

композиту – cBN, TiN, TiB₂, тобто при нанесенні покриття CVD методом за температури 1200-1300 К і подальшого спікання за температури 2100-2300 К між кубічним нітридом бору і титаном відбулась хімічна взаємодія.

3. Відносна густина композиту 98,5-99,5 % залежить від температури спікання, зернистості порошку cBN і товщини покриття. Твердість за Кнупом 30-33 ГПа – на рівні відомих надтвердих матеріалів PCBN. Зносостійкість при точінні загартованої сталі ХВГ на 25-35 % перевищує зносостійкість відомих матеріалів, одержаних у системі cBN-Al киборит 1 і киборит 2.

Получен сверхтвердый PCBN материал с однородной структурой путем спекания при высоком давлении порошков cBN, предварительно покрытых титаном. Особенность структуры - отсутствие контактов между зернами cBN, в составе связки - субмикронные и наноразмерные TiN и TiB₂. Твердость композита – 30 ГПа, электропроводность – 50 Ом⁻¹·м⁻¹. Испытания лезвийного инструмента в режиме тонкого точения показали лучшую на 30% износостойкость, чем известных материалов, полученных в системе cBN-Al киборит 1 и киборит 2.

Ключевые слова: PCBN композит, зерна cBN, покрытие, спекание, структура, твердость, плотность, износостойкость.

PCBN superhard material was obtained with a homogeneous structure by sintering at high pressure powders cBN, pre-coated titanium. Feature structures - the lack of contact between the grains of cBN, bundle includes submicron and nanoscale TiN and TiB₂. The hardness of the composite is of 30 GPa, the electrical conductivity is of 50 Ом⁻¹·м⁻¹. Tests in edge cutting tool for fine turning modes showed 30% better wear resistance than known materials obtained in the system cBN-Al kaborit 1 and kaborit 2.

Key words: composite PCBN, grains cBN, coating, sintering, structure, hardness, density and durability.

Література

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: в 6 т. / под общ. ред. Н. В. Новикова. // Обработка материалов лезвийным инструментом. / Под ред. С.А. Клименко. – К.: ИСМ им В. Н. Бакуля НАН Украины; ИПЦ «Алкон», 2006. – Т. 5. – 316 с.
2. Формирование структуры и твердость композитов кубического нитрида бора при реакционном спекании на твердосплавной подложке. / А. А. Шульженко, Н. П. Беженар, С. В. Ткач и др. // Сверхтвердые матер. – 2005. – № 3. – С. 3-13.
3. Взаимодействие кубического нитрида бора с ионидами титана / В. Т. Весна, В. П. Маслов. // Порошковая металлургия - 1984. - №10. - С. 57-59.

Надійшла 14.07.15

УДК 661.657.5; 621.762.5

Я. М. Романенко; М.П. Беженар, д-р техн. наук,
С. М. Коновал¹, Т. М. Дуда¹, В.Т. Весна², кандидаты технических наук

¹Институт надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Науково-виробнича фірма „Арвіна”, м. Київ, Україна

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАДТВЕРДИХ КОМПОЗИТИВ СИСТЕМ cBN-Ti, cBN-Al, cBN-ПЕРЕХІДНИЙ МЕТАЛ-Al, ОТРИМАНИХ РЕАКЦІЙНИМ СПІКАННЯМ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ

Досліджено фізико-механічні властивості (густину, твердість, електропровідність та її залежність від температури спікання) отриманих реакційним спіканням при високому тиску експериментальних зразків композитів системи cBN-Me-Al, де Me – Co, Ni, Ti, з варіюванням

вмісту перехідного металу в шихті, а також системи cBN–Ti, з варіюванням вмісту Ti у шихті та одночасним спіканням композитів системи cBN–Al.

Ключові слова: кубічний нітрид бору, тиск, температура, спікання, густина, твердість, електроопір, шихта.

Вступ

У світовому виробництві різального інструменту широко застосовують композиційні матеріали на основі полікристалічного кубічного нітриду бору – PCBN, що належать до найперспективніших інструментальних матеріалів для оброблення загартованих сталей, високоміцних чавунів, спецсплавів, наплавлених і напилених поверхонь [1]. Одержують матеріали PCBN спіканням порошків cBN з добавками за надвисокого тиску (до 8 ГПа) і температури (до 2500 К) [2].

