

**Peicheng Mo^{1,2,3,*}, Chao Chen^{1,2,3}, Chuan Chen⁴, Yi Wu⁴,
Jiarong Chen^{1,2,3}, Feng Lin^{1,2,3}**

¹China Non Ferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co, Ltd,
Guilin, Guangxi, P. R. China

²Guangxi Key Laboratory of Superhard Material,
Guilin, Guangxi, P. R. China

³National Engineering Research Center for Special Mineral Material,
Guilin, Guangxi, P. R. China

⁴Guilin University of Technology,
Material Science and Engineering School,

Jiangan Road, Guilin, P. R. China

*2393707540@qq.com

Вплив температури на спікання ПКНБ з добавками Ti–Si₃N₄–AlN–Y₂O₃

За допомогою дифракції рентгенівських променів, польової скануючої електронної мікроскопії та універсальної механічної випробувальної машини досліджено вплив різної температури спікання на склад, мікроструктуру, пористість та механічні властивості полікристалічного кубічного нітриду бору (ПКНБ), отриманого при високій температурі та надвисокому тиску. Показано, що основними фазами були cBN, α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, TiN і TiB₂. Зерна КНБ з'єднуються між собою продуктом реакції. Зі збільшенням температури спікання твердість зразка збільшується, а його міцність на згин спочатку збільшується, а потім зменшується. Коли температура спікання становила 1600 °С, ПКНБ показав найкращі комплексні характеристики, твердість та міцність на згин становили 32,2 ГПа та 1022,5 МПа відповідно.

Ключові слова: ПКНБ, висока температура-надвисокий тиск, механічні властивості; зв'язуючий агент.

ВСТУП

Полікристалічний кубічний нітрид бору (ПКНБ) – це суміш зерен кубічного нітриду бору (КНБ) та деяких сполучних речовин, спечених при високій температурі та надвисокому тиску (ВТНТ). Він є зносостійким, має високу твердість, хорошу хімічну та термічну стійкість. Це найбільш перспективний інструментальний матеріал після алмазу, який чудово компенсує недоліки алмазу, що не дозволяють різати залізні матеріали. Його широко використовують при обробці чавуну, загартованої сталі, продуктів порошкової металургії та інших матеріалів [1–8]. Ключ до отримання ПКНБ з найкращими механічними властивостями в основному знаходиться у складі, морфології та структурі зв'язки, яка відіграє важливу роль у синтезі ПКНБ. Добре підібрана зв'язка може допомогти покращити умови спікання [9–13]. У спеченому матеріалі з ПКНБ зв'язка діє як добавка, так що зерна КНБ з'єднуються за допомогою сполучної речовини, і одночасно заповнює поро-

жнини, що залишилися між зернами КНБ. Отже, вибір зв'язки має великий вплив на характеристики ПКНБ.

Si_3N_4 має високу термостійкість, високу міцність, низький коефіцієнт розширення, високу в'язкість руйнування та хімічну стабільність, тому його часто використовують як зміцнювальний матеріал для поліпшення загальних характеристик ПКНБ. Наразі є мало відомостей про спікання Si_3N_4 при високій температурі та високому тиску. Дослідження Si_3N_4 в основному зосереджено на спіканні без тиску, спіканні гарячим пресуванням та іскрово-плазмовому спіканні. Nan Jinlong та співавтори [14] використовували кубічні апарати високого тиску для отримання композитів $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{КНБ}$ з різним розміром частинок та вмістом КНБ. Результати показали, що морфологія і розподіл зерен КНБ мали великий вплив на ріст зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Із зменшенням розміру частинок КНБ, щільність та міцність зразка зростають, коли вміст КНБ знаходиться в межах певного діапазону. Zou Wenjun та співавтори [15] синтезували ПКНБ із сполучною речовиною з металокераміки $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ni}$ та вивчали вплив Si_3N_4 на мікроструктуру та властивості. Додавання металевого Ni сприяє більш щільному зв'язуванню між КНБ і Si_3N_4 і утворює жорстку фазу Ni_3Si_2 , що підвищує твердість і зносостійкість спеченого тіла. Додавання Si_3N_4 також певною мірою підвищує міцність і в'язкість ПКНБ. Bushlya V. та співавтори [16] вивчали додавання невеликої кількості $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, що може підвищувати твердість, теплопровідність та в'язкість руйнування при індентуванні в результаті спікання матеріалу ПКНБ. Petrusha I.A. та співавтори [17] вивчали високотемпературне спікання порошків КНБ з наявним Si_3N_4 та виявили вплив невеликої кількості добавки на ущільнення матеріалу при спіканні та визначили механізм превентивної дії Si_3N_4 . Титан може реагувати з КНБ, утворюючи TiB_2 і TiN під дією високої температури та високого тиску, оскільки він є занадто хімічно активним. TiB_2 і TiN мають високу твердість, стабільні при високій температурі і не легко розкладаються [18–20].

