаемые результаты – управление кинетикой взаимодействия *c*BN с Al и в перспективе получение новых материалов на основе *c*BN и тугоплавких боридов, обеспечивающих стойкость оснащенного ими режущего инструмента.

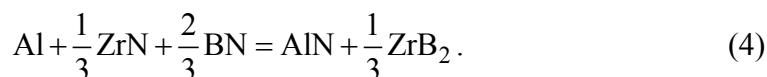
Изучение реакционного взаимодействия между *c*BN и расплавом алюминия при давлениях 2.5–7.7 GPa и температурах 1300–2300 K с последующей идентификацией фаз в образцах методом рентгеноструктурного анализа показало [3], что образование AlN при 1300 K сопровождается растворением бора в расплаве с последующей кристаллизацией при более высоких температурах боридных фаз разного состава. При этом на диаграмме плавкости Al–BN высокое давление сдвигает перитектическую реакцию Liquid + AlB₁₂ + AlN → AlB₂ + AlN в сторону высоких температур, что объясняется объемными эффектами реакций



которые соответственно составляют: –0.047; –0.008 и –0.009 см³/g. В связи с таким сдвигом и с локальными отклонениями концентрации бора в расплаве при температуре спекания 1750 K одновременно могут идти все три реакции.

В реальных условиях на поздних стадиях спекания, когда сформировалась почти беспористая структура, перитектические реакции с уменьшением объема в локальных объемах провоцируют нежелательный фазовый переход *c*BN → *h*BN (hexagonal BN), а также наличие остаточного алюминия, т.е. изменение кинетики в сторону незавершенного реакционного взаимодействия.

Частично решают такие проблемы существующие способы управления реакционным спеканием *c*BN с Al, связанные с выбором *p*, *T*-параметров процесса и дисперсности порошков *c*BN [3], в том числе способ двухстадийного реакционного спекания [4]. Идея добавки диборида титана в шихту, содержащую порошки *c*BN и Al, связана с близостью периодов кристаллической решетки фаз одного структурного типа – AlB₂ и TiB₂ (табл. 1) и, как следствие, с возможностью эпитаксиальной кристаллизации AlB₂ из расплава Al–B. Добавка ZrN в шихту, по предварительным оценкам, может изменить направление реакционного взаимодействия в системе *c*BN–Al в сторону образования связки, содержащей борид циркония и нитрид алюминия. Такой вариант можно представить реакцией



Технология получения образцов

Шихта (11 вариантов) состояла в основном из $c\text{BN}$ и имела стабильное содержание Al – 10 mass.%. В контрольном варианте она не включала тугоплавких соединений. Экспериментальные образцы содержали 5, 10, 15, 20 и 25 mass.% TiB_2 или 7, 13, 19, 25 и 32 mass.% ZrN . Порошки тугоплавких соединений (х.ч.) Донецкого завода химических реактивов кратковременно (3 min) размалывали в планетарном активаторе АПФ (фирма «Гефест», Российская Федерация).

Гранулометрический анализ исходных порошков выполняли на гранулометре фирмы SESHIN с лазерным датчиком LMS-30, удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). В модели дисперсной системы идеальных шаров между диаметром частицы d (см) и удельной поверхностью σ (m^2/cm^3) соблюдалось соотношение $d = 6/\sigma$. В связи с распределением по зернистости в реальных микронных порошках $d_{\text{med}} < d$, поэтому корректнее использовать метод гранулометрии. Свойством субмикронных порошков, особенно содержащих некоторое количество фракций нанодиапазона, является склонность к образованию конгломератов частиц, идентифицируемых гранулометром как отдельные частицы большего размера. Поэтому такие порошки более корректно характеризовать данными метода БЭТ [5].

