

**Д. А. Стратійчук<sup>1</sup>, К. В. Сліпченко<sup>3</sup>\*, В. З. Туркевич<sup>1</sup>,  
Н. М. Білявина<sup>2</sup>, В. М. Бушля<sup>3</sup>, Я.-Е. Штоль<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакула

НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,

м. Київ, Україна

<sup>3</sup>Лундський університет, Лунд, Швеція

\*kateslipchenko@gmail.com

## **Спінання надтвердих матеріалів на основі сBN з Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>**

*Досліджено фізико-механічні властивості та структура надтвердих матеріалів системи сBN–Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>–Al. Матеріали спікали під тиском 7,7 ГПа в широкому (1600–2450 °С) діапазоні температур. Встановлено, що утворення цільного матеріалу з високими фізико-механічними характеристиками відбувається при температурі 1800 °С. Подальше підвищення температури спікання має незначний вплив на властивості спечених матеріалів. Утворення дибориду титану і незначне збільшення параметрів ґратки Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub> виявлено при температурах спікання вище 2000 °С. Згідно з рентгеноструктурним аналізом, це може бути викликано дифузією Al в решітку Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>. Різальна здатність в умовах поздовжнього точіння нержавіючої сталі AISI 316L корелює з температурою спікання, середній знос інструменту знаходиться в межах 60–82 мкм.*

**Ключові слова:** КНБ, спікання, мікротвердість, високий тиск.

### **ВСТУП**

Постійно зростаючий попит і розробка нових сплавів на основі нікелю або заліза з підвищеними фізико-механічними властивостями потребує постійного підвищення працездатності та ефективності різального інструменту. Найбільш широко вживаним інструментом для обробки важко-оброблюваних матеріалів вже декілька десятиліть залишаються надтверді матеріали на основі алмазу або кубічного нітриду бору (сBN) [1]. Використання різального інструменту на основі алмазу має ряд недоліків, серед яких низька стійкість до окислення при високих швидкостях різання і спорідненість до заліза [2]. Саме тому матеріали на основі сBN використовуються для високошвидкісної обробки сплавів на основі заліза та нікелю [3]. Окрім високої термічної та хімічної стабільності, що забезпечена зернами сBN, фізико-механічні властивості різального інструменту можуть бути керовані додаванням зв'язуючої фази, що в подальшому є визначальним при застосуванні різців [4]. Так, матеріали з вмістом 45–65 % сBN та керамічними зв'язками відносять до групи BL. Висока хімічна стабільність зв'язуючої фази [5] підвищує працездатність матеріалів групи BL [6], проте зниження кількості надтвердих зерен кубічного нітриду бору призводить до втрат в механічних властивостях в порівнянні з матеріалами групи ВН, де вміст сBN коливається в межах 80–90 %. Тому використання матеріалів групи BL обмежується чистою безударною обробкою, в той час як група ВН є більш ефективною в умовах високих динамічних навантажень [7].