У представленій роботі КНБ використовували як сировину, Si_3N_4 і титан були зв'язками, Y_2O_3 і AlN – добавками для спікання. Після проведення багатьох експериментів виявили, що ПКНБ з чудовими характеристиками можна успішно створювати спіканням при високій температурі та високому тиску. Поєднання КНБ з $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}$ може надати матеріалу переваги високих в'язкості й міцності Si_3N_4 при високій температурі та високої твердості КНБ. Одночасно доданий титан може реагувати з КНБ, утворюючи TiB_2 і TiN з високою в'язкістю і високою твердістю. Досліджено вплив температури спікання на щільність, механічні властивості та мікроструктуру ПКНБ.

МАТЕРІАЛИ ТА ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Підготовка зразків

Порошки КНБ (за середнім розміром 4–8 мкм, чистотою > 99,9 %), титану (8 мкм, > 99,5 %), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (0,1 мкм, > 98 %), Y_2O_3 (5 мкм, > 99,9 %) та AlN (50 нм, > 99,9 %) використовували як вихідні матеріали. Склад сировини становив 75 % КНБ¹, 10 % Ti, 12,5 % $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 1,25 % AlN та 1,25 % Y_2O_3 . Порошки перемішували і подрібнювали в спиртовому середовищі протягом 3 год з використанням агатової ступки, потім суміш витримували в сушильній шафі протягом 6 год при температурі 100 °С. Після охолодження до кімнатної температури суміш упаковували в циліндричну оболонку, виготовлену з молібдену, а потім висушували у вакуумі при 120 °С протягом 12 год. На рис. 1

¹ Тут і далі склад сировини і ПКНБ наведено у % (за масою).

наведено структуру комірок для проведення спікання ВТНТ. Параметри спікання були наступними: тиск – 5,5 ГПа, температура спікання – 1550–1700 °С, час витримки при спіканні – 15 хв. Температуру безпосередньо вимірювали термопарою через невеликий отвір на поверхні пірофіліту. Швидкість охолодження становила 220 °С/хв.

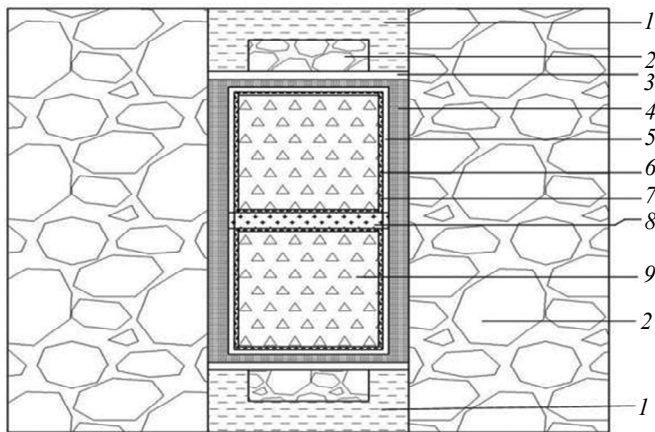


Рис. 1. Структура комірок для спікання ВТНТ: 1 – стальне кільце; 2 – пірофіліт; 3 – титанові лусочки; 4 – графітова піч; 5 – змішані порошки NaCl і С; 6 – магнієва капсула; 7 – молибденова капсула; 8 – термопара; 9 – зразок.

Характеристика властивостей

Добре спечені зразки ПКНБ шліфували і полірували до дзеркальної поверхні на алмазному автоматичному полірувальному верстаті з використанням алмазної пасті. Щільність і пористість зразка вимірювали методом дренажування Архімеда. Склад ПКНБ аналізували за допомогою дифракції рентгенівських променів (XRD) (X'Pert PRO, PANalytical, Нідерланди). Мікроструктуру та поперечний переріз ПКНБ досліджували скануючим електронним мікроскопом (S-4800, Hitachi High-Technologies Corporation/Oxford Instruments, Японія/Англія), а склад аналізували за допомогою дисперсійної спектрометрії. Мікротвердість полірованого ПКНБ вимірювали за допомогою цифрового мікротестера твердості Вебстера (МН-6, Shanghai HengYi Precision Instrument Co., Ltd, Китай) при 10 Н зовнішнього навантаження та протягом 15 с перебування під навантаженням методом випробування на твердість за Віккерсом (GB/T), для визначення середнього значення мікротвердості проводили тестування у п'яти положеннях на верхній та нижній поверхнях. Міцність на згин вимірювали на п'яти зразках за допомогою універсальної механічної випробувальної машини (AG-150 KN, Shimadzu, Японія) на зразках розміром $\varnothing 13 \times 6$ мм, з відстанню між опорами 10 мм і за швидкості навантаження 0,5 мм/хв.

