

Peicheng Mo^{1, 2, 3, *}, **Jiarong Chen**^{1, 2, 3}, **Chao Chen**^{1, 2, 3},
Yanjun Zhang^{1, 2, 3}, **Ying Luo**^{1, 2, 3}, **Wenlong Wang**^{1, 2, 3},
Xiaoyi Pan^{1, 2, 3}, **Zhe Zhang**^{1, 2, 3}

¹Guilin Tebon Superhard Material Co., Ltd,

Guilin, Guangxi, P.R. China

²Guangxi Key Laboratory of Superhard Material,

China Nonferrous Metal (Guilin) Geology And Mining Co., Ltd.,

Guilin, Guangxi, P.R. China

³National Engineering Research Center for Special Mineral Material,

China Nonferrous Metal (Guilin) Geology And Mining Co., Ltd.,

Guilin, Guangxi, P.R. China

*2393707540@qq.com

Синтез та дослідження характеристик полікристалічного кубічного нітриду бору з використанням сполучної речовини на основі системи WC–B₄C–Al₂O₃

З використанням WC–B₄C–Al₂O₃ як сполучної речовини було синтезовано композитні матеріали полікристалічного кубічного нітриду бору (PCBN) в умовах високої температури та надвисокого тиску. Для аналізу фазового складу та мікроструктури композитного матеріалу використовували рентгенівську дифракцію та скануючий електронний мікроскоп, водночас визначали його пористість, мікротвердість, міцність на вигин і коефіцієнт стирання. Результати досліджень показують, що у разі надвисокого тиску (6 ГПа) і температури від 1250 до 1550 °C фазові компоненти в PCBN в основному складаються з BN, WB₂, WB і Al₂O₃. Під час низькотемпературного спікання внутрішня структура зразка рихла, з отворами і зазорами, що призводить до поганої щільності, низької міцності на вигин і низької мікротвердості. З підвищенням температури збільшуються щільність, міцність на вигин і мікротвердість PCBN. Коли температура спікання становить 1550 °C, комплексні механічні властивості PCBN є найкращими: мікротвердість дорівнює 38,6 ГПа, міцність на вигин – 789,6 МПа, коефіцієнт стирання – 9371.

Ключові слова: PCBN, WB₂, висока температура і надвисокий тиск, сполучний агент.

ВСТУП

Кубічний нітрид бору має чудові властивості, такі як висока твердість, хороша теплопровідність та висока термостабільність. Крім того, оскільки він хімічно інертний до чорних металів і стійкий до високих температур, його широко використовують для різання загартованої сталі, чавуну, порошкового металу із заліза, жароміцних сплавів [1–5]. Однак через низьку активність спікання монокристала cBN його важко вирощувати. Щоб отримати практичний спечений блок cBN, його потрібно спікати за високої

(2000 °C) температури і надвисокого (7 ГПа) тиску [6, 7]. Це збільшує витрати на виробництво та обмежує його застосування в промисловості. Тому порошок cBN зазвичай змішують зі сполучною речовиною, а потім спікають за високої температури та надвисокого тиску й отримують композитний матеріал з полікристалічного кубічного нітриду бору (PCBN).

Сполучна речовина відіграє важливу роль у синтезі матеріалу PCBN за високої температури та надвисокого тиску. Включення відповідної кількості сполучних речовин може не тільки знизити температуру та тиск спікання, але й оптимізувати продуктивність спеченого тіла [8–11]. Тип сполучного агента можна розділити на керамічні, металокерамічні та металеві композитні матеріали. Композитний матеріал PCBN з керамічною зв'язкою має високу твердість, високу температурну стабільність, хімічну стабільність; тоді як композитний матеріал PCBN з металевою зв'язкою має хорошу в'язкість. У даній роботі в основному використовували систему WC–B₄C–Al₂O₃ як сполучний агент для синтезу композитного матеріалу PCBN за умов високої температури та високого тиску. Досліджено мікрморфологію, фазові та механічні властивості композитів PCBN за різних температур спікання.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

cBN (розмір частинок – 1–3 мкм, чистота 99,9 %) використовували як сировину, а WC (розмір частинок – 1–3 мкм, чистота – 99,9 %), B₄C (розмір частинок – 2–3 мкм, чистота – 99,9 %), Al₂O₃ (розмір частинок – 1,5 мкм, чистота – 99,9 %) – в якості сполучного агента. Компоненти відповідно до певного співвідношення вмісту представлено в таблиці.