PCBN умовно поділяють на дві групи: з великим вмістом cBN ($> 70\%$, група **BH**) та малим cBN (40-70 %, група **BL**). Матеріали першої групи одержують спіканням в умовах надвисокого тиску (понад 4 ГПа) шихти, що містить окрім cBN алюміній або перехідні метали. Ці матеріали мають міцний cBN каркас, призначені для роботи в лезовому інструменті за великого навантаження (чорнове та напівчорнове оброблення загартованих сталей, високоміцних чавунів, спеціальних сплавів, наплавлених та напилених покриттів). У структурі матеріалів другої групи зв'язка на основі тугоплавких сполук перехідних металів і зерна cBN, як правило, не контактують між собою. Такі матеріали призначені для чистового високошвидкісного точіння. Приклад використання інструментальних матеріалів цих систем [3] – різальні пластини PCBN фірми «ElementSix» (ΠΑΡ). Серед розроблених в Україні композитів класу PCBN широко відомий матеріал киборит [4].

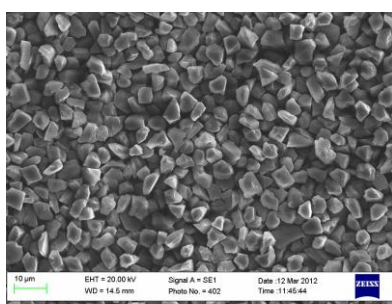
На основі літературних даних роботи, які спрямовані на створення і дослідження надтвердих полікристалічних композитів на основі cBN, доволі актуальні та перспективні. Мета цієї роботи – дослідити вплив умов спікання при високих тисках, на фізико-механічні властивості (густина, твердість, електропровідність) композитів кубічного нітриду бору з перехідними металами (Ti, Co, Ni).

Отримання зразків і методика дослідження

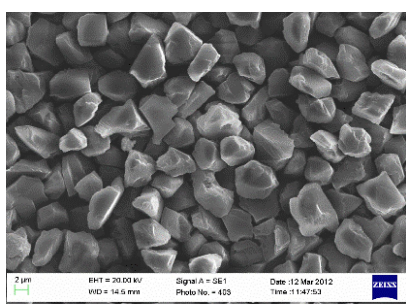
Для приготування шихти використовували мікропорошки cBN марки КМ зернистістю 3/2 і 7/5 та шліфпорошки марки КР зернистістю 50/40 виробництва концерну «АЛКОН» НАН України та порошок алюмінію марки АСД (фракція -40). Основні характеристики порошків наведено в табл. 1, їх загальний вигляд показано на рис. 1.

Таблиця 1. Розмір зерен і площа питомої поверхні порошків

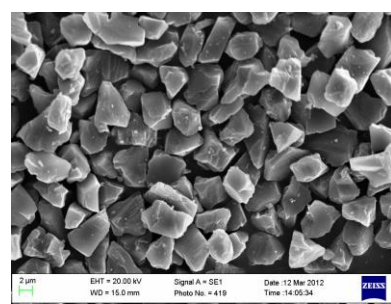
Порошок	D_{med} , мкм	D_{max} , мкм	D_{min} , мкм	S_{LMS} , м ² /см ³	S_{BET} , м ² /см ³
КМ 3/2	2,26	5,0	1,3	2,75	3,09
КМ 7/5	5,49	8,2	4,2	1,27	1,45



а



б



в

Рис. 1. Загальний вигляд порошків cBN марки КМ зернистістю: а – 3/2 мкм; б – 7/5 мкм; і марки КР зернистістю: в – 50/40 мкм.

В якості вихідної шихти використовували наступні суміші:

Системи **cBN-Me-Al**: а) (КМ 7/5 – 11,2% Ti) + Al -40 (9:1); б) (КМ 7/5 – 26% Ti) + Al -40 (9:1); в) (КМ 7/5 – 37,2% Ti) + Al -40 (9:1) (*група BL*); г) (КР 50/40 – 14,5% Ni) + КМ 3/2 + Al -40 (4:4:2); д) (КР 50/40 – 10% Co) + КМ 3/2 + Al -40 (4:4:2) (*група BH*);

Системи **cBN-Ti** та **cBN-Al**: а) КМ 7/5 – 11,2% Ti; б) КМ 7/5 – 26% Ti; в) КМ 7/5 – 37,2% Ti; г) КМ 3/2 + Al -40 (киборит 2).

