

Одержання, структура, властивості

УДК 539.89

К. В. Сліпченко^{1,*}, Д. А. Стратійчук^{1,}, В. З. Туркевич¹,
Н. М. Білявина², В. М. Бушля³, Я.-Е. Штоль³**

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

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна

³Лундський університет, м. Лунд, Швеція

*kateslipchenko@gmail.com

**d_strat@ukr.net

Спінання матеріалів на основі сBN зі зв'язкою TaC для металорізального інструменту

В умовах високих тиску і температур виготовлено керамо-матричні композити на основі кубічного нітриду бору зі зв'язкою TaC. Спінання проведено в апараті високого тиску типу “тороїд” в діапазоні температур 1450–2450 °С. Показано, що за температури спінання вище 2150 °С відбувається хімічна взаємодія між компонентами суміші з утворенням TaV₂. Мікротвердість композитів зростає з підвищенням температури спінання і досягає свого максимуму (34 ГПа) при 2150 °С. В умовах високошвидкісної обробки нікелевого сплаву Inconel 718 композити мали високу стійкість до механо-хімічного зношування.

***Ключові слова:** карбід танталу, нітрид бору, мікротвердість, високий тиск.*

ВСТУП

Механічні й термічні властивості кубічного нітриду бору (сBN), зокрема твердість і теплопровідність, забезпечують його ефективність в різальному інструменті при обробці нікелевих суперсплавів і сплавів на основі заліза [1], [2]. В різальному інструменті використовують матеріали на основі кубічного нітриду бору в суміші зі зв'язками, тип і кількість яких визначає подальшу область застосування інструменту. Так, матеріали з вмістом сBN 45–65 % (за масою) і керамічними зв'язками (типу TiC, TiN) застосовують при фінішних операціях високошвидкісного точіння, тоді як матеріали з вмістом сBN вище 70 % (за масою)) зі зв'язками з чистих металів (Al, Ni) в

© К. В. СЛІПЧЕНКО, Д. А. СТРАТІЙЧУК, В. З. ТУРКЕВИЧ, Н. М. БІЛЯВИНА, В. М. БУШЛЯ, Я.-Е. ШТОЛЬ, 2020

умовах чорнової або напівчорнової обробки при нижчих швидкостях різання [3, 4]. Використання в якості зв'язуючої фази тугоплавких сполук TiC, TiN і TiCN додатково підвищує фізико-механічні властивості інструменту [5, 6]. В умовах високошвидкісної обробки температура в зоні різання може перевищувати 1000 °C [7], як наслідок може відбуватися хімічна взаємодія між інструментом і оброблюваною деталлю, що в свою чергу призводить до дифузійного зносу та зниження якості оброблюваної поверхні [8–12]. Взаємодія компонентів шихти для спікання й утворення нових фаз значною мірою впливає на фізико-механічні властивості композитів. Присутність TiC, як відомо, підвищує стійкість різального інструменту до окислення і зменшує його чутливість до хімічних процесів зносу [13].