В останні роки велику кількість робіт було присвячено детальному вивченню матеріалів на основі cBN, як з вже відомими зв'язками – TiC, TiN, TiCN [8–14], так і з раніше невикористаними – Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, CrN, CrB<sub>2</sub>, ZrC, ZrN, TaC, VC, VN [15–20]. Аналіз вище зазначених досліджень вказує на безумовну перспективність подальших досліджень в даній області та обґрунтовує критерії вибору майбутньої зв'язки, а саме наближеність теплопровідності, мікротвердості, температури початку окиснення, коефіцієнтів термічного розширення та механічних властивостей до широкоживаних TiN і TiC. Тому як наповнювач для cBN (керамо-матричного композита) в даній роботі було обрано подвійний карбід Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>, що поєднує в собі хімічну стійкість TiC і твердість WC.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Шихту для спікання виготовлено з комерційно доступних мікропорошків cBN (виробництва “Element Six”), Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub> та дрібнодисперсного алюмінію Al (виробництва ABCR). Вихідний порошок Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub> було подрібнено до середнього розміру частинок 1–3 мкм розмелюванням (300 об/хв) в планетарному млині Fritch Pulverisette 6 classic line в середовищі ізопропилового спирту. Гомогенізацію шихти (cBN:Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>:Al = 60:35:5 % (за об'ємом)) для спікання проведено в низько-енергетичному гравітаційному змішувачі в середовищі ізопропилового спирту. Безпосередньо перед спіканням порошкова шихта піддавалася відпалу у вакуумі. Спікання проведено в апараті високого тиску типу “тороїд-30” в умовах прикладення тиску 7,7 ГПа в температурному інтервалі 1600–2450 °С із використанням графітових нагрівників, в яких безпосередньо розміщували порошкову суміш. Після спікання було отримано циліндричні зразки, які шліфували алмазними кругами для досягнення типорозмірів  $d = 9,52$  мм,  $h = 3,18$  мм на різальні пластини RNGN 090300T. Всі отримані різальні пластини візуально були бездефектними, з гладкою блискучою поверхнею без сколів і гострою ріжучою кромкою. Рентгенівські дослідження проведено з використанням дифрактометра STOE STADI MP, фірми “STOE & Cie GmbH”, Німеччина (в фільтрованому випромінюванні CuK $\alpha$ ). Первинну обробку рентгенівських дифракційних даних проведено методом повно-профільного аналізу. Для якісного фазового аналізу, уточнення параметрів кристалічних ґраток і уточнення кристалічної структури ідентифікованих фаз застосовано метод Рітвельда [21]. Дослідження мікроструктури проведено за допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss LEO 1560, оснащеного детектором SE2. Густина композитів визначено методом прямого вимірювання геометричних розмірів та маси, а також гідростатичним зважуванням у воді, твердість і тріщиностійкість – інденуванням алмазною пірамідою Вікерса. Модуль Юнга визначено за допомогою вимірювань швидкості розповсюдження поперечних та повздовжніх ультразвукових хвиль при кімнатній температурі.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За даними рентгенівського фазового аналізу у вихідній шихті, підготовленої для подальшої НР-НТ-обробки, зафіксовано існування двох фаз: cBN ( $a = 0,36161(5)$  нм) і Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub> ( $a = 0,43215(8)$  нм), проте рефлексів, що належать алюмінію, рентгенографічно не виявлено, вірогідно, через малу кількість та дрібнокристалічний стан цього компонента шихти. Встановлено, що термобаричне спікання за температур нижче 1850 °С не приводить до зміни фазового складу отриманих композитів (рис. 1, а). Проте, підвищення температури

ри спікання вище 2000 °С супроводжується як поступовим збільшенням періоду ґратки фази  $Ti_4WC_5$  (рис. 2), так й існуванням невеликої кількості додаткових фаз, а саме, фаз  $TiB_2$  (до 2 % (за об'ємом)) (див. рис. 1, б), WC і AlN (обидві до 1 % (за об'ємом)) (див. рис. 1, а, б). При цьому, якщо наявність нітриду алюмінію можна пояснити хімічної взаємодією Al і cBN, то фази WC і  $TiB_2$  утворюються в результаті взаємодії продуктів термічного розкладу  $Ti_4WC_5$  і cBN.