Компоненты шихты значительно различались по дисперсности. В порошках тугоплавких соединений: $d_{\text{med}} = 0.86 \mu\text{m}$, $\sigma_{\text{БЭТ}} = 2.40 \text{ m}^2/\text{g}$; $c\text{BN}$ марки КМ 14/10: $d_{\text{med}} = 9.9 \mu\text{m}$, $\sigma_{\text{БЭТ}} = 0.60 \text{ m}^2/\text{g}$; алюминия (99% Al): $d_{\text{max}} = 80 \mu\text{m}$, $d_{\text{med}} = 26.4 \mu\text{m}$, $\sigma_{\text{БЭТ}} \sim 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Спекание осуществляли в АД типа «наковальня» с углублением (торид) с использованием графитового нагревателя. Подъем давления и температуры осуществляли последовательно двумя этапами. Предварительную пропитку шихты алюминием выполняли под давлением 2.5 GPa при температуре 1300 K, завершающее спекание – при 7.7 GPa, 2300 K. Продолжительность спекания была одинаковой во всех экспериментах, а влияние состава шихты на кинетику спекания (характер реакций и степень их завершенности) оценивали, сопоставляя фазовый состав экспериментальных образцов и рассчитанный по балансу массы в реакциях (1)–(4).

Образцы после спекания подвергали механической обработке алмазным инструментом для удаления графита с поверхности и ее подготовки в соответствии с требованиями методик исследования.

Методы исследования

Фазовый рентгеновский анализ (XRD) выполняли с использованием автоматизированного программного комплекса (АПК), включающего ДРОН-3 и РС IBM с пакетом программ. Период кристаллической решетки определяли с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ nm. Рентгенографирование проводилось в излучении $\text{CuK}\alpha$.