Теоретичний аналіз взаємодій в системах cBN–Ti і cBN–TiN (з використанням алгоритму VCS) показав, що при температурах вище 1000 °C може утворюватися диборид титану (TiB₂), що було підтверджено експериментально [14]. Формування боридних сполук титану й нітриду алюмінію виявлено в умовах термобаричного спікання в системі cBN–TiN–Al ($T = 1200\text{--}1400$ °C, $p = 5,8$ ГПа, $t = 3,5$ хв). Нові сполуки розташовуються навколо зерен cBN і TiN, тим самим зміцнюючи матрицю композита, проте надлишкове формування TiB₂ й AlN призводить до міжзеренних тріщин і зниження механічних властивостей композита [15]. Термобаричне спікання композитів в системі cBN–TiC (60 % (за об'ємом) cBN, $p = 7,7$ ГПа, $T = 2000$ °C) проходить з формуванням невеликої кількості TiB₂, що обумовлено дифузією азоту з cBN в TiC з утворенням твердого розчину типу Ti(C,N) і взаємодією залишкового бору з титаном [16]. Теоретичні розрахунки взаємодії в системі BN–TaC, проведені з використанням VCS алгоритму в інтервалі температур 27–2427 °C, показали можливість формування нової твердої фази TaB₂ при температурах вище 1127 °C і тиску $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па, проте в зразках системи BN–TaC, виготовлених в умовах високого тиску й температури ($T = 1700$ °C, $p = 7$ ГПа, $t = 30$ хв) виявлено формування сполуки TaB [17]. Тому дослідження впливу температури спікання і тиску на фізико-механічні й експлуатаційні властивості керамо-матричних композитів на основі cBN зі зв'язкою з тугоплавкої сполуки TaC є актуальним.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості вихідних матеріалів для виготовлення шихти для спікання було використано мікропорошки карбіду танталу (виробництва фірми ABCR, зернистості 1–5 мкм), кубічного нітриду бору (виробництва фірми “Element Six”, зернистості 5–10 мкм) й пудру алюмінієву (виробництва фірми ABCR). Гомогенізацію суміші проведено в гравітаційному змішувачі в середовищі ізопропилового спирту у такому об'ємному співвідношенні компонентів – cBN:TaC:Al = 60:35:5. Безпосередньо перед спіканням порошкову шихту відпалювали у вакуумі і компактували у сталевих прес-формах для зменшення загальної вихідної пористості. Спікання композитів проведено в апараті високого тиску типу “тороїд-30” в умовах квазігидростатичного тиску 7,7 ГПа в температурному інтервалі 1600–2450 °C при тривалості закалочного експерименту 60 с. Після спікання композити шліфували алмазними кругами по опорним і боковій поверхням для досягнення типорозмірів $d = 9,52$ мм, $h = 3,18$ мм відповідно до стандарту ISO 1832–2017 на різальні пластини RNGN 090300T.

Рентгенофазовий аналіз композитів після спікання проведено з використанням сцинтиляційного лічильника на установці STOE STADI MP. Аналіз й ін-

терпетацію отриманих рентгенівських даних було здійснено методом Рітвелда [18]. Мікроструктурні дослідження проведено за допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss LEO 1560, оснащеного SE2 детектором. Густина композитів визначено шляхом прямого вимірювання геометричних розмірів і маси, а також методом гідростатичного зважування у воді. Вимірювання швидкості розповсюдження повздовжніх і поперечних ультразвукових хвиль для подальшого розрахунку пружних модулів композита проведено з використанням приладу Olympus 38DL Plus. Мікротвердість і тріщиностійкість композитів визначено методом мікроіндентування з навантаженням на індентор 1 і 5 кГ, відповідно.

Дослідження різальної здатності інструментів з одержаних композитів проведено на токарному верстаті Torshälla CNC (Швеція) в умовах поздовжнього безперервного високошвидкісного точіння з використанням масляного охолоджувача. Матеріалом для заготовки було обрано аустенітну нержавіючу сталь SS-EU1.4404 (AISI 316L, 88 HRB) і суперсплав на основі нікелю Inconel 718. Умови різання відповідали умовам фінішної обробки і залишались постійними: швидкість різання $v_p = 200$ і 300 м/хв, подача $f = 0,15$ мм/об і глибина різання $a_p = 0,3$ мм. Знос різального інструменту по задній поверхні після точіння оцінено з використанням стерео мікроскопу Olympus SZX7.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