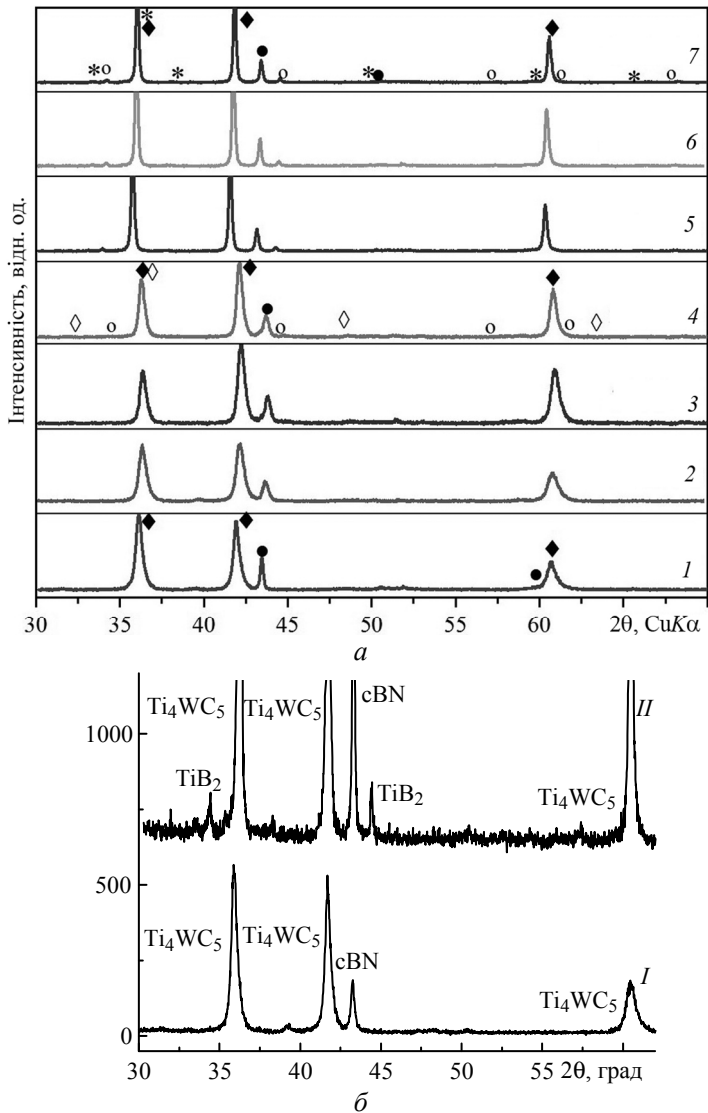


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм вихідної суміші системи cBN- $Ti_4WC_5$ -Al і композитів, отриманих з неї за температури 20 (I), 1600 (2), 1850 (3), 2000 (4), 2150 (5), 2300 (6), 2450 (7) °С; маркером ● позначено рефлекси cBN, ◆ –  $Ti_4WC_5$ , \* – AlN, ○ –  $TiB_2$ , ◇ – WC (а); фрагмент дифрактограми для зразків отриманих за температури 1850 (I) і 2150 (II) °С (б).

Збільшення періоду ґратки карбіду  $Ti_4WC_5$ , яке відбувається зі збільшенням температури спікання композитів (див. рис. 2), можна було, вочевидь, пов'язати із зануренням алюмінію до його кристалічної ґратки. Перевірку цього припущення було здійснено розрахунком декількох варіантів розташу-

вання додаткових атомів алюмінію у вихідну структуру  $Ti_4WC_5$  типу NaCl. Остаточено отримано, що в рамках просторової групи  $Fm\bar{3}m$  (No. 225) атоми компонентів розміщені наступним чином:  $4(0,8Ti + 0,2W)$  в  $4(a) 0 0 0$ ;  $4C$  в  $4(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ; Al в  $24(e) x 0 0 z$  з  $x \approx \frac{1}{4}$  та значенням коефіцієнта заповнення даної позиції в межах 0,01–0,03.

Аналіз розрахованого ступеню заповнення атомами позиції  $24(e)$  показує, що вміст алюмінію в структурі карбіду  $Ti_4WC_5$  починає збільшуватися від 3 % (ат.) за температури спікання  $1850^\circ C$  й досягає свого максимуму (6–7 % (ат.)) за високих температур отримання композита. Загальну формулу багатокомпонентного карбіду, що утворюється в результаті спікання досліджуваного композита, можна подати як  $Ti_4WAl_xC_5$ .

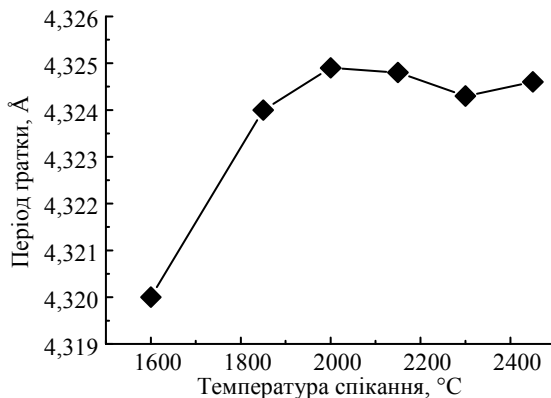


Рис. 2. Вплив температури спікання на параметр ґратки  $Ti_4WC_5$ .

Наведені на рис. 3 дані показують, що починаючи з  $1950^\circ C$ , отримані керамічні матеріали в цілому характеризуються стабільними показниками густини та модуля Юнга.

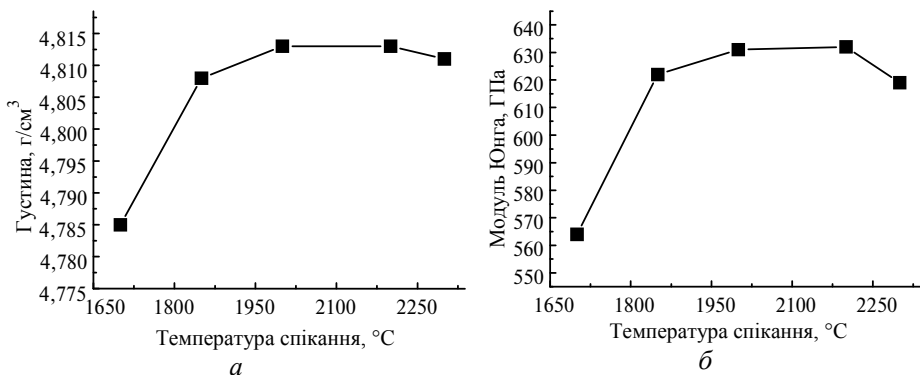


Рис. 3. Вплив температури спікання на густину (а) і модуль Юнга (б) досліджених зразків.