Склад системи WC–B₄C–Al₂O₃, % (за масою)

cBN	WC	B ₄ C	Al ₂ O ₃
70	11	18	1

Кулі з WC і *n*-гептану як розмелювальні елементи додавали в резервуар кульового млина з нержавіючої сталі, подрібнювали змішані матеріали на планетарному кульовому млині зі швидкістю 250 об/хв протягом 120 хв і потім сушили в сушильній шафі за температури 100 °C протягом 8 год. Змішаний порошок обробляли у вакуумі за високої температури, заповнювали ним циліндричну молібденову чашку діаметром 35 мм і спікали за високої температури та надвисокого тиску на шестисторонньому сучасному пресі. Тиск під час спікання був 6 ГПа, температури спікання – 1250, 1350, 1450, 1550 °C, час витримки – 700 с.

Спечений зразок PCBN шліфували і полірували на металографічному шліфувальному верстаті. Для визначення кінцевої фази після спікання та аналізу протікання відповідних хімічних реакцій під час процесу спікання використовували дифракцію рентгенівських променів (X'Pert PRO, PANalytical, Нідерланди). Пористість зразків PCBN визначали методом дренажу (закон Архімеда). Для визначення мікротвердості PCBN використовували мікротвердомір Віккерса МН-6 (навантаження – 5 кг, час витримки – 15 с), для тестування вибирали рівномірно 5–7 точок в різних місцях зразка. Структуру поперечного перерізу та щільність зразків PCBN визначали за допомогою польового емісійного скануючого електронного мікроскопа (S-4800, Hitachi High-Technologies Corporation/Oxford Instruments, Японія/Англія). Міцність на вигин вимірювали за допомогою універсальної ви-

пробувальної машини (модель AG-1 50KN), відстань між опорами – 10 мм, швидкість навантаження – 0,5 мм/хв. Ефективність шліфування спечених зразків була перевірена за допомогою визначення коефіцієнта стирання під час шліфування кругом із SiC спечених зразків відповідно до стандарту Китаю JB/T 3235-1999 “Метод вимірювання коефіцієнта стирання спеченого тіла синтетичним алмазом”. Коефіцієнт стирання визначали як відношення між втратою ваги від зносу шліфувального круга та втратою ваги зразків від стирання. У експериментах втрату ваги шліфувального круга та зразків вимірювали за загальною шкалою та шкалою з масштабом меншим в понад десять тисяч разів відповідно. Під час випробування, процес якого схематично зображено на рис. 1, кожен зразок тестували протягом 3 хв з лінійною швидкістю шліфувального круга 25 м/с і частотою маятника верстака 40/хв.

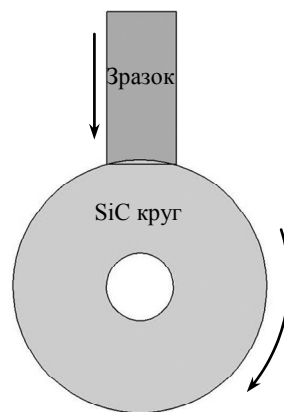


Рис. 1. Схема визначення коефіцієнта стирання.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рентгеноструктурний аналіз

Було одержано рентгенограми зразків PCBN, отриманих за різної температури спікання, і показано, що за температури 1250–1550 °С склад фазових компонентів у зразках PCBN відрізняється (рис. 2). Основною відмінністю є збільшення вмісту WB та зменшення WB₂. В₄C, доданий у сировину, повністю розкладається під час процесу спікання, вступає в хімічну реакцію з внутрішніми речовинами спеченого тіла та перетворюється на інші речовини. Під час спікання за температури 1250 і 1350 °С на рентгенограмі було виявлено більше WC, з подальшим підвищенням температури WC поступово зникав. Є припущення, що під час низькотемпературного спікання WC трохи реагує з В₄C всередині системи, водночас утворюється невелика кількість WB і WB₂. Поступове підвищення температури посилює хімічну реакцію всередині спеченого тіла. WC повністю вступає в реакцію з утворенням WB₂ і WB. Сполу-