За даними рентгенофазового аналізу вихідна суміш для спікання композитів в досліджуваній системі в основному містить cBN ($a = 0,3615(1)$ нм, 60 % (за об'ємом)) та TaC ($a = 0,44550(3)$, 40 % (за об'ємом)). Зафіксовано також присутність малої (до 1 % (за масою)) кількості карбіду WC. Доданий до шихти алюміній завдяки його дрібнокристалічного (рентгеноаморфного) стану у вихідній суміші та незначній кількості рентгенографічно не виявлено, проте його наявність підтверджують дані рентгенівського фазового аналізу, що свідчать про існування в спечених при високих температурах композитах невеликої кількості оксиду Al_2O_3 , а також елементний аналіз при електронікопоскопічних дослідженнях. Присутність же малої кількості (до 1 % (за масою)) карбіду WC (рис. 1) пов'язано з технологічними особливостями підготовки шихти для спікання в гравітаційному змішувачі, який містить устаткування саме з карбіду WC.

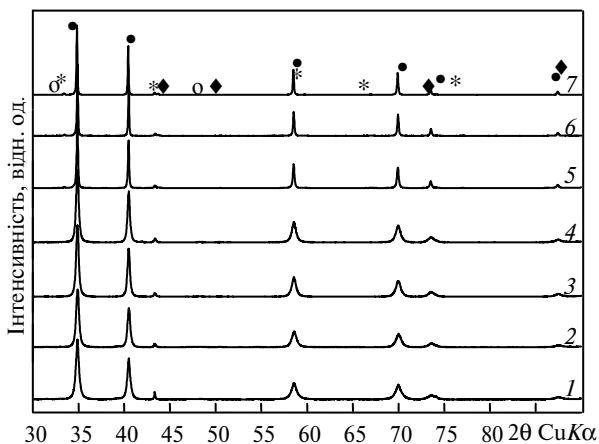


Рис. 1. Дифрактограми вихідної суміші (1) і композитів системи cBN–TaC–Al, спечених за температури 1450 (2), 1600 (3), 1850 (4), 2150 (5), 2300 (6), 2450 (7) °C; cBN (◆), TaC (●), TaB₂ (*), WC (○).

З підвищенням температури спікання параметри ґратки кубічного нітриду бору залишаються незмінними, а параметр ґратки TaC збільшується до значення $a = 0,44601(3)$ (рис. 2, 3). При температурах спікання вище 2150 °C має місце взаємодія між компонентами шихти, в результаті якої формується диборид танталу TaB₂ (до 2 % (за масою)) з періодами ґратки 0,3095(1) нм, $c = 0,3264(1)$ нм. Фрагмент дифрактограми композита спеченого при 2150 °C наведено на рис. 2.

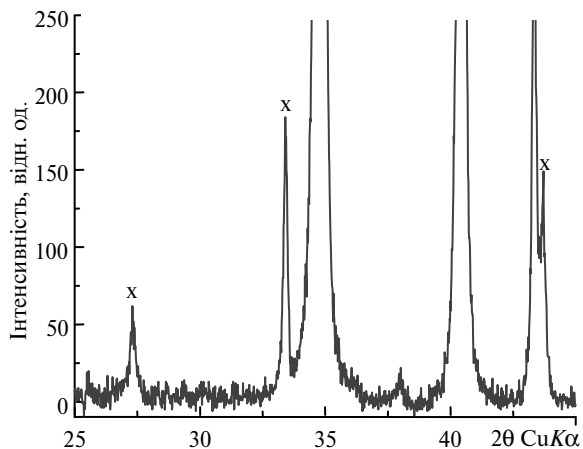


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми композита sBN-TaC-Al, спеченого за температури 2150 °C, x – TaB₂.

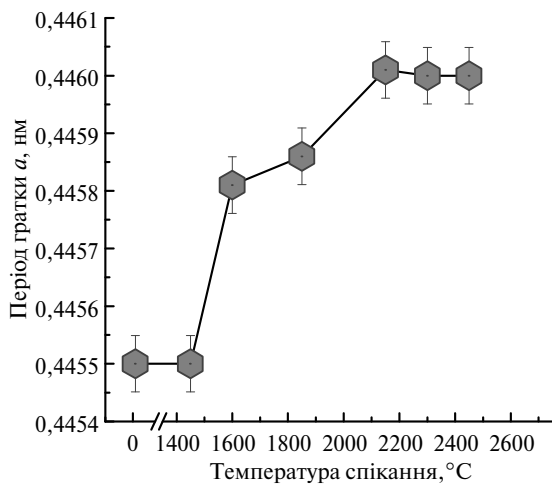


Рис. 3. Вплив температури спікання на період ґратки TaC.