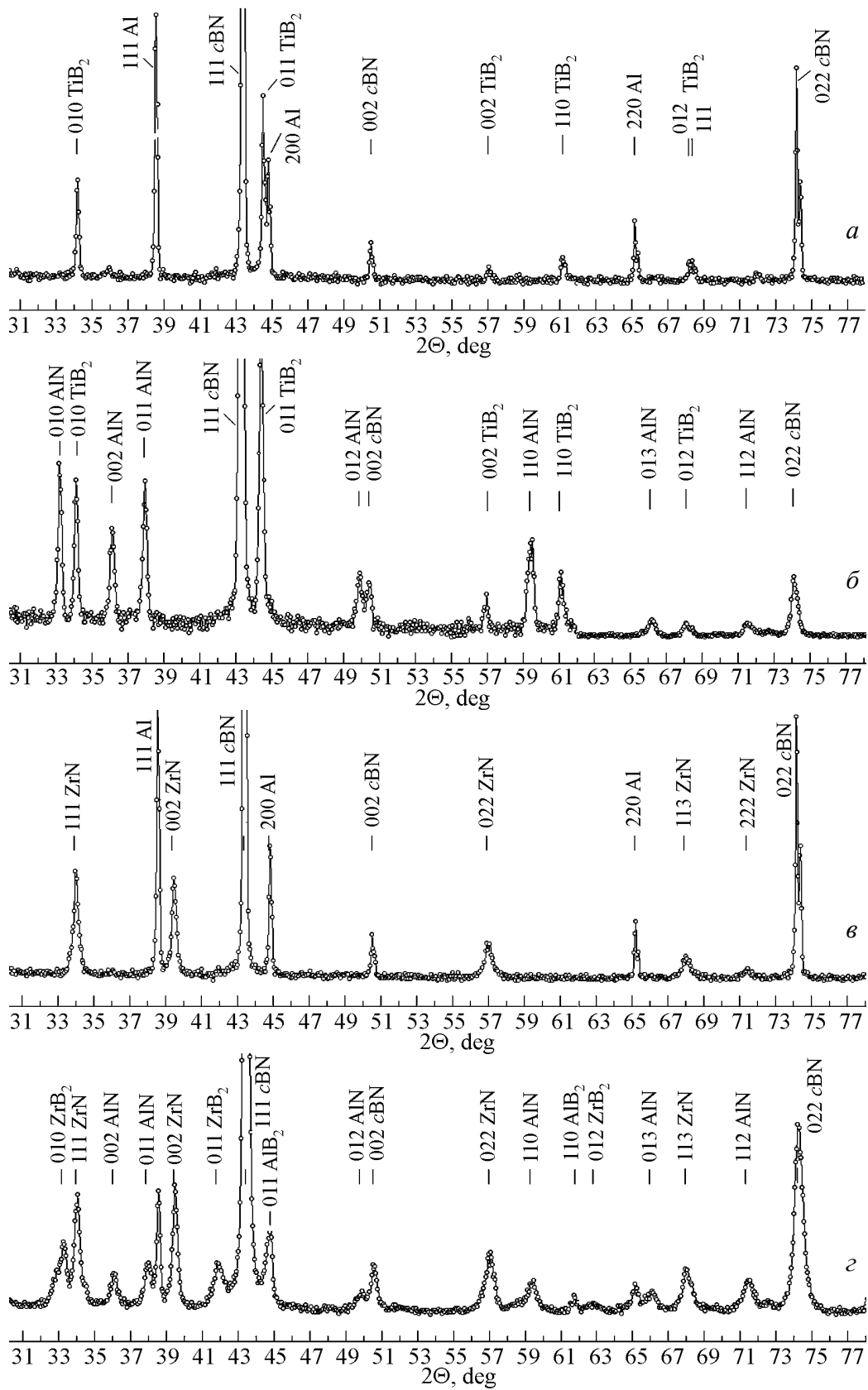


Рис. 1. Дифрактограммы шихты cBN, содержащей: 10% Al, 10% TiB₂ (а) и 10% Al, 7% ZrN (в); б, г – соответствующие композиты после спекания

Для количественного фазового анализа поликристаллов, получаемых из шихты $c\text{BN}-\text{Al}-\text{TiB}_2$, снимали эталонные дифрактограммы нескольких порошковых смесей с известным соотношением по массе $\text{TiB}_2/c\text{BN}$ и производили градуировку соотношения интенсивностей линий $111_{c\text{BN}}$ и 011_{TiB_2} . Кроме того, использовали полученные ранее аналогичные градуировки для порошковых эталонов-смесей $c\text{BN}-\text{Al}$ и $c\text{BN}-\text{AlN}$ [3].

Твердость образцов определяли по восстановленному отпечатку алмазного индентора Кнупа при нагрузке на индентор 10 N, плотность – методом гидростатического взвешивания (в ацетоне и воде). Оценку абразивного износа выполняли при шлифовании образцов разного фазового состава алмазной суспензией на чугунной планшайбе в условиях фиксированных значений абразивной нагрузки и времени. Характеристика износа – изменение высоты (Δh , mm).

Результаты и их обсуждение

Типичные дифрактограммы шихты и образцов после спекания показаны на рис. 1. В составе поликристаллов, полученных из шихты $c\text{BN}-\text{Al}-\text{TiB}_2$, идентифицированы фазы $c\text{BN}$, AlN и TiB_2 . Последняя имела периоды решетки $a = b = 0.3032$ nm, $c = 0.3230$ nm, $c/a = 1.065$, но в количестве, превосходящем ее содержание в шихте на 4–5 mass.% (рис. 2). Согласно балансу массы в реакции (1) содержание AlB_2 должно составить ~ 6 mass.%. Учитывая близкие периоды решетки фаз AlB_2 и TiB_2 (табл. 1), а также разницу атомного фактора интенсивности линий двух фаз, можно считать, что в поликристалле спектр XRD-фазы, идентифицированной как TiB_2 , является суперпозицией спектров обоих диборидов. Содержание AlN в таких поликристаллах отвечало балансу массы в реакции (1). Одним из вариантов может быть