Для нанесення покриттів титану на мікро порошки cBN вибрали метод CVD. Використали газотранспортну реакцію при температурі 1200-1300 К. Транспортними агентами виступали іодиди титану [5].

Для нанесення порошоків нікелю і кобальту на поверхню шліфпорошків cBN марки КР 50/40 використовували електрохімічний метод за методикою, описаною в [6; 7].

На рис. 2 показано порошки із загальним вмістом титану 26 мас.% (а), нікелю 14,5 мас.% (б) і кобальту 10 мас.% (в).

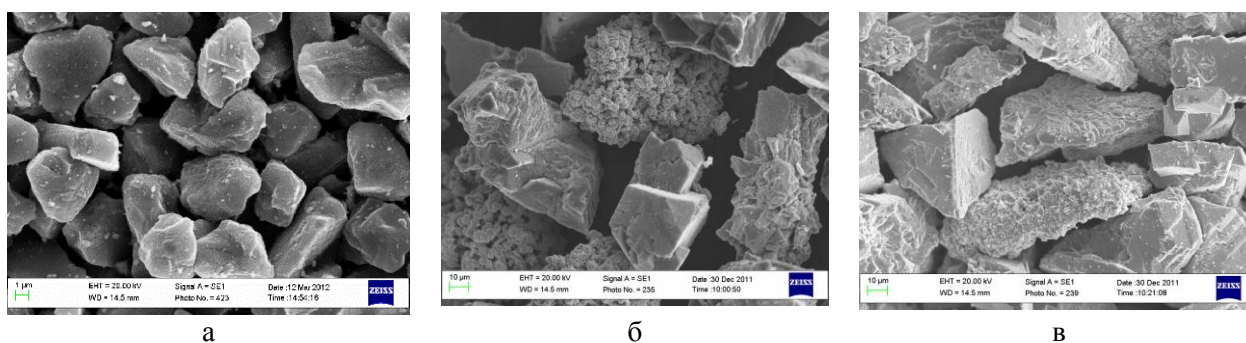


Рис. 2. Загальний вигляд порошоків кубічного нітриду бору, вкритого плівками: а – титану; б – нікелю; в – кобальту

Композити систем cBN-Co-Al, cBN-Ni-Al та cBN-Ti-Al одержували реакційним спіканням в АВТ «тороїд-20» при тиску 7,7 ГПа, температурі 1300–2300 К та тривалості 0,5–3 хв.

Композити систем cBN-Ti та cBN-Al (киборит 2) одержували спіканням у сталевому АВТ «КЗ-55» при тиску 4,2 ГПа, температурі – 1750 К та тривалості – 4 хв.

Шихту спікали із застосуванням проміжного етапу – просочення порошку cBN рідким алюмінієм, в АВТ при $p = 2,5$ ГПа, $T = 1300$ К, $\tau = 30$ с. Схеми компонування комірки і АВТ показано на рис. 3.

Після спікання зразки піддавали механічному обробленню (плоскому шліфуванню і заокруглюванню вільним та зв'язаним абразивом) для очищення поверхні, надання правильної геометричної форми і потрібної якості поверхні відповідно до методики подальшого дослідження. Після механічного оброблення визначали густину всіх зразків за вимірними розмірами і масою. Діаметр одержаних зразків після механічного оброблення становив 8 мм, висота – 4 мм. Відносно теоретично розрахованої густини безпористого композита визначали його відносну густину (пористість). Точність вимірювання становила 0,5 %. Твердість полікристалів вимірювали твердоміром УІТ –НVміcro-1, методом вдавлювання чотиригранної алмазної піраміди (інденторами Кнупа), з кутом при вершині 136°. Навантаження становило 9,8 Н, тривалість – 15 секунд. Електричний опір вимірювали цифровим омметром ЦЗ4, призначеним для діапазону $10^{-3} - 10^9$ Ом. Відносна інструментальна похибка в досліджуваному діапазоні вимірювання становила 5 %.