Незначний спад цих характеристик зафіксовано лише для  $T > 2200^\circ C$ . Все це свідчить про те, що основні процеси спікання та консолідації вихідних мікропорошків завершуються при  $T \approx 1900^\circ C$ , а в подальшому можливі лише його структурні та субструктурні зміни. Відкриту пористість всіх отриманих композитів оцінено в межах 0,1 %.

Проводячи дослідження залежності твердості та тріщиностійкості керамоматричних композитів від температури, вдалося отримати графічні залежно-

ті (рис. 4), з яких видно, що найбільша (38–30 ГПа) твердість характерна для матеріалів, отриманих при 1850–2000 °С, а тріщиностійкість усіх досліджених композитів знаходиться в межах 5,6–4,3 МПа·м<sup>1/2</sup>. Значне (до 23 ГПа) падіння твердості, яке спостерігається за  $T \approx 2400$  °С, в першу чергу пов'язано з високотемпературним відпалом дефектів в зернах сBN і Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>, а також явищами збиральної рекристалізації, яка більшою мірою має місце для більш легкоплавкого складного карбіду.

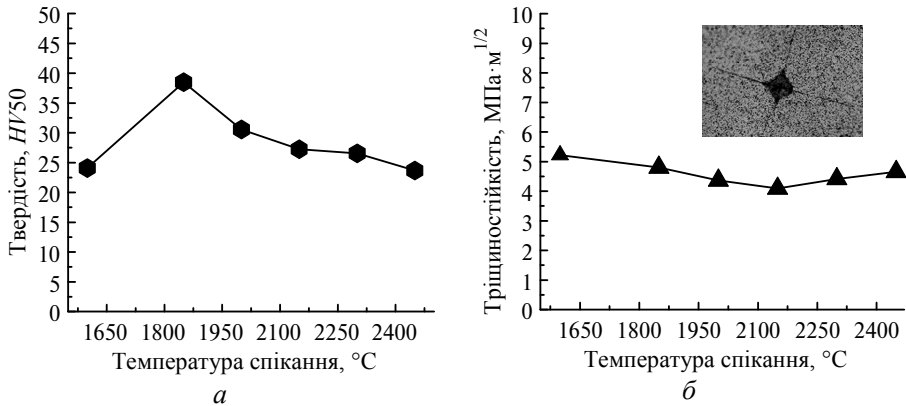


Рис. 4. Вплив температури спікання на твердість досліджених зразків (а) та їх тріщиностійкість (б).

Всі ці фактори разом можуть зменшувати міцність композита та призводять до збільшення площі під алмазним індентором і як наслідок падіння мікротвердості, що також узгоджується із значеннями модуля Юнга. Отже, для отримання міцної кераміки з високими фізико-механічними характеристиками спікання слід проводити при температурах 1800–2000 °С, коли вже сформовані міцні міжзеренні контакти, однак керамо-матричний композит залишається дрібнозернистим із високим рівнем субструктурних дефектів. SEM-зображення мікроструктур одержаних керамічних зразків, спечених за 1950 °С (рис. 5), показують, що загалом цей керамо-матричний матеріал характеризується однорідним розподілом основних структурних складових: сBN та складного карбіду. Додаткові фази TiB<sub>2</sub>, WC і AlN (кількість яких сумарно не перевищує 5 % (за об'ємом)) розміщуються в міжзеренному просторі сBN–зв'язуюча фаза, в якості останньої виступають карбід Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub> або карбід Ti<sub>4</sub>WAl<sub>x</sub>C<sub>5</sub>, який скоріш за все утворюється на поверхні Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub> під час його контакту з рідким алюмінієм.