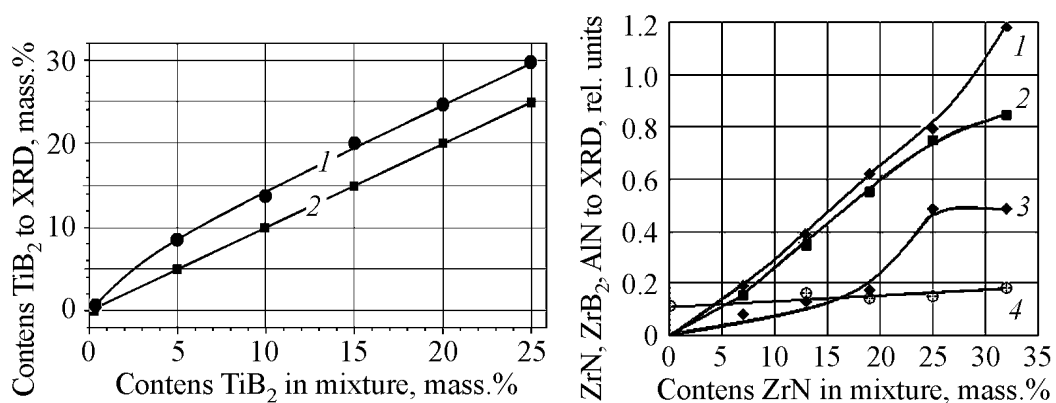


Рис. 2. Содержание TiB_2 по результатам XRD в шихте (1) и в поликристаллах после спекания (2)

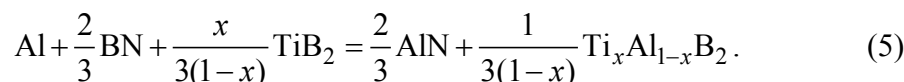
Рис. 3. Содержание фаз в относительных единицах интенсивности отражений XRD: в шихте $\text{ZrN}/c\text{BN}$ (1) и в поликристаллах $\text{ZrB}_2/c\text{BN}$ (2), $\text{ZrN}/c\text{BN}$ (3), $\text{AlN}/c\text{BN}$ (4)

Таблица 1

Периоды кристаллической решетки фаз структурного типа AlB_2

Фаза	a , nm	c , nm	c/a	Литература
AlB_2	0.30062 ± 0.00001	0.32548 ± 0.00001	1.083	[6]
TiB_2	0.3028	0.3228	1.066	[7]
ZrB_2	0.3165	0.3547	1.12	[7]

образование твердого раствора по типу реакции



Подтверждение этого требует более детального структурного исследования.

В поликристаллах, спекаемых без добавки TiB_2 , содержание AlN соответствовало балансу массы в реакции (3), но высший борид не был идентифицирован, так как основные отражения 133, 140 и 356 фазы $\alpha-AlB_{12}$ накладываются соответственно на отражения 010, 002 и 013 фазы AlN .

В составе поликристаллов, полученных из шихты $cBN-Al-ZrN$, идентифицированы фазы cBN , AlN , ZrN , а также ZrB_2 , полученная в результате реакции (4), с периодами решетки: $a = b = 0.3163$ nm, $c = 0.3520$ nm, $c/a = 1.11$. Фаза AlB_2 была идентифицирована только при спекании шихты с содержанием 7% ZrN (см. рис. 1, з). Рис. 3 дает общее представление о различии фазового состава поликристаллов, полученных из шихты с разным содержанием ZrN . По оси Y представлены содержания фаз ZrN , ZrB_2 , AlN (в относительных единицах – по соотношению интенсивности наиболее сильных линий этих фаз и cBN). Идентификация фазы AlB_2 позволяет предполагать, что при небольшом (7%) содержании ZrN в шихте идут реакции типа (5) и (1). С его повышением до 19% получает преимущество реакция (5), алюминий полностью связывается азотом нитрида циркония, и содержание ZrB_2 возрастает синхронно возрастанию ZrN в шихте. Во всех случаях в спеченных поликристаллах в небольшом количестве остается фаза ZrN . Дальнейшее возрастание ($> 19\%$) ZrN в шихте не позволяет завершить реакции, в спеченных поликристаллах идентифицирован несвязанный алюминий.