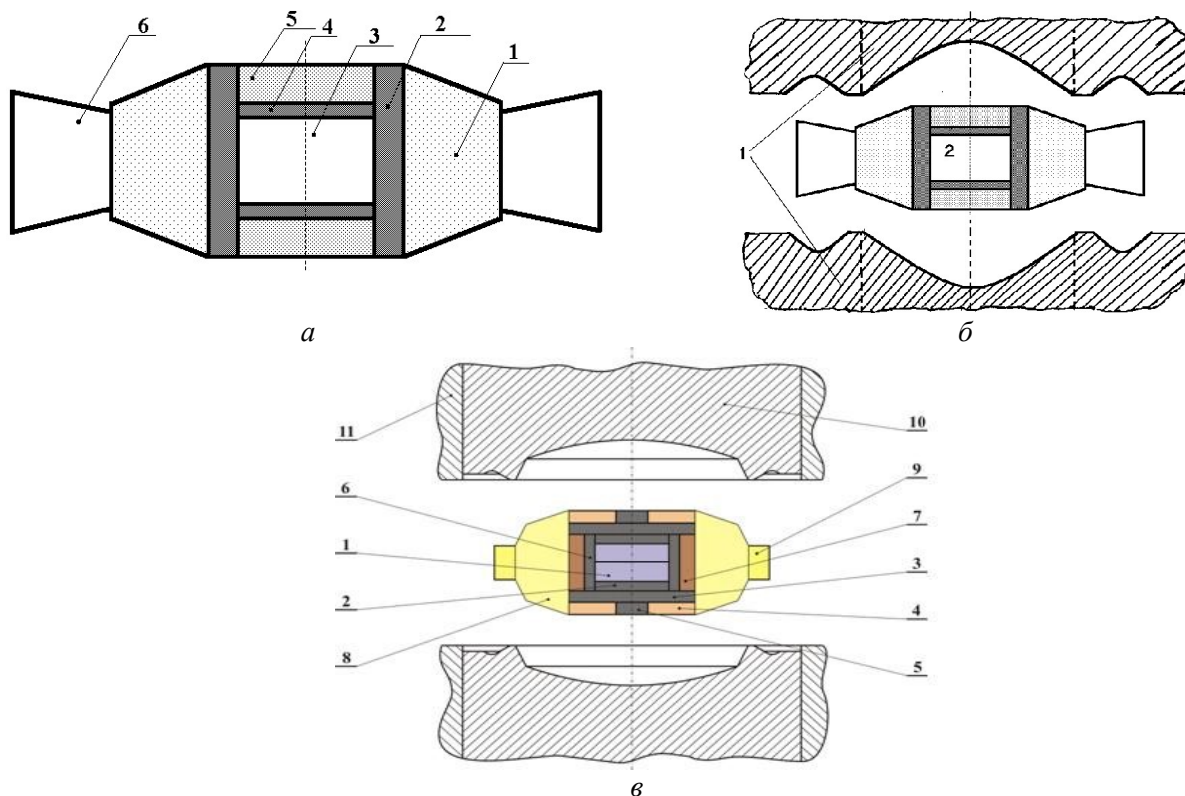


Рис. 3. Схеми зборки: а – комірки високого тиску (1 – втулка з точеного літографського каменю; 2 – трубчастий нагрівач з графіту; 3 – шихта на основі КНБ; 4 – роздільний диск з графіту; 5 – теплоізоляційний диск з пірофіліту; 6 – пресоване кільце з літографського каменю); б – комірки високого тиску в АВТ типу «тороїд-20» (1 – вставка блок-матриці АВТ (твердий сплав ВК6); 2 – комірка високого тиску); в – типу «квадрат з заглибленням – 55» (1 – шихта для спікання; 2, 3 – пресовані диски з графіту; 4 – шайба з літографського каменю; 5 – торцевий нагрівач; 6 – трубчастий графітовий нагрівач; 7 – втулка з пірофіліту; 8 – контейнер з літографського каменю; 9 – муфта (поліхлорвініл); 10 – матриця (Р6М5); 11 – блок скріплюючих кілець)

Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження густини та електроопору експериментальних зразків подано в табл. 2 і 3.