Ріжуча здатність

Зразок ПКНБ було виготовлено у вигляді дискового леза $\varnothing 12,5 \times 3,2$ мм. Потім загартовану підшипникову сталь (GCr15) зі середньою твердістю HRC60 піддавали сухому різанню на токарному верстаті. Параметри режимів різання: безперервне різання, швидкість різання $v_c = 180$ м/хв, глибина різання $a_p = 0,1$ мм, подача $f = 0,2$ мм/об. Експеримент з різання проводили відповідно до зазначених вище параметрів. Коли відстань різання становила 3 км,

вимірювали значення зносу VB по задній поверхні і шорсткість Ra поверхні обробленої деталі.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Рентгеноструктурний аналіз

Спектри рентгенівської дифракції зразків, отриманих за різних температур спікання, наведено на рис. 2. Видно, що при температурі 1550–1700 °С кінцеві склади ПКНБ включали BN , TiN , TiB_2 , $\alpha-Si_3N_4$ та $\beta-Si_3N_4$. У спеченому матеріалі ПКНБ не виявлено чистого титану, весь титан прореагував, утворивши TiN і TiB_2 . Згідно з [6, 7, 11], титан та КНБ почали суттєво реагувати при 1300 °С, створюючи TiN , $TiN_{0,3}$ і TiB_2 . Зі збільшенням температури $TiN_{0,3}$ починає перетворюватися в TiN . Коли температура становила 1550 °С, $TiN_{0,3}$ повністю перетворився на TiN . Тому в складі ПКНБ при температурі спікання 1550–1700 °С було виявлено лише TiN і TiB_2 . Як сильна ковалентна сполука, Si_3N_4 потребує додавання Y_2O_3 і AlN як допоміжних засобів в процесі

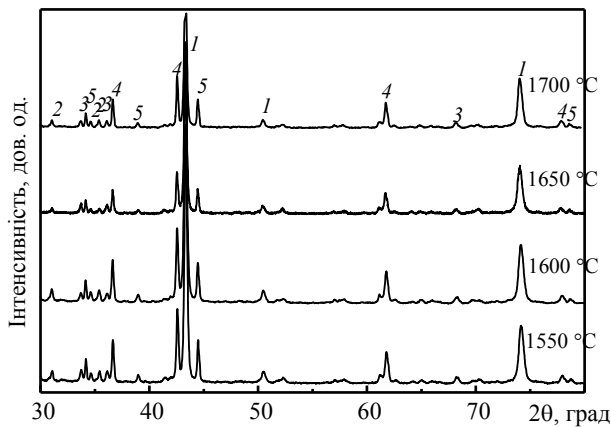
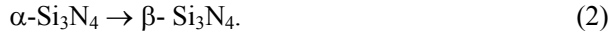
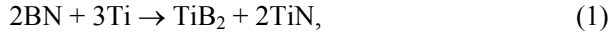


Рис. 2. Рентгенограми ПКНБ, отриманих при різних температурах спікання: BN (1), $\alpha-Si_3N_4$ (2), $\beta-Si_3N_4$ (3), TiN (4), TiB_2 (5).

спікання, щоб зменшити в'язкість рідкої фази, тим самим знижуючи температуру реакції та покращуючи кінетику перетворення. В умовах тиску 5,7 ГПа і температури 1300 °С Si_3N_4 може зазнати повного перетворення з $\alpha-Si_3N_4$ в $\beta-Si_3N_4$ [21]. Розчинення–осадження рідкої фази, що утворюється за сприяння спікання, є основним механізмом перетворення фази Si_3N_4 . $\beta-Si_3N_4$ утворюється під час спікання з утворенням рідкої фази та виникнення дифузії на межі поділу і його кількість зростає з підвищенням температури та тиску, оскільки рідка фаза змінює рушійну силу. При тому, хоча зі збільшенням температури кількість $\beta-Si_3N_4$, що утворюється в системі, збільшується, але $\alpha-Si_3N_4$ не повністю перетворюється на $\beta-Si_3N_4$. В зв'язку з тим, що під час реакції між титаном та КНБ у системі було поглинуто деяку кількість енергії, перетворення $\alpha-Si_3N_4$ у $\beta-Si_3N_4$ суттєво зменшилося. Тобто швидкість перетворення $\alpha-Si_3N_4$ в $\beta-Si_3N_4$ була значно знижена. Зі збільшенням температури спікання інтенсивність дифракційного піку TiB_2 і TiN постійно зростала, а ширина дифракційного піку на половині висоти постійно зменшувалася. Інтенсивність дифракційного піку КНБ поступово зменшувалася, а ширина дифракційного піку на половині висоти поступово збільшується. Підвищення температури спікання сприяє реакції між КНБ і титаном, утворенню нових

фаз та росту кристалітів. Хімічна реакція, яка може відбуватися в системі, є наступною:



Мікроструктурний аналіз

Мікроскопічні зображення поверхні руйнування зразків з різною температурою спікання після корозії під дією гідроксиду натрію показано на рис. 3. За умови високої температури та високого тиску зв'язка рівномірно розподіляється навколо зерен КНБ, таким чином КНБ міцно з'єднуються, утворюючи щільну структуру. Y_2O_3 та AlN , як допоміжні засоби для спікання, перетворюються на рідку фазу в умовах високої температури та надвисокого тиску. Під дією рідкої фази в системі відбувається масообмін, який прискорює рівномірну течію титану і Si_3N_4 всередині зразка. Краї зерен КНБ стають шорсткими, що вказує на те, що зерна титану та КНБ вступають у потужну хімічну реакцію на границі. За даними рентгеноструктурного аналізу видно, що нова фаза, яка утворилася, є TiN і TiB_2 . Як видно на рис. 3, коли температура спікання становить 1550°C , всередині ПКНБ з'являється велика кількість рівноосних зерен, які рівномірно розподілені між зернами КНБ і тісно з ними зв'язані. Коли температуру спікання підвищують до 1600°C , рівноосні зерна перетворюються у стрижнеподібні зерна, і ці зерна розподіляються між зернами КНБ, що може забезпечити хороше з'єднання. Коли всередині матеріалу відбувається поширення мікротріщин, стрижнеподібні зерна можуть викликати такий механізм зміцнення, як відхилення тріщини, перекриття та вилучення зерна. Наявність стрижнеподібних зерен робить кут відхилення тріщини більшим, а для розповсюдження тріщини потрібно більше енергії,

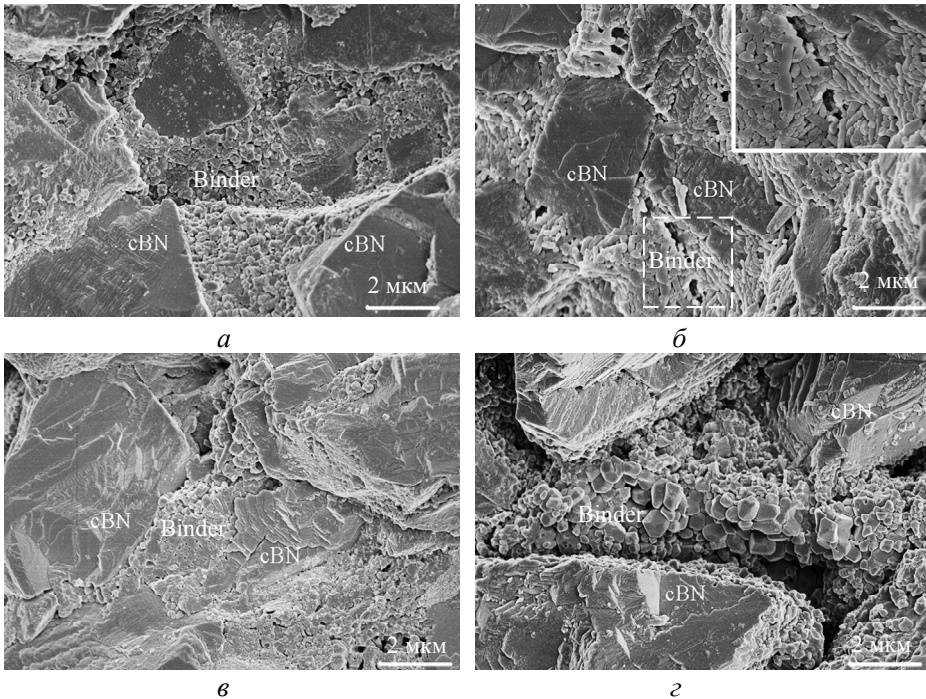
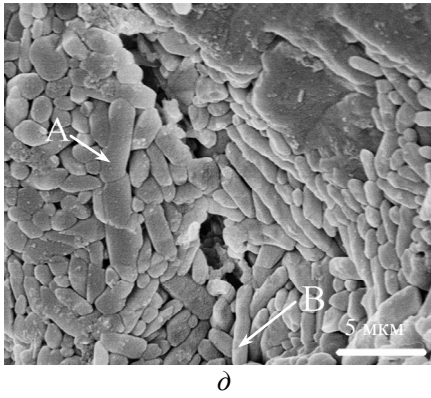


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні руйнування ПКНБ, отриманих за температур спікання 1550°C (а), 1600°C (б, д), 1650°C (в), 1700°C (г) і відповідні результати EDS-аналізу (е).



Region	Atomic percentage					
	B	N	O	Al	Si	Ti
A	22.04	32.51	6.17	0.39	34.85	4.04
B	43.20	14.11	4.64	0.70	8.12	29.22

Рис. 3. (Продовження).