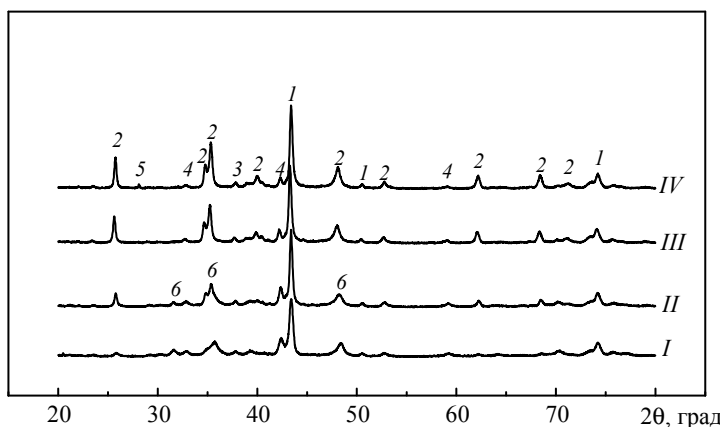


Рис. 2. Рентгенограми зразків PCBN, одержаних за різної температури спікання: 1250 (I), 1350 (II), 1450 (III), 1550 (IV); BN (1), WB₂ (2), Al₂O₃ (3), WB (4), C (5), WC (6).

ки серії W–B завдяки високій температурі плавлення, провідності, твердості та стійкості до окислення знайшли широке застосування [12–16]. З рентгенограм видно, що дифракційний пік WB поступово слабшає з підвищенням температури, а дифракційний пік WB₂ поступово посилюється, що вказує на те, що підвищення температури сприяє дифузії атомів В в системі та прискорює реакцію атомів В з WB. У системі було виявлено лише невелику кількість С, є припущення, що атоми С та О об'єдналися, утворивши СО₂, який було вилучено зі спеченого тіла.

Аналіз мікроструктури

SEM-зображення зразків PCBN, синтезованих в системі cBN–WC–B₄C–Al₂O₃ за різних температур спікання, показано на рис. 3. Зразок PCBN після спікання шліфували та полірували, а випробування на міцність на вигин проводили на універсальній машині для випробування механіки матеріалів. Після випробування на міцність на вигин зразок сканували для аналізу перерізу. На SEM-зображенні видно, що розподіл частинок cBN і сполучних речовин у зразку є ідеальним, немає скупчення великої кількості частинок cBN або сполучних речовин. Під час спікання за низьких температур 1250 і 1350 °С в перерізі було виявлено отвори та зазори, що вказує на те, що в цей час температура спікання була низькою, зразок був не повністю спечений, а сполучний агент був рихлим і не повністю розплавленим. Це також показує, що окремі частинки cBN не можуть з'єднуватися, для досягнення їхнього зв'язку необхідно використовувати сполучний агент. З підвищенням температури частинки в системі починають поступово плавитися, а хімічна реакція між ними посилюється. На SEM-зображенні видно, що щільність зразка стає більшою з підвищенням температури, а частинки cBN досягають внутрішнього ущільнення за рахунок з'єднання та заповнення новоствореної сполучної речовини.