Таблиця 2. Густина і електроопір композитів системи cBN-Me-Al, (Me-Ni,Co,Ti)

Шихта	Температура спікання T , К	Густина $\rho_{\text{ср}}$, г/см ³	Відносна густина $\rho_{\text{експ.}}/\rho_{\text{теор.}}$, %	Електроопір $R_{\text{ср}}$, Ом•м
	2	3	4	5
а	1300	3,46	96	$8,11 \cdot 10^{-4}$
	1750	3,56	99	$9,77 \cdot 10^{-4}$
	2100	3,59	100	$1,43 \cdot 10^{-3}$
	2300	3,60	100	$1,61 \cdot 10^{-3}$
б	1300	3,68	96	$5,69 \cdot 10^{-4}$
	1750	3,79	99	$7,26 \cdot 10^{-4}$
	2100	3,72	97	$8,19 \cdot 10^{-4}$
	2300	3,79	99	$5,92 \cdot 10^{-4}$

Окончание таблицы 2

в	1300	3,81	95	$4,88 \cdot 10^{-4}$
	1750	3,90	97	$5,33 \cdot 10^{-4}$
	2100	3,90	98	$5,04 \cdot 10^{-4}$
	2300	3,93	98	$5,76 \cdot 10^{-4}$
г	1300	3,50	99	$5,33 \cdot 10^{-2}$
	1750	3,51	99	$1,61 \cdot 10^3$
	2100	3,50	99	$6,67 \cdot 10^3$
	2300	3,50	99	$2,13 \cdot 10^3$
д	1300	3,47	100	1,08
	1750	3,48	100	$2,09 \cdot 10^5$
	2100	3,48	100	$1,08 \cdot 10^5$
	2300	3,48	100	$6,83 \cdot 10^4$

Таблица 3. Густина і електроопір композитів систем cBN-Ti та cBN-Al, спечених при $T = 1750$ К, $p = 4,2$ ГПа, $t = 4$ хв.

Шихта	Густина, $\rho_{\text{ср}}$, г/см ³	Відносна густина $\rho_{\text{експ.}}/\rho_{\text{теор.}}$, %	Питомий електроопір, $R_{\text{ср}}$, Ом·м
а	3,46	95	$7,64 \cdot 10^{-4}$
б	3,75	97	$4,97 \cdot 10^{-4}$
в	3,99	97	$6,13 \cdot 10^{-4}$
(киборит 2)	3,36	99	$1,1 \cdot 10^6$

Для зразків **ВL** групи (cBN-Ti-Al) густина збільшується з підвищенням температури для всіх варіантів шихти (**а**, **б**, **в**), при чому зі збільшенням вмісту Ti у шихті збільшується густина зразків. Для зразків **ВH** групи (cBN-Ni-Al; cBN-Co-Al) густина майже неістотно залежить від температури (шихта **г** і **д**) (рис. 4). Найвищу густина – 3,93 г/см³ (98%) – мають зразки шихти **в**, найнижчу – 3,48 г/см³ (100%) – шихти **д**.

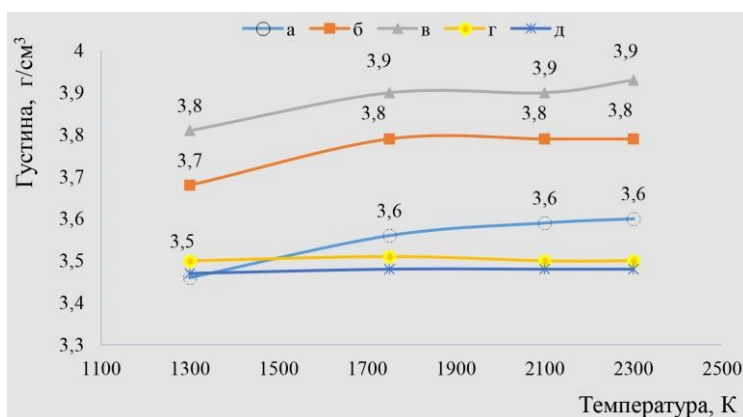


Рис. 4. Залежність густини зразків від температури спікання системи cBN-Me-Al, отриманих за тиску 7,7 ГПа

Відносна густина зразків є характеристикою залишкової пористості. Спінання шихти при тиску 7,7 ГПа і температури 2100–2300 К забезпечує отримання композитів з відносною густиною $\geq 97\%$, а за збільшення тривалості процесу можна навіть і при 1750 К (рис. 5).