Враховуючи наявне збільшення періоду ґратки TaC (див. рис. 3), його кристалічну структуру було докладно досліджено методом рентгеноструктурного аналізу. Слід зазначити, що період ґратки TaC в вихідній шихті повністю відповідає літературним даним для карбіду складу TaC_{0,95} ($a = 0,4453$ нм). Тому саме модель з вакансіями в підґратці вуглецю було взято за початкову при структурних розрахунках. В результаті розрахунку такої моделі (фактор розбіжності $R_B = 0,012$ за сімома наявними на дифрактограмі відбиттями) визначено, що, вірогідно, починаючи із 1850 °C відбувається поступове заповнення атомами азоту пустот вуглецевої підґратки TaC_{0,95}, яке при 2150 °C закінчується утворенням карбіду TaC_{0,95}N_{0,05} (при вмісті 50 % (ат.) Ta, 47,5 % (ат.) C і 2,5 % (ат.) N).

Такий повністю укомплектований карбід $\text{TaC}_{0,95}\text{N}_{0,05}$ з максимальним значенням періоду ґратки (див. рис. 3) і утворюється під дією високих тисків в спечених при високих (2150–2450 °С) температурах композитів системи cBN-TaC-Al .

Аналіз мікроструктури спечених композитів систем підтвердив однорідність розподілу фаз і вплив параметрів термобаричної дії на мікроструктуру (рис. 4). Так, мікроструктура композитів, виготовлених за температури спікання 1450 і 1600 °С, має вигляд несформованої (“рихлої”), що в подальшому негативно відображається на фізико-механічних властивостях кераміки. При температурах спікання > 2000 °С внаслідок утворення нової фази (дибориду танталу) відбуваються зміни в морфології зерен кубічного нітриду бору. Нова фаза розосереджується в міжзеренному просторі cBN-TaC . Подібне явище вказує на те, що для одержання таких консолідованих керамо-матричних матеріалів спікання необхідно проводити при більш високих температурах. Керамічні матеріали отримані при $T > 2000$ °С характеризуються практично безпористою монолітною дрібнодисперсною структурою з рівномірним розподілом зерен всіх фаз. Все це стає можливим завдяки довготривалому рідкофазному змішуванню компонентів вихідної шихти, видалення поверхнево адсорбованих газів шляхом вакуумного відпалу й використанню 5 %-ної добавки Al, що робить процес спікання частково рідкофазним.