що перешкоджає розповсюдженню тріщини та підвищує міцність на згин [22], тим самим підвищуючи в'язкість руйнування та міцність ПКНБ на згин. Мікроструктура ПКНБ при 1600 °С та відповідний результат EDS показано на рис. 3, б, д та е. Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, стрижнеподібні зерна області А є β - Si_3N_4 , а стрижнеподібні зерна області В – TiB_2 . У міру подальшого підвищення температури спікання з 1600 до 1700 °С кількість рідкої фази всередині спеченого тіла збільшується, а в'язкість зменшується. Після цього стрижнеподібні зерна Ti-B перетворюються в рідку фазу, в якій вміст В дуже низький, а вміст титану значно вищий. У порівнянні з температурою 1600 °С, за температури 1700 °С вміст В у системі спікання значно вищий, тому співвідношення сторін стрижнеподібних зерен Ti-B за температури 1700 °С є меншим, ніж за 1600 °С, зростання зерен β - Si_3N_4 прискорюється і зерна укрупнюються при 1700 °С. Отже, за підвищеними температурами стрижнеподібні зерна всередині ПКНБ збільшуються і поступово перетворюються на рівноосні. Зв'язок між стрижнеподібними зернами та КНБ послаблюється, що призводить до зменшення міцності на згин і в'язкості руйнування ПКНБ.

Аналіз пористості та щільності

Зображення кривої пористості та щільності для зразків з різною температурою спікання показано на рис. 4. Видно, що при підвищенні температури спікання з 1550 до 1700 °С пористість ПКНБ спочатку зменшується і потім зростає зі збільшенням температури спікання. Коли температура спікання підвищується з 1550 до 1700 °С, пористість ПКНБ зменшується з 0,68 до 0,46 %, а потім збільшується до 0,52 %. На відміну від цього, щільність ПКНБ збільшується з початкових 3,55 до 3,63 зі збільшенням температури спікання. При 1550 °С мікроструктура недостатньо щільна, титан повільно тече в системі, а злиття між частинками Si_3N_4 невелике. Можливо, що в кінці спікання не виключається наявність невеликої кількості пор, що призводить до більшої пористості зразка і малої швидкості усадки початкового тіла спікання, тому щільність невелика. Коли температура спікання підвищується, потік речовини для спікання всередині зразка прискорюється, і в той же час титан і Si_3N_4 змушені текти разом всередині зразка. Це може сприяти фазовому переходу α - Si_3N_4 в β - Si_3N_4 , прискорювати хімічну реакцію між титаном і BN , утворювати TiN і TiB_2 з високою міцністю та високою твердістю, а також міцно з'єднувати частинки КНБ для зменшення утворення пор. Одночасно збільшується швидкість усадки спеченого тіла, а швидкість ущільнення

зразка додатково збільшується під надвисоким тиском, завдяки чому фазовий розподіл утвореного ПКНБ стає більш рівномірним, а структура більш компактною. При 1600 °С усадка початкової конфігурації тіла спікання збільшується, розмір частинок Si_3N_4 зменшується, а щільність також значно зростає. При подальшому нагріванні зміна пористості та щільності зразка невелика.

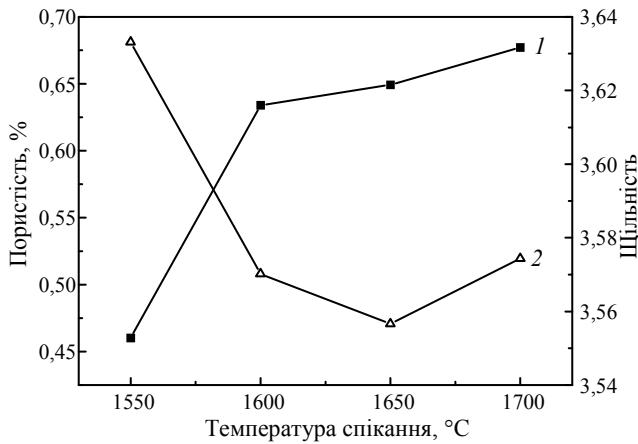


Рис. 4. Щільність (1) і пористість (2) ПКНБ, отриманого за різної температури спікання.

Аналіз механічних характеристик

На рис. 5 показано залежність мікротвердості та міцності на згин зразків від температури спікання ПКНБ. За температури спікання 1550 °С зразок має найнижчі значення міцності та твердості. Коли температура зростала з 1550 до 1700 °С, твердість зразка поступово зростала з 28,8 до 34,6 ГПа. Твердість матеріалу пов'язана зі ступенем його кристалізації – чим вищий ступінь кристалізації, тим більша твердість матеріалу. Під час процесу спікання збільшення температури та тиску зменшує міжатомну відстань, і склоподібна фаза має хорошу текучість в умовах високих температур, що сприяє течії зв'язки в системі. Підвищення температури сприяє кристалізації аморфної фази, тому твердість зразка збільшується з підвищенням температури. Коли температура спікання зростала з 1550 до 1700 °С, міцність на згин зразка спочатку зросла з 787,1 до 1022,5 МПа, а потім зменшилась до 799,3 МПа. На рис. 5 видно, що зразок має найкращі комплексні механічні властивості ПКНБ при 1600 °С, а його мікротвердість і міцність на згин складають 32,2 ГПа і 1022,5 МПа відповідно. Згідно з теорією руйнування Гріффітса, тріщиностійкість матеріалу має взаємозв'язок із розміром дефекту [23]:

$$\sigma_f = A \left(\frac{E\gamma}{c} \right)^{\frac{1}{2}},$$

де γ – енергія руйнування; σ_f – напруження руйнування; c – розмір дефекту; E – модуль пружності; A – константа, що не має фізичного значення, а залежить від геометрії зразка та розміру дефекту. З цього співвідношення випливає, що міцність матеріалу на руйнування сильно залежить від розміру дефекту. Коли модуль пружності та енергія руйнування є постійними, то чим більшим є розмір дефекту, тим менша міцність на руйнування. При температурі спікання 1550 °С міцність зразка становить лише 787,1 МПа, що обумовлено наявністю численних пор у зразку ПКНБ під час низькотемпературного спікання,

поганою компактністю, розрихленою мікроструктурою та слабкою силою зв'язку між зернами. Коли температура спікання підвищується до 1600 °С, рідка фаза, що утворюється в системі, заповнює внутрішні пори, і структура стає більш щільною. Кристалічні зерна β -Si₃N₄ всередині зразка поступово ростуть і перетворюються у довгі стрижнеподібні зерна, розмір дефекту зменшується, а міцність на згин значно збільшується. Далі, коли температуру підвищили до 1650 і 1700 °С, на СЕМ-зображенні було виявлено, що довгі стрижнеподібні зерна почали твердіти і перетворюватись на рівноосні зерна. Одночасно, хоча компактність системи була хорошою, міцність матеріалу на згин знижувалася через твердіння та руйнування довгих стрижнеподібних зерен.

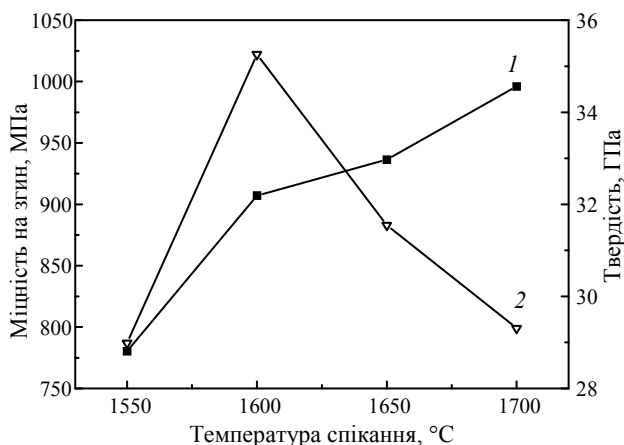


Рис. 5. Механічні властивості ПКНБ, отриманих за різної температури спікання: мікротвердість (1), міцність на згин (2).

Аналіз ріжучої здатності

На рис. 6 наведено залежність зносу VB по задній поверхні інструменту з ПКНБ та шорсткість поверхні Ra оброблюваної заготовки. Відстань безперервного різання інструментом із ПКНБ загартованої підшипникової сталі GCr15 становила 3 км. У цьому експерименті ширину полоси зносу по задній поверхні використовували як стандарт для визначення зносу інструменту. Знос по задній поверхні найчастіше використовують для опису ресурсу інструменту, оскільки він має значний вплив на обробку поверхні та точність розмірів оброблюваної деталі. Шорсткість поверхні, яка є одним з важливих показників цілісності поверхні деталей, що обробляються, також служить критерієм контролю відмови інструменту. Як видно на рис. 6, значення зносу по задній поверхні інструменту ПКНБ та шорсткості поверхні заготовки, що підлягає обробці, спочатку зменшуються, а потім зростають зі збільшенням температури спікання матеріалу ПКНБ.

Ефективність різання інструментів ПКНБ тісно пов'язана з його механічними властивостями. Інструмент ПКНБ, спечений при 1550 °С, має найбільший знос – 480 мкм, а інструмент ПКНБ, спечений при 1650 °С, – лише 295 мкм. ПКНБ має низьку компактність і рихлу мікроструктуру при спіканні за низької температури. Сила зв'язку між зернами КНБ слабка. В процесі різання інструмент схильний до тріщин, а частинки КНБ випадають, що призводить до збільшення зносу інструменту. При підвищенні температури спікання зв'язка може поліпшити адгезію між частинками КНБ, зробити частинки КНБ більш міцними, спечений матеріал має щільну структуру та кращу

термостійкість і зносостійкість під час процесу різання. Однак при занадто високій температурі стрижнеподібні зерна починають укрупнюватися і подрібнюватися на рівноосні зерна, а з'єднання з КНБ послаблюється, що погіршує механічні властивості і, таким чином, впливає на продуктивність різання. Шорсткість поверхні зазвичай співвідноситься зі зносом інструменту. Через низькотемпературне спікання інструменту з ПКНБ під час процесу зносу випадіння зерна призводить до того, що край інструменту з ПКНБ стає нерівним, гострота інструменту зменшується, і на поверхні заготовки утворюються окалини, що призводить до збільшення шорсткості поверхні, яку обробляють.