Экспериментально установленные значения плотности (ρ , g/cm^3) образцов, изготовленных из шихты $cBN-Al-TiB_2$, были соотнесены с расчетными значениями плотности беспористых композитов, получаемых реакционным спеканием. Состав таких композитов (mass.%) рассчитывали по балансу массы в реакции (1), полагая, что масса TiB_2 в исходной шихте сохраняется в продуктах реакции. Пересчет содержания фазы от массовых процентов m_i к объемным v_i проводили по формуле $v_i = (m_i/\rho_i)/\Sigma(m_i/\rho_i)$, при этом использовали известные значения рентгеновской плотности фаз ρ_i . Далее рассчитывали плотность композитов (ρ_0 , g/cm^3) по правилу смеси: $\rho_0 = \Sigma v_i \rho_i$. Аналогичные расчеты значений ρ_0 для образцов, полученных из шихты $cBN-Al-ZrN$, проводили на основе баланса массы в реакциях (4) и (1) для варианта, содержащего 7% ZrN , и в реакции (4) –

для остальных вариантов (поскольку содержания ZrN достаточно для полного связывания алюминия и AlB₂ не был идентифицирован на дифрактограммах).

В табл. 2 приведены результаты экспериментов. Дисперсия средних значений плотности (при доверительной вероятности $p = 0.68$, коэффициенте Стьюдента $t = 1.13$) была в большинстве случаев меньше при проведении измерений в ацетоне. Варьирование типа и количества добавок в шихте практически не изменяло относительную плотность образцов ($\rho/\rho_0 = 0.97-0.98$). Ее значения приближаются к тем ($\rho/\rho_0 = 0.99$), которые достигнуты при реакционном спекании композитов PCBN типа киборит [4].

Таблица 2

Плотность образцов, полученных из шихты cBN–AlN с добавками тугоплавких соединений

№ п/п	TiB ₂	ZrN	Расчет ρ_0 , g/cm ³	Измерение в ацетоне		Измерение в воде	
	mass. %			ρ , g/cm ³	ρ/ρ_0	ρ , g/cm ³	ρ/ρ_0
1	0	0	3.446	3.36 ± 0.01	0.976	3.32 ± 0.04	0.96
2	5	0	3.486	3.391 ± 0.005	0.973	3.36 ± 0.02	0.964
3	10	0	3.526	3.46 ± 0.04	0.98	3.39 ± 0.02	0.961
4	15	0	3.566	3.452 ± 0.02	0.968	3.40 ± 0.03	0.953
5	20	0	3.602	3.496 ± 0.003	0.971	3.43 ± 0.02	0.952
6	25	0	3.638	3.531 ± 0.03	0.970	3.44 ± 0.02	0.946
7	0	7	3.56	3.446 ± 0.05	0.986	3.472 ± 0.07	0.975
8	0	13	3.67	3.595 ± 0.009	0.980	3.565 ± 0.07	0.971
9	0	19	3.79	3.760 ± 0.05	0.992	3.695 ± 0.029	0.975
10	0	25	3.93	3.900 ± 0.039	0.992	3.756 ± 0.029	0.956
11	0	32	4.07	4.017 ± 0.079	0.987	3.962 ± 0.009	0.973

Снижение твердости поликристаллов находится в корреляции с уменьшением объемного содержания cBN, рассчитанного по балансу массы в реакциях (1) и (4) (рис. 4). Из шихты, включающей от 5 до 15 mass.% тугоплавких соединений, были получены поликристаллы с твердостью по Кнупу в пределах 30–28 GPa. Это соответствует твердости поликристаллов киборита-2, получаемого из шихты, не содержащей тугоплавких соединений, и киборита-3, шихта которого включает около 25% карбида титана [8]. Увеличение содержания TiB₂ в шихте от 15% влияло на снижение твердости значительнее, чем такое же увеличение содержания ZrN, что может быть связано с особенностями формирования микроструктуры.