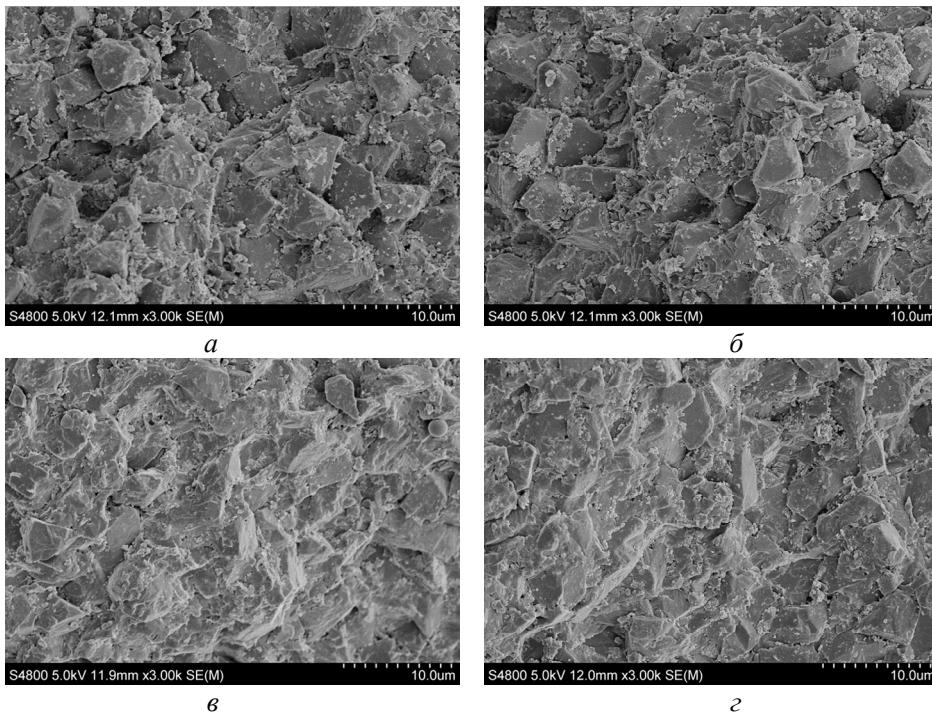


Рис. 3. Зображення поверхні руйнування зразків PCBN, отриманих за різної температури синтезу: 1250 (а), 1350 (б), 1450 (в), 1550 (г) °С.

Аналіз пористості та міцності на вигин

Пористість і міцність на вигин зразків PCBN, синтезованих у системі cBN–WC–B₄C–Al₂O₃ за різних температур спікання, показано на рис. 4, видно, що з підвищенням температури пористість зразка поступово зменшується: за температури спікання 1250 °C пористість становить 2,56 %, а за 1550 °C – 0,94 %. Під час процесу спікання кількість рідкої фази має великий вплив на ущільнення зразка. У разі низькотемпературного спікання рушійна сила спікання мала, спіклівість зразка погана, а кількість рідкої фази, утворилася, невелика, що не сприяє ущільненню зразка. З підвищенням температури рухливість речовини збільшується, а кількість рідкої фази в розплавленому стані всередині зразка починає збільшуватися, що сприяє надходженню частинок порошку всередину і покращує щільність зразка. Міцність на вигин PCBN зі збільшенням температури спікання поступово зростає з 431,2 до 789,6 МПа (див. рис. 4). Відповідно до теорії руйнування Гріффіта, міцність матеріалу на вигин має наступний взаємозв'язок з розміром дефекту [17]:

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

де γ – енергія руйнування; σ_f – напруження руйнування; c – розмір дефекту; E – модуль пружності; A – довільна константа, що залежить від геометрії зразка та дефекту. Зі співвідношення видно, що на міцність матеріалу у разі руйнуванні сильно впливає розмір дефекту. Отже, закон зміни міцності зразка PCBN узгоджується з законом зміни щільності.