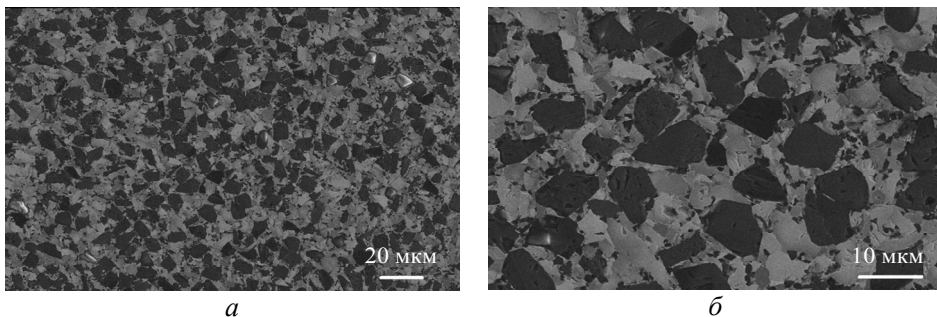


Рис. 5. SEM-зображення мікроструктури зразків отриманих за температури спікання 1950 °С.

Проводячи лабораторні випробування отриманого композита, а саме високошвидкісну чистову обробку нержавіючої сталі AISI 316L за швидкості різання  $v_p = 300$  м/хв, подачі  $f = 0,15$  мм/об, глибини різання  $a_p = 0,5$  мм впродовж 300 с, виявлено, що зразки даної системи отримані за температур 1800–2000 °С демонструють знос різальної кромки в діапазоні  $VB = 60–82$  мкм. Спостерігається планомірне зниження зносостійкості зразків, отриманих за підвищених ( $> 2100$  °С) температур спікання і за температури спікання 2400 °С знос кромки сягає  $VB = 181$  мкм. Всі зразки й ріжучі кромки після випробувань залишалися цілими з характерною плоскою площадкою зносу без видимих руйнувань та сколів.

## ВИСНОВКИ

Дослідження фазового складу композитів системи cBN–Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>–Al та особливостей кристалічної структури її окремих фазових складових показало, що введення в вихідну шихту для спікання 5 % (за об'ємом) алюмінію при підвищенні температури спікання супроводжується поступовим збільшенням періоду ґратки зв'язуючої фази Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>, утворенням при температурах спікання  $> 2000$  °С додаткових фаз TiB<sub>2</sub>, WC і AlN. Результати уточнення кристалічної структури карбиду Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub> показують, що за рахунок занурення в його ґратку атомів алюмінію утворюється складний карбід Ti<sub>4</sub>WAl<sub>x</sub>C<sub>5</sub>, який в залежності від температури спікання композита містить від 3 до 7 % (ат.) Al. Досліджені керамо-матричні композити в цілому мають високі фізико-механічні характеристики з однотиповими залежностями густини, твердості і модуля Юнга від температури спікання. На підставі тестових випробувань зразки, що отримані в температурному інтервалі 1800–2000 °С, можуть бути рекомендовані для високошвидкісної (300 об/хв) чистової обробки легованих сталей і обробки суперсплавів на основі нікелю.

## 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).

D. A. Stratiichuk<sup>1</sup>, K. V. Slipchenko<sup>3</sup>, V. Z. Turkevich<sup>1</sup>,  
N. M. Belyavina<sup>2</sup>, V. M. Bushlya<sup>3</sup>, J.-E. Ståhl<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>Lund University, Lund, Sweden

Sintering of superhard cBN-based materials with Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>

*The current study is devoted to the investigation of physicomechanical properties and structure of superhard materials in cBN–Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub>–Al system. Materials were sintered under the pressure of 7.7 GPa in a wide range of temperatures 1600–2450 °C. It was found that the formation of dense material with high physical and mechanical characteristics occurred at 1800 °C. Further increasing of the sintering temperature has an insignificant influence on the properties of the sintered materials. Formation of the titanium diboride and a small increase of Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub> lattice parameters were found at sintering temperatures above 2000 °C. According to the X-ray structural calculations, this may be caused by the Al diffusion onto Ti<sub>4</sub>WC<sub>5</sub> lattice. Performance testing of sintered materials in the longitudinal turning of AISI 316L stainless steel correlates with sintering temperature, average tool wear was found in a range of 60–82 μm.*