Абразивный износ поликристаллов, полученных из шихты с добавками ZrN и TiB₂, изменяется практически одинаково при их содержании до 15–19%, а далее более интенсивно растет в поликристаллах с диборидом титана (рис. 5). При этом наблюдается корреляция абразивного износа с содержанием cBN в поликристаллах и их твердостью (см. рис. 4). Следует отметить, что износ PCBN в режущем инструменте является сложным процессом, и механизм абразивного износа – только отдельная его составляющая,

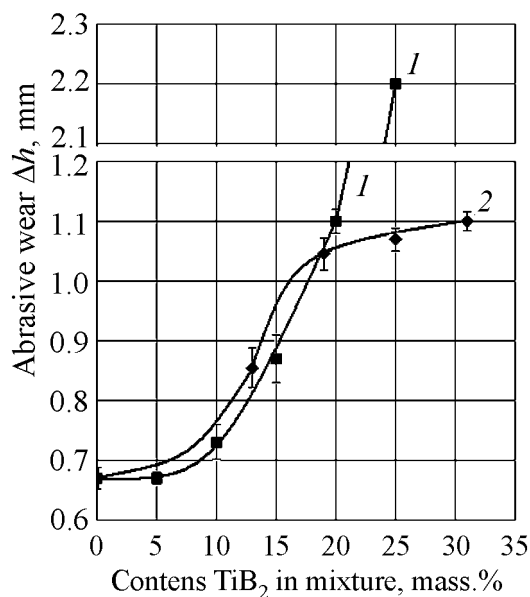
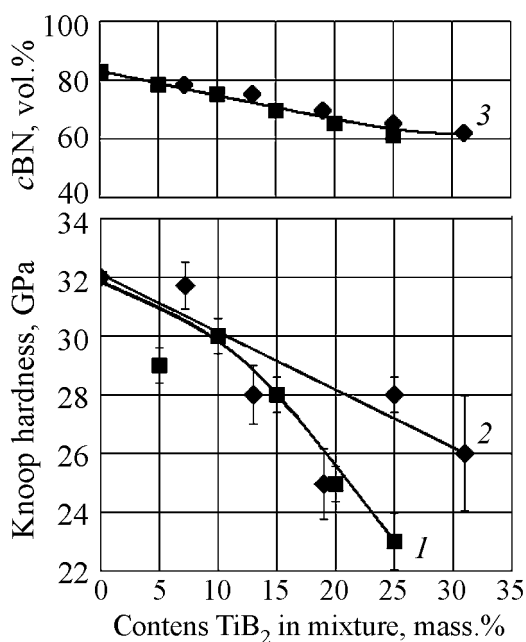


Рис. 4. Твердость по Кнупу поликристаллов в зависимости от содержания в шихте добавок диборида титана (1), нитрида циркония (2) и содержание в поликристаллах *cBN* (3)

Рис. 5. Абразивный износ поликристаллов после спекания в зависимости от содержания в шихте добавок диборида титана (1) и нитрида циркония (2)

далеко не главная. Полученные здесь значения абразивного износа в контакте РСВН с более твердым алмазом значительно превосходят реально допустимые значения износа инструмента в контакте РСВН с менее твердыми обрабатываемыми материалами, такими как закаленная углеродистая сталь, чугун, суперсплавы класса Ni–Cr и т.д. Важными (иногда преимущественными) составляющими износа резцов из РСВН на операциях металлообработки являются адгезионный и химический износы. Поэтому для оптимизации состава композитов кубического нитрида бора с использованием нетрадиционных для РСВН тугоплавких соединений (TiB_2 , ZrN) необходимо изготовление и испытание инструмента. Такую оптимизацию целесообразно выполнять в пределах тех составов шихты, при которых твердость и абразивный износ образцов мало отличаются от базовых значений (из шихты без добавок тугоплавких соединений).