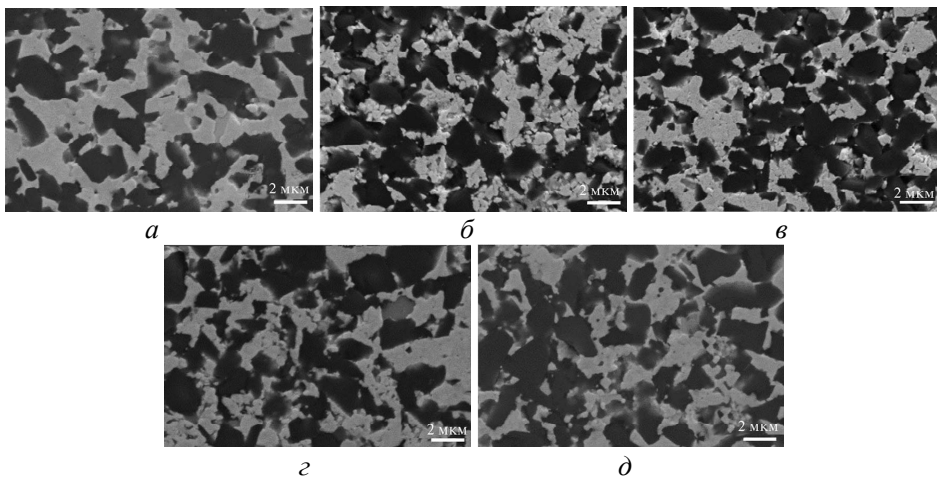


Рис. 4. Мікроструктура композитів системи cBN-TaC-Al , спечених при температурі 1450 (а), 1600 (б), 2150 (в), 2300 (г), 2450 (д) °С.

Густина шихти для спікання, ущільненої при кімнатній температурі, становить $5,44 \text{ г/см}^3$ (рис. 5). Процес ущільнення композитів даної системи проходить в два етапи. Спершу різке (до $6,52 \text{ г/см}^3$) підвищення при температурі $T_{\text{сп}} = 1450$ °С. Потім відбувається поступове підвищення густини до значення $7,01 \text{ г/см}^3$ при $T_{\text{сп}} = 1850$ °С. Подальше підвищення температури спікання вже не призводить до зміни густини керамічних матеріалів, проте внутрішньо-структурні процеси й твердофазні хімічні реакції в об’ємі з утворенням нових сполук тривають. За аналізом густини, отриманої методом гідростатичного зважування в воді, було встановлено дуже малу ($\sim 0,1$ %) відкриту пористість отриманих компактів.

З аналізу залежності модуля Юнга й модуля зсуву від температури спікання видно, що до температури 1600 °С відбувається їх стрімкий ріст

(рис. 6, а), це пов'язано з активними процесами спікання в системі й формуванням міцних міжфазних і міжзерених границь. Подальше підвищення температури до 2200 °С призводить до зниження модуля Юнга лише на 7 %, а модуля зсуву на 22 %, що можна пояснити рекристалізаційними процесами, відпадом дефектів, хімічної взаємодією компонентів з утворенням нових сполук, які формуються на границях зерен і в міжзеренному просторі. Всі ці припущення можуть бути доведені при ретельному аналізі зеренної структури на просвічуючому електронному мікроскопі.

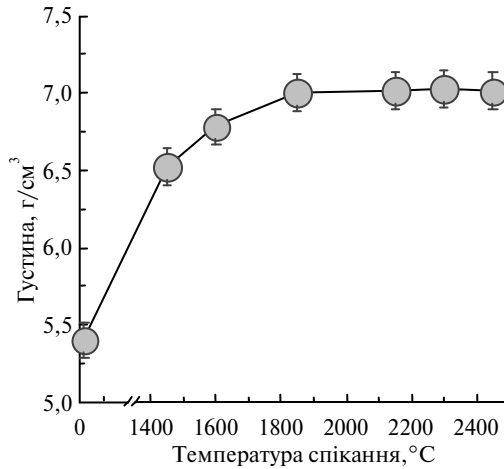


Рис. 5. Вплив температури спікання на густину композитів системи сBN–TaC–Al.