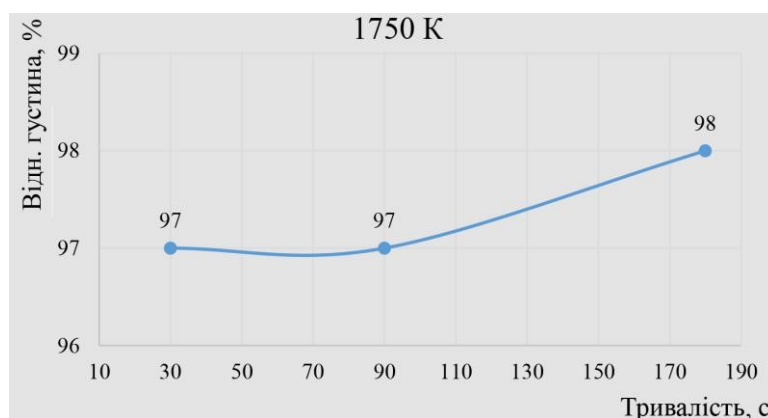


Рис. 5. Залежність відносної густини композитів від тривалості спікання ($t = 30, 90, 180$ с), спечених при $T = 1750$ К з шихти **в** [(КМ 7/5 – 37,2% Ti) + Al -40]

У системі **cBN–Ti** зі збільшенням вмісту Ti в шихті збільшується густина зразків. Найвищу густину – $3,99$ г/см³ (97%) – мають зразки з шихти **в** (37,2% Ti), найнижчу – $3,46$ г/см³ (95%) – **а** (11,2% Ti) (рис. 6). Середня густина кибориту 2 (cBN–Al) становить $3,36$ г/см³ (99%).

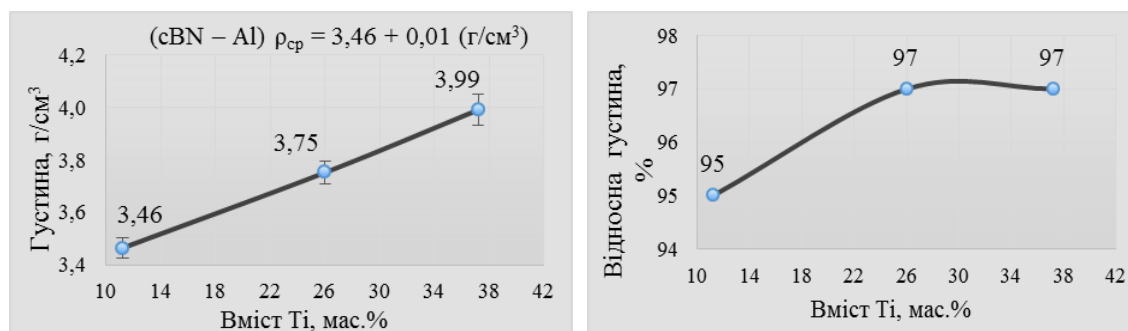


Рис. 6. Вплив вмісту Ti в шихті на густину зразків системи **cBN–Ti**, спечених за $T = 1750$ К, $P = 4,2$ ГПа, $t = 4$ хв

Питомий електричний опір для зразків групи **BL** (cBN–Ti–Al) найнижчий – $1-5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. Електроопір залежить від складу шихти і не залежить від параметрів спікання. Електроопір композитів групи **BH** (cBN–Ni–Al; cBN–Co–Al) перевищує електроопір групи **BL**. Так електроопір зразків з шихти **г** становить $1-6 \cdot 10^3$ Ом·м, з шихти **д** – $1-2 \cdot 10^5$ Ом·м.

Питомий електричний опір систем **cBN–Ti** (шихти **а, б, в**) так само найнижчий – $5-8 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. Електроопір композитів системи **cBN–Al** (киборит 2) найвищий – $1,1 \cdot 10^6$ Ом·м.

Високий електроопір композитів групи **BH** спричинений великим вмістом непровідної фази нітриду бору, тоді як для композитів групи **BL** великий вміст зв'язки тугоплавких сполук з TiB₂ і TiN забезпечуює високу електричну провідність.