**Keywords:** cBN, sintering, microhardness, high pressure.

1. Microstructure-property correlations for hard superhard, and ultrahard materials. ed. V. Kanyanta. Springer, 2016. 239 p.
2. Hosseini Ali, Hossam A. Kishawy. Machining of titanium alloys. Springer, 2014.
3. Huang Y., Chou Y.K., Liang S.Y. CBN tool wear in hard turning: a survey on research progresses. *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2007. Vol. 35, no. 5–6. P. 443–453.
4. Turkevych D.V., Bushlya V., Stáhl J.E., Petrusha I.A., Belyavina N.N., Turkevich V.Z. HP-HT sintering, microstructure, and properties of B<sub>6</sub>O- and TiC-containing composites based on cBN. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no. 3. P. 143–154
5. Bushlya V., Bjerke A., Turkevich V.Z., Lenrick F., Petrusha I.A., Cherednichenko K.A., Stáhl J.E. On chemical and diffusional interactions between PCBN and superalloy Inconel 718: Imitational experiments. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39, no. 8. P. 2658–2665
6. Bushlya V., Gutnichenko O., Zhou J., Avdovic P., Stáhl J.E. Effects of cutting speed when turning age hardened Inconel 718 with PCBN tools of binderless and low-cBN grades. *Machining Sci. Technol.* 2013. Vol. 17, no. 4. P. 497–523.
7. Gutnichenko O., Bushlya V., Zhou J., Stáhl J.E. Tool wear and machining dynamics when turning high chromium white cast iron with pcBN tools. *Wear.* 2017. Vol. 390. P. 253–269.
8. Chiou S.Y., Ou S.F., Jang Y.G., Ou K.L. Research on CBN/TiC composites Part1: 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
9. Angseryd J., Elfving M., Olsson E., Andrén H.O. Detailed microstructure of a cBN based cutting tool material. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2009. Vol. 27, no. 2. P. 249–255.
10. Angseryd J., Liu F., Andrén H.O. Nanostructure of a cubic BN cutting tool material. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49. P. 283–287.
11. Angseryd J., Albu M., Andrén H.O., Kothleitner G. A quantitative analysis of a multi-phase polycrystalline cubic boron nitride tool material using DualEELS /Micron. 2011. Vol. 42, no. 6. P. 608–615.
12. Benko E., Barr T.L., Hardcastle S., Hoppe E., Bernasik A., Morgiel J. XPS study of the cBN–TiC system. *Ceram. Int.* 2001. Vol. 27, no. 6. P. 637–643.
13. Yang L., Yue Z., Gong J., Zhao X., Chu X. Compositions, mechanical properties and microstructures of cBN-based composites sintered with Al or TiC. *Adv. Appl. Ceram.* 2017. Vol. 116, no. 5. P. 254–259.
14. Benko E., Stanisław J.S., Królicka B., Wyczesany A., Barr T.L. cBN–TiN, cBN–TiC composites: chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diamond Relat. Mater.* 1999. Vol. 8, no. 10. P. 1838–1846.
15. Slipchenko K., Turkevich V., Petrusha I., Bushlya V., Stáhl J.E. Superhard pcBN materials with chromium compounds as a binder. *Procedia Manufacturing.* 2018. Vol. 25. P. 322–329.
16. Benko E., Wyczesany A., Bernasik A., Barr T.L., Hoope E. CBN–Cr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composite materials: chemical equilibria, XPS investigations. *Ceram. Int.* 2000. Vol. 26, no. 5. P. 545–550
17. Slipchenko K., Petrusha I., Turkevich V., Johansson J., Bushlya V., Stáhl J.E. Investigation of the mechanical properties and cutting performance of cBN-based cutting tools with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> binder phase. *Procedia CIRP.* 2018. Vol. 72. P. 1433–143.
18. Slipchenko K.V., Petrusha I.A., Stratiichuk D.A., Turkevych V.Z. The influence of VC–Al additive on wear resistance of cBN-based Composites. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 3. P. 226–227
19. Bezhenar M.P., Oleinik G.S., Bozhko S. A., Garbuz, T.O., Konoval S.M. Structure of composites of the cBN–Al–ZrN system produced by high-pressure sintering. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 31, no. 6. P. 357–362.
20. Slipchenko K.V., Petrusha I. A., Turkevich V. Z., Stratiichuk D. A., Slipchenko V.M., Bilyavina N. M., Turkevich D. V., Bushlya V. M., Stahl J.-E. The influence of sintering temperature on phase composition and mechanical properties of cBN-based composites with addition of vanadium compounds. *Met. Adv. Technol.* Vol. 41, no. 12. P. 1559–1610, 2019.
21. Рентгенівські методи дослідження на кафедрі фізики металів КНУ ім. Тараса Шевченка: [www.x-ray.univ.kiev.ua](http://www.x-ray.univ.kiev.ua).

Надійшла до редакції 27.11.19

Після доопрацювання 09.01.20

Прийнята до опублікування 15.01.20