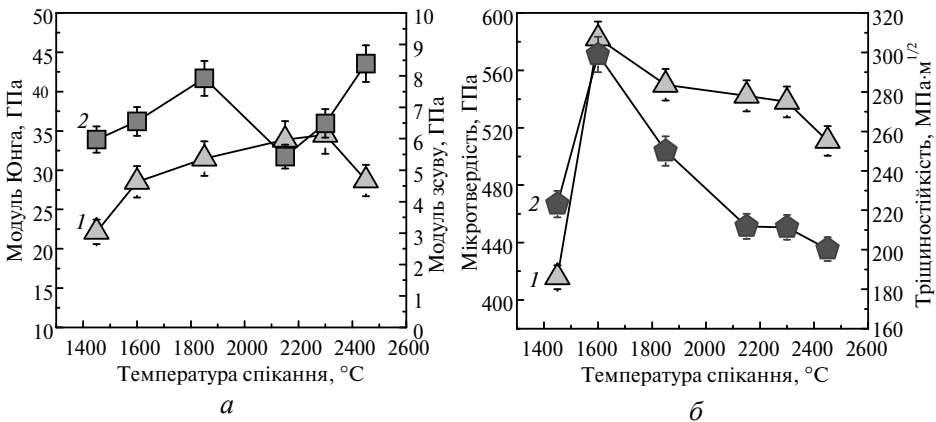


Рис. 6. Вплив температури спікання на модуль Юнга (1) і модуль зсуву (2) (а) та на мікротвердість (3) і тріщиностійкість (4) (б) композитів системи сBN–TaC–Al.

Мікротвердість композитів даної системи підвищується з підвищенням температури спікання і досягає свого максимуму (33–34 ГПа) в інтервалі температур 2150–2300 °С. Її зниження при $T_{сп} = 2450$ °С до 28 ГПа скоріш за все пов'язано з відпадом структурних дефектів, консолідацією зерен і створенням більш бездефектної, близької до монокристалічного стану мікросистеми структурних складових. Тріщиностійкість композитів змінюється в два кроки: спочатку підвищується до 8 МПа·м^{1/2} при $T_{сп} = 1850$ °С, далі знижується до 5 МПа·м^{1/2} при $T_{сп} = 2150$ °С, що корелює з початком формуванням ТаВ₂, який має низьку (3,5–4,5 МПа·м^{1/2}[19]) тріщиностійкість і формується

переважно по границях зерен. При подальшому підвищенні температури спікання виявлено приріст тріщиностійкості, незважаючи на присутність крихкої фази. Можна припустити, що подібне явище пов'язано зі зміною морфології фази TaB_2 . Диборид танталу відокремлюється в окремі зерна і, ймовірно, знижується його присутність по границях зерен, що позитивно впливає на тріщиностійкість композита.

В умовах високошвидкісної обробки нержавіючої сталі AISI 316L композити досліджуваної системи продемонстрували низьку зносостійкість (рис. 7). Так, середній знос по задній поверхні композитів, виготовлених в температурному інтервалі 1450–1850 °С, перевищує 1000 мкм, що свідчить про низькі фізико-механічні властивості композита й низьку стійкість до механо-хімічного зношування.

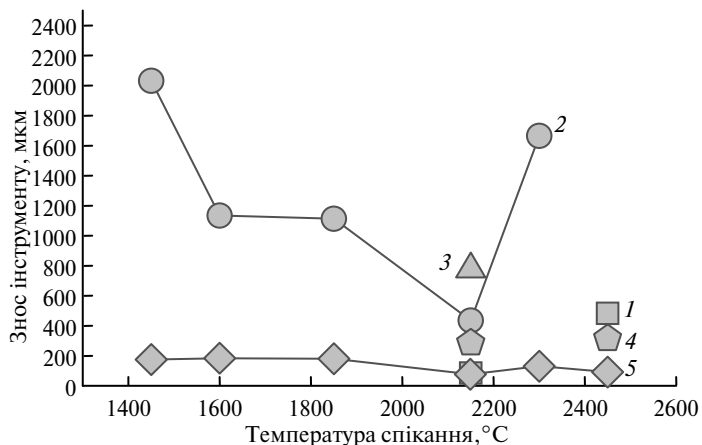


Рис. 7. Знос різального інструменту, оснащеного композитами системи cBN–TaC–Al після обробки нержавіючої сталі AISI 316L ($v_p = 300$ м/хв, $t = 30$ (1), 180 (2) і 300 (3) с) і нікелевого сплаву Inconel 718 L ($v_p = 300$ м/хв, $t = 120$ с (4), $v_p = 200$ м/хв, $t = 30$ с (5)).