З аналізу даних рис. 7, де показано середні значення твердості композитів, випливає, що твердість зразків групи **BL** (cBN–Ti–Al) становить 15–24 ГПа. Із збільшенням вмісту Ti в шихті твердість композитів зменшується через зменшення вмісту надтвердої фази cBN. Криві твердості композитів, спечених за температури 1750 К, мають екстремуми для всіх варіантів шихти, як показано на рис. 7.

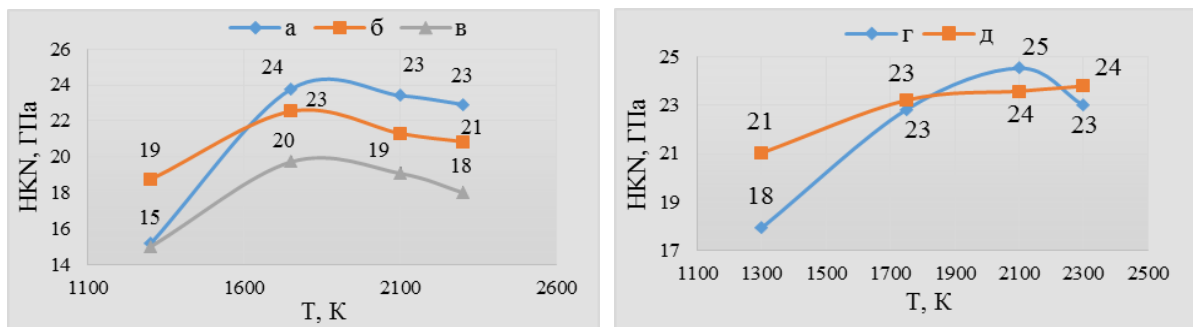


Рис. 7. Залежність твердості від температури спікання композитів системи cBN–Me–Al, отриманих за тиску 7,7 ГПа

Середнє значення твердості композитів групи **ВН** (cBN–Ni–Al; cBN–Co–Al) становить 18–25 ГПа. Для шихти **г** (cBN–Ni–Al) крива твердості має екстремум, максимальні значення (до 25 ГПа) досягаються за температури спікання 2100 К. Для композитів з шихти **д** (cBN–Ni–Al) твердість рівномірно збільшується з підвищенням температури спікання, максимальна твердість (до 24 ГПа) спостерігається за температури спікання 2300 К.

Середня твердість композитів системи **cBN–Ti** HKN = 13–18 ГПа, для кибориту 2 (cBN–Al) HKN = 25 ГПа. Твердість підвищується зі збільшенням вмісту Ti в шихті (рис. 8), максимальна вона (до 26 ГПа) для композитів, одержаних з шихти **в** (37,2 % Ti). Це корелює з відносною густиною, що підвищується зі збільшенням вмісту Ti в шихті.

Твердість залежить від двох основних факторів: фазового складу і структури матеріалу. Екстремуми кривої можна пояснити залежністю твердості від субструктури матеріалу. За температури 1750 К відбувається деформаційне зміцнення структури, коли досягається максимальне насичення дефектів структури. За вищої температури (2100, 2300 К) відбувається відпал дефектів, перебудова дислокаційної структури, що веде до зниження твердості [8].

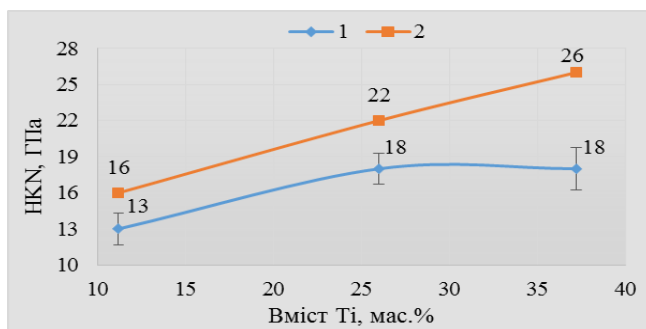


Рис. 8. Вплив вмісту Ti в шихті на твердість композитів системи cBN–Ti, спечених за $T = 1750$ К, $P = 4,2$ ГПа, $t = 4$ хв (1 – середня твердість; 2 – максимальна твердість)

зразків з шихти **в** (37,2% Ti), найнижча – $3,48$ г/см³ (100%) зразків з шихти **д** (10% Co). Відносна густина композитів $\geq 0,97$ за температури спікання 2100–2300 К.