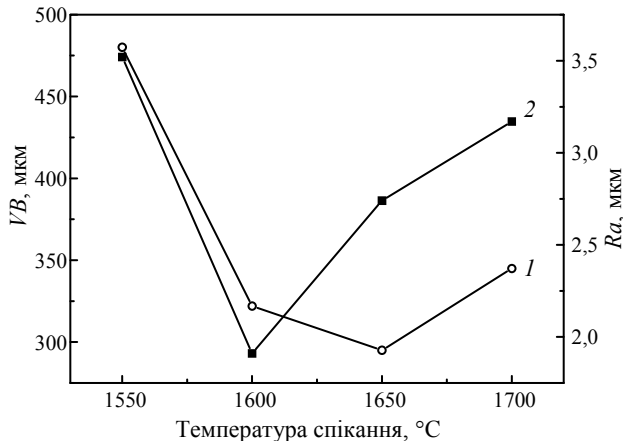


Рис. 6. Залежність зносу VB (1) по задній поверхні і шорсткості Ra (2) поверхні заготовки інструменту з ПКНБ від температури спікання.

ВИСНОВКИ

Зі збільшенням температури спікання довжина стрижнеподібної армуючої фази β - Si_3N_4 і TiB_2 спочатку збільшується, а потім зменшується, а кристалічність зразка покращується. Коли температура спікання становить 1600 °C, вміст стрижнеподібної армуючої фази β - Si_3N_4 і TiB_2 є найвищим, і вона рівномірно розподіляється між зернами КНБ, утворюючи щільну структуру.

Температура спікання має суттєвий вплив на синтез ПКНБ в системі Si_3N_4 - Ti . Це в основному впливає на зростання стрижнеподібних β - Si_3N_4 і TiB_2 за рахунок утворення рідкої фази та її в'язкості, що додатково впливає на міцність, твердість і щільність ПКНБ.

При підвищенні температури від 1550 до 1700 °C твердість зразка зростає поступово, тоді як міцність зразка на згин спочатку зростає, а потім зменшується. Комплексний аналіз показує, що зразки ПКНБ з найкращими комплексними механічними властивостями можна отримати при температурі 1600 °C, а їх мікротвердість і міцність на згин складають 32,2 ГПа і 1022,5 МПа відповідно. Пористість, щільність, вміст армуючої фази, кристалічність і розмір зерен у ПКНБ визначають механічні властивості.

Значення зносу задньої поверхні інструменту з ПКНБ та шорсткості поверхні заготовки, що підлягає обробці, спочатку зменшуються, а потім зростають зі збільшенням температури спікання матеріалу ПКНБ.

ФІНАНСУВАННЯ

Це дослідження було фінансово підтримане Проектом Спеціального фонду розвитку на основі інновацій в провінції Гуансі, Китай (AA17204098).

Peicheng Mo^{1,2,3,*}, Chao Chen^{1,2,3}, Chuan Chen⁴, Yi Wu⁴,
Jiarong Chen^{1,2,3}, Feng Lin^{1,2,3}

¹China Non Ferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co, Ltd,
Guilin, Guangxi, P. R. China

²Guangxi Key Laboratory of Superhard Material,
Guilin, Guangxi, P. R. China

³National Engineering Research Center for Special Mineral Material,
Guilin, Guangxi, P. R. China

⁴Guilin University of Technology,
Material Science and Engineering School,
Jiangan Road, Guilin, P. R. China

Effect of temperature on sintering of PCBN
with Ti–Si₃N₄–AlN–Y₂O₃ additives

Polycrystalline cubic boron nitride (PCBN) was prepared under a high temperature and an ultra-high pressure. The influence of different sintering temperature on composition, microstructure, porosity and mechanical properties of the PCBN were investigated by means of X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and universal mechanical testing machine. The results showed that the main phase were identified as cBN, α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, TiN and TiB₂. The cBN grains connect with each other by the reaction product. As the sintering temperature increases, the hardness of the sample increased, and its bending strength increase first and then decrease. When the sintering temperature was 1600 °C, PCBN presented the best comprehensive performance, the hardness and bending strength were 32.2 GPa and 1022.5 MPa, respectively.

Keywords: PCBN, high temperature ultrahigh pressure, mechanical properties, bonding agent.