Композит, виготовлений при $T_{сп} = 2150$ °С, має найнижчий знос по задній поверхні в умовах обробки AISI 316L. Проте в експериментах по точінню нікелевого сплаву Inconel 718 композити продемонстрували стійкість до зношування по задній поверхні в декілька разів вищу, ніж у випадку обробки нержавіючої сталі AISI 316L. Вочевидь при високошвидкісній обробці нержавіючої сталі AISI 316L процеси хімічної взаємодії в зоні контакту різального інструменту з оброблюваним матеріалом проходять активніше, ніж при обробці сплаву Inconel 718.

ВИСНОВКИ

В результаті комплексного дослідження фазового складу й фізико-механічних властивостей композитів системи cBN–TaC–Al встановлено, що для керамо-матричних композитів оптимальним температурним інтервалом спікання є 1850–2150 °С за умови прикладення тиску 7,7 ГПа.

За температури спікання вище 2150 °С має місце взаємодія компонентів суміші з утворенням дибориду танталу.

Згідно з теоретичними розрахунками, за температури спікання вище 2150 °С окрім TaB_2 може утворюватися сполука $TaC_{0,95}N_{0,05}$.

Механічні властивості композитів зростають з підвищенням температури спікання.

Композити системи cBN–TaC–Al мають високу зносостійкість в умовах високошвидкісного точіння нікелевого сплаву Inconel 718.

ФІНАНСУВАННЯ

Дослідження виконано в рамках European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme проект Flintstone2020 (грант № 689279) та Visby Scholarship від Swedish Institute (грант № 25946/2018).

K. V. Slipchenko¹, D. A. Stratiichuk¹, V. Z. Turkevich¹,
N. M. Belyavina², V. M. Bushlya³, J.-E. Ståhl³

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

³Lund University, Lund, Sweden

Sintering of cBN based materials with TaC binder for cutting
tool application

cBN-based cutting tool materials with TaC binder were sintered under high pressure and high temperature conditions. Sintering were carried out in a high-pressure toroid type apparatus in the temperature range of 1450–2450 °C. Chemical interaction between components of the mixture was found while sintering temperature above 2150 °C. As a result of interactions tantalum diboride was observed in samples sintered above 2150 °C. Microhardness of samples increases with sintering temperature and reaches its maximum (34 GPa) at 2150 °C. High speed machining of nickel-based alloy Inconel 718 showed high resistance to mechanical and chemical wear of sintered materials.

Keywords: tantalum carbide, boron nitride, microhardness, high pressure.

К. В. Слипченко^{1*}, Д. А. Стратийчук¹, В. З. Туркевич¹,
Н. Н. Белявина², В. Н. Бушля³, Я.-Э. Штоль³

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,

г. Киев, Украина

³Лундский университет, Лунд, Швеция

Спекание материалов на основе cBN со связкой TaC
для металлорежущего инструмента

В условиях высокого давления и температур изготовлены керамо-матричные композиты на основе кубического нитрида бора со связкой TaC. Спекание проведено в аппарате высокого давления типу "тороид" в диапазоне температур 1450–2450 °C. Показано, что при температуре спекания выше 2150 °C происходит химическое взаимодействие между компонентами смеси с образованием TaB₂. Микротвердость композитов увеличивается с повышением температуры спекания, достигая своего максимума (34 ГПа) при 2150 °C. В условиях высокоскоростной обработки никелевого сплава Inconel 718 композиты показали высокую стойкость к механо-химическому износу.

Ключевые слова: карбид тантала, нитрид бора, микротвердость, высокие давления.

1. Wentorf R.H., DeVries R.C., Bundy F.P. Sintered superhard materials. *Science*. 1980. Vol. 208, no. 4446. P. 873–880.
2. Chiou S.Y., Ou S.F., Jang Y.G., Ou K.L. Research on CBN/TiC composites. Part 1: Effects of the cBN content and sintering process on the hardness and transverse rupture strength. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39, no. 6. P. 7205–7210.