Выводы

1. Экспериментально установлено, что при реакционном спекании порошков *cBN* и Al (под давлением 7.7 GPa, при температуре 2300 K), приводящем к образованию нитрида и боридов алюминия, добавки в шихту диборида титана инициируют образование AlB_2 вместо высших боридов алюминия, а добавки ZrN изменяют характер реакционного взаимодействия так, что помимо AlN преимущественно образуется ZrB_2 .

2. Полученные данные по твердости и абразивному износу поликристаллов позволяют сделать вывод о целесообразности более детальных исследований условий получения и свойств PCBN, в составе связки которых содержатся бориды тугоплавких металлов (TiB_2 , ZrB_2) в количестве до 10–15%.

1. *J. Barry, G. Akdogan, P. Smyth, F. McAvinue, P. O'Halloran.* Application Areas for PCBN Materials // 1 st International Industrial Diamond Conference 20–21 October 2005 Barcelona Spain: Papers by Author (2005).
2. *Н.В. Новиков, А.А. Шульженко, Н.П. Беженар, С.А. Божко, А.И. Боримский, П.А. Нагорный,* Инструментальный світ № 1, 10 (2002).
3. *Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, П.А. Нагорный,* Сверхтвердые материалы № 1, 37 (2002).
4. *Н.П. Беженар,* Сверхтвердые материалы, Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов, А.А. Шульженко (ред.), ИСМ им. В.Н. Бакуля НАНУ, ИПЦ «АЛКОН», Киев (2003).
5. *А.А. Шульженко, Н.П. Беженар, С.А. Божко, В.Л. Гвяздовская, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив,* Сверхтвердые материалы № 2, 76 (2003).
6. *I. Loa, K. Kunc, K. Syassen, P. Bouvier,* arXiv cond-mat/ 0206051, vol. 1, Juni 5, 2002, September 19, 2005.
7. *Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев,* Высокотемпературные бориды, Металлургия, Москва (1991).
8. *М.П. Беженар, М.Г. Лошак, О.О. Шульженко, Л.Л. Александрова, С.А. Божко, М.И. Заїка,* в сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, ИСМ им. В.Н. Бакуля, Киев (2006), вып. 9, с. 168.

N.P. Bezhenar, S.A. Bozhko, T.A. Garbuz, E.V. Krishtova, N.N. Belyavina

HIGH-PRESSURE ASSISTED SINTERING OF POWDERS cBN WITH REFRACTORY ADDITIVES

Polycrystalline materials on the base of cubic boron nitride (PCBN) were prepared by high-pressure reaction sintering the mixture of cBN (cubic BN) and Al powders with the refractory TiB_2 or ZrN compounds as additions. Conditions of their production as well as influence of additions on character of reaction interaction between cBN and Al and on some mechanical properties (hardness and abrasive wear) of PCBN materials were studied.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of initial mixture cBN containing: 10% Al, 10% TiB_2 (a) and 10% Al, 7% ZrN (б); б, з – the composites after sintering

Fig. 2. The content of TiB_2 determined by X-ray diffraction data in mixture (1) and in product of sintering (2)

Fig. 3. Surplus phases in relative units of intensity of reflections XRD: in mixture ZrN/cBN (1); ZrB_2 /cBN (2), ZrN/cBN (3), AlN/cBN (4) polycrystals

Fig. 4. The Knoop hardness of polycrystals depending on the content of titanium boride (1), zirconium nitride (2) admixture and content of cBN in polycrystals (3)

Fig. 5. Abrasive wear of polycrystals depending on the content of titanium boride (1) and zirconium nitride (2) admixture