1. Lv R., Liu J., Li Y.J., Li S.C., Kou Z.L., He D.W. High pressure sintering of cubic boron nitride compacts with Al and AlN. *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17, no. 12. P. 2062–2066.
2. Zhang J., Tu R., Goto T. Spark plasma sintering of Al₂O₃–cBN composites facilitated by Ni nano particle precipitation on cBN powder by rotary chemical vapor deposition. *J. Eur. Cream. Soc.* 2011. Vol. 31, no. 12. P. 2083–2087.
3. Kopack J., Krajnik P. High-performance grinding a review. *J. Mater. Process Tech.* 2006. Vol. 175, no. 1–3. P. 278–284.
4. Yang L.M., Gong J.H., Yue Z.M., Chu X.R. Preparation and characterization of cBN-based composites from cBN–Ti₃AlC₂, mixtures. *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 66. P. 183–187.
5. Wang G.Z. Summarization about the peculiarities of cBN. *J. Superhard Mater. Eng.* 2005. Vol. 17, no. 5. P. 41–45.
6. Li Y., Kou Z.L., Wang H.K., Wang K.X., Tang H.C., Wang Y.F., Liu S.Z., Ren X.G., Meng C.M., Wang Z.G. High pressure sintering behavior and mechanical properties of cBN–Ti₃Al and cBN–Ti₃Al–Al composite materials. *High Pressure Res.* 2012. Vol. 32, no. 4. P. 524–531.
7. Yuan Y.G., Cheng X.Z., Chang R., Li T.H., Zang J.B., Wang Y.H., Yu Y.Q., Lu J., Xu X.P. Reactive sintering cBN–Ti–Al composites by spark plasma sintering. *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 69. 138–143.
8. Mettaya K., Akihiko I., Zhang J.F., Takashi G., Densification and mechanical properties of cBN–TiN–TiB₂ composites prepared by spark plasma sintering of SiO₂-coated cBN powder. *J. Eur. Cream. Soc.* 2014. Vol. 34. 3619–3626.
9. Zhao Y.C., Wang M.Z. Al interact with cBN under high temperature and high pressure. *J. Inorg. Mater.* 2008. Vol. 32, no. 2. P. 253–256.
10. Yu W.L., Wang J.L., Wu Y., Zou Z.G., Yu Q.F., Mo P.C. In situ synthesis of polycrystalline cubic boron nitride with high mechanical properties using rod-shaped TiB₂ crystals as the binder. *Adv. Appl. Ceram.* 2017. Vol. 116, no. 10. P. 1–9.
11. Rong X.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.

12. Maweja K., Cornish L.A. Polycrystalline cubic boron nitride sintered with Ti(C,N)-W-Al mechanically alloyed binders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32, no. 13. P. 3593–3601.
13. Li L.Q., Zhao Y.B., Sun K., Ji H.L., Feng D.D., Li Z.H., Composition, microstructure and mechanical properties of cBN-based composites sintered with AlN-Al-Ni binder. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, iss. 14. P. 16915–16922.
14. Han J.L., Wu Y., Gu Q., Wu X.Z. Influence of Cubic Boron Nitride on Mechanical Property of Si₃N₄/cBN and Phase Transformation of Si₃N₄. *J. Synthetic Cryst.* 2015. Vol. 44, no. 5. P. 1254–1258.
15. Zou W.J., Hao D.H., Jin P., Dong Q.M., Li B.Y., Zhu J.F. Performance of PcBN with Si₃N₄-Ni binder and application of the PCBN turning tool. *Diam. Abras. Eng.* 2011. Vol. 31, no. 3. P. 43–46+50.
16. Bushlya V., Petrusha I., Gutnichenko O., Osipov O., M'Saoubi R., Turkevich V., Ståhl J.E. Sintering of binderless cubic boron nitride and its modification by β-Si₃N₄ additive for hard machining applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 86, January, 105100.
17. Petrusha I.A., Osipov A.S., Nikishina M.V., Smirnova T.I., Mel'niichuk Yu. A., Klimczyk P. Preventive action of silicon nitride at HT-HP sintering of cubic boron nitride. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no. 4. P. 222–233.
18. Klimczyk P., Benk E., Lawnicz K., Jablonska K., Piskorska E., Heinonen M., Ormaniec A., Gorczynska Z.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. P. 195–205.
19. Mo P.C., Wu Y., Yu W.L., Wang J.L. In situ synthesis of PcBN composites by cBN/Ti/Al/Si and the mechanical property of research. *Mater. Rev.* 2018, Vol. 32, no.14. P. 30–34.
20. Yu W.L., Wang J.L., Wu Y. In situ synthesis of polycrystalline cubic boron nitride with high mechanical properties using rod-shaped TiB₂ crystals as the binder. *Adv. Appl. Ceram.* 2017. Vol. 116, no. 10. P. 1–9.
21. Gu Q., Wu Y., Zou Z.G., Han J.L. Phase transition and microstructure of Si₃N₄ under high pressure and high temperature. *J. Aeronaut. Mater.* 2013. no. 2. P. 80–82.
22. Zhang J.X., Xu Z.Y., Wang B., Qin Y., Yang J.F., Zhao Z.J., Hu W., Shi, Z.W. Effects of nitrogen pressure on microstructure and mechanical performance of porous silicon nitride ceramics. *J. Inorg. Mater.* 2014. Vol. 29, no. 7. 701–705.
23. Gao J.M. Mechanical properties of materials. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2004. 98 p.

Надійшла до редакції 18.11.19

Після доопрацювання 20.01.20

Прийнята до опублікування 28.01.20