3. Barry J., Byrne G. Cutting tool wear in the machining of hardened steels. *Wear*. 2001. Vol. 247, no. 2. P. 139–151.
4. ISO 1832:2017. Indexable inserts for cutting tools—Designation.
5. Беженар М.П., Божко С.А., Гарбуз Т.О., Білявина Н.М., Марків В.Я. Дибориди титану/алюмінію в композитах, отриманих реакційним спіканням при високому тиску в системі cBN–TiC–Al. *Сверхтвердые материалы*. 2008, № 5. С. 40–50.
6. Benko E., Stanislaw J.S., Królicka B., Wyczesany A., Barr T.L. cBN–TiN, cBN–TiC composites: chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diam. Relat. Mater.* 1999. Vol. 8, no. 10. P. 1838–1846.
7. Czan A., Sajgalik M., Holubjak J., Zauskova L., Czanova T., Martikan P. Identification of temperatures in cutting zone when dry machining of nickel alloy Inconel 718. *Procedia Manuf.* 2017. Vol. 14. P. 66–75.
8. Farhat Z.N. Wear mechanism of CBN cutting tool during high-speed machining of mold steel. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. Vol. 361, no. 1–2. P. 100–110.
9. Saketi S., Sveen S., Gunnarsson S., M'Saoubi R., Olsson M. Wear of a high cBN content PCBN cutting tool during hard milling of powder metallurgy cold work tool steels. *Wear*. 2015. Vol. 332–333. P. 752–761.
10. Zimmermann M., Lahres M., Viens D.V., Laube B.L. Investigations of the wear of cubic boron nitride cutting tools using Auger electron spectroscopy and X-ray analysis by EPMA. *Wear*. 1997. Vol. 209, no. 1–2. P. 241–246.
11. Arsecularatne J.A., Zhang L.C., Montross C. Wear and tool life of tungsten carbide, PCBN and PCD cutting tools. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2006. Vol. 46, no. 5. P. 482–491.
12. Sugihara T., Tanaka H., Enomoto T. Development of novel cBN cutting tool for high speed machining of Inconel 718 focusing on coolant behaviors. *Procedia Manuf.* 2017. Vol. 10. P. 436–442.
13. Hooper R.M., Shakib J.I., Brookes C.A. Microstructure and wear of TiC-cubic BN tools. *Mater. Sci. Eng.* 1988. Vol. 105–106, part 2. P. 429–433.
14. Klimczyk P., Benko E., Lawniczak-Jablonska K., Piskorska E., Heinonen M., Ormaniec A., Gorczynska-Zawislana W., Urbanovich V.S. Cubic boron nitride – Ti/TiN composites: Hardness and phase equilibrium as function of temperature. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 382, no. 1–2. P. 195–205.
15. Rong X.-Z.Z., Tsurumi T., Fukunaga O., Yano T. High-pressure sintering of cBN–TiN–Al composite for cutting tool application. *Diam. Relat. Mater.* 2002. Vol. 11, no. 2. P. 280–286.
16. Turkevych D.V., Bushlya V., Ståhl J.-E., Petrusha I.A., Belyavina N.N., Turkevich V.Z. HP-HT sintering, microstructure, and properties of B₂O₃- and TiC-containing composites based on cBN. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no. 3. P. 143–154.
17. Benko E., Barr T.L., Bernasik A., Hardcastle S., Hoppe E., Bielańskad E., Klimczyk P. Experimental and calculated phase equilibria in the cubic BN–Ta–C system. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30, no. 1. P. 31–40.
18. Основні методи дослідження, програмне забезпечення та інформаційні бази даних. <http://www.x-ray.univ.kiev.ua/index.files/Page513.htm>
19. Shaw A.H. Physical properties of various conductive diborides and their binaries. Graduate Theses and Dissertations, 2015.

Надійшла до редакції 13.03.19

Після доопрацювання 24.09.19

Прийнята до опублікування 30.09.19