2. Густина композитів системи cBN–Ti підвищується зі збільшенням вмісту Ti в шихті. Найвища густина – $3,99$ г/см³ (97%) – зразків з шихти **в** (37,2% Ti), найнижча – $3,46$ г/см³ (95%) – зразків з шихти **а** (11,2% Ti). Середня густина кибориту 2 (cBN–Al) – $3,36$ г/см³+0,01 (99%).

3. Питомий електроопір найнижчий у композитів системи cBN–Ti–Al (групи ВН) – $1\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м, залежить від складу шихти і не залежить від параметрів спікання. Питомий електроопір композитів групи ВЛ становить – $1\text{--}6 \cdot 10^3$ Ом·м для зразків системи cBN–Ni–Al, і $1\text{--}2 \cdot 10^5$ Ом·м – системи cBN–Co–Al. Питомий електроопір кибориту 2 (cBN–Al) становить $1\text{--}2 \cdot 10^6$ Ом·м.

4. Твердість композитів систем групи ВЛ (системи cBN–Ti–Al) становить 15–24 ГПа, групи ВН (систем cBN–Ni–Al; cBN–Co–Al) – 18–25 ГПа. Зі збільшенням вмісту Ti в шихті зменшується твердість

зразків внаслідок зменшення вмісту надтвердої фази cBN (усі криві твердості з екстремумами, максимальна твердість у композитів, спечених при температурі 1750 К). Для композитів системи cBN–Ni–Al крива твердості з екстремумом, максимальне значення (до 25 ГПа) при температурі спікання 2100 К. Твердість композитів системи cBN–Co–Al, збільшується з підвищенням температури спікання, максимальна твердість (до 24 ГПа) у композитів, спечених за температури 2300 К.

Исследованы физико-механические свойства (плотность, твердость, электропроводность, и ее зависимость от температуры спекания) полученных реакционным спеканием при высоком давлении экспериментальных образцов композитов системы cBN-Me-Al, где Me - Co, Ni, Ti, с варьированием содержания переходного металла в шихте и системы cBN-Ti, где варьировалась содержание Ti в шихте, с одновременным спеканием композитов системы cBN-Al.

Ключевые слова: кубический нитрид бора, давление, температура, спекание, плотность, твердость, электросопротивление, шихта.

It was investigated the physico-mechanical properties (density, hardness, electrical conductivity, and its dependence on the temperature) of the resulting reaction sintering at a high pressure test specimens of the composites cBN-Me-Al, where Me - Co, Ni, Ti, with a varying contents of transition metal in the mixture and cBN-Ti system, where the contents of Ti was varied in the mixture with simultaneous sintering of composite cBN-Al.

Key words: cubic boron nitride, pressure, temperature, sintering, density, hardness, resistivity, mixture.

Література

1. Поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бору / Н. В. Новиков, А. А. Шульженко, Н.П. Беженар и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005.– С. 122–128.
2. Tools (geometry and material) and tool wear / V. P. Astakhov, P. J. Davim // Machining: Fundamentals and Recent Advances – Springer, London, 2008. p. 29–58.
3. Application areas for PCBN materials / J. Barry, G. Akdogan, P. Smyth et all // Industrial Diamond Rev. – 2006. – v. 66. – № 3 – P. 46–53.
4. Киборит: получение, структура, свойства, применение / Н. В. Новиков, А. А. Шульженко, Н. П. Беженар и др. // Сверхтвердые матер. – 2001. – № 2. – С. 40 – 51.
5. Взаимодействие кубического нитрида бора с ионидами титана / В. Т. Весна, В. П. Маслов. // Порошковая металлургия – 1984. – №10. – С. 57–59.
6. Металлизированные никелем, медью и титаном алмазные и кубонитовые шлиф- и микропорошки / Дуда Т. М. // Инструментал. світ. – 1999. – № 4–5. – С. 28–29.
7. Эффективные покрытия для порошков алмаза и КНБ, их структурные особенности и области промышленного применения / Дуда Т. М. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005.– С. 86–95.
8. Перестройка деформационной субструктуры поликристаллов при спекании в условиях высоких давлений микронных и субмикронных порошков КНБ / Н. П. Беженар, А. А. Шульженко, С. А. Божко и др. // Сверхтвердые матер. – 2002. – №4. – С. 24–34.

Надійшла 14.07.15