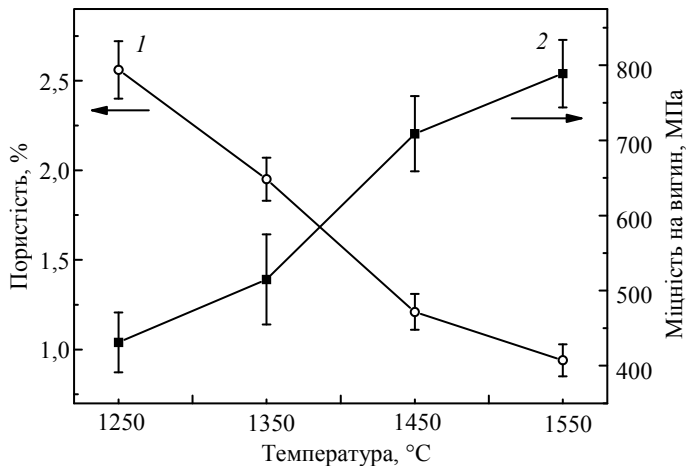


Рис. 4. Криві пористості (1) та міцності на вигин (2) PCBN зразків, одержаних за різних температур спікання.

Морфологію зламу зразків PCBN, синтезованих системою cBN–WC–B₄C–Al₂O₃ за температур спікання 1250 і 1550 °C показано на рис. 5, видно, що за більш низьких температур внутрішня структура зразка PCBN рихла, є багато пор, а міцність на вигин між частинками мала, внаслідок чого міцність зразка становить лише 431,2 МПа.

З підвищенням температури пори всередині системи заповнюються сполучною речовиною, внутрішня структура стає щільною, розмір дефекту зменшується, а міцність на вигин значно покращується, досягаючи максимуму

(789,6 МПа). Спостерігали чіткі межі зерен і гладкі кристалічні площини, що вказує на те, що всі зразки мають міжкристалічні злами. Зразки, спечені за 1550 °С, мають більш виражені зазублені зерна в процесі руйнування (див. рис. 5, б). Наявність зазублених кристалічних зерен вказує на те, що межа розділу між сBN і сполучною речовиною є міцною, кристалічні зерна міцно тримаються під час процесу руйнування. Транскристалічне руйнування, що виникає у зразку, значно покращує міцність PCBN на вигин.

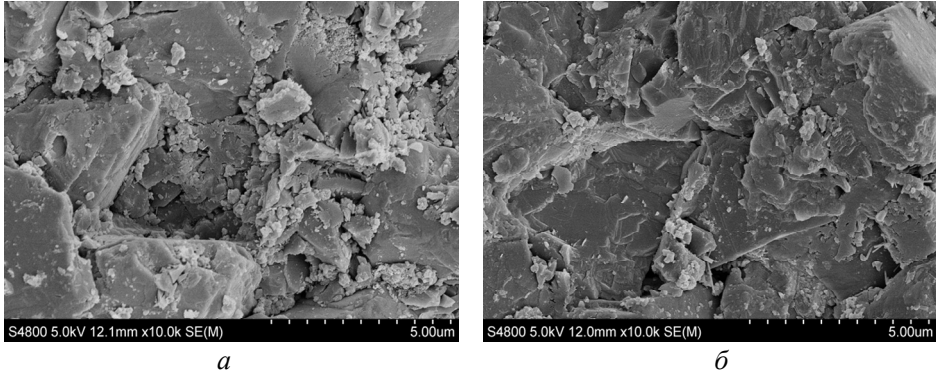


Рис. 5. Збільшене зображення морфології зламу зразка PCBN, синтезованого в системі cBN–WC–B₄C–Al₂O₃: 1250 (а), 1550 (б) °С.

Аналіз твердості

Криву твердості зразків PCBN, синтезованих у системі cBN–WC–B₄C–Al₂O₃ за різних температур спікання, показано на рис. 6. На поверхню кожного зразка PCBN наносили п'ять відбитків за Віккерсом, і за їхнім середнім значенням отримували остаточне значення твердості. З підвищенням температури спікання мікротвердість зразка суттєво збільшується – з 28,2 до 38,6 ГПа (див. рис. 6). Автори припускають, що цей результат пояснюється нерівномірною та нещільною мікроструктурою зразків, спечених за нижчих температур (наприклад, 1250 і 1350 °С), що призводить до зниження твердості, тому на твердість зразка великий вплив має його щільність. Чим вище температура, тим щільніше внутрішня структура зразка, відповідно вища його мікротвердість. Водночас, згідно з літературними повідомленнями, твердість бориду перехідного металу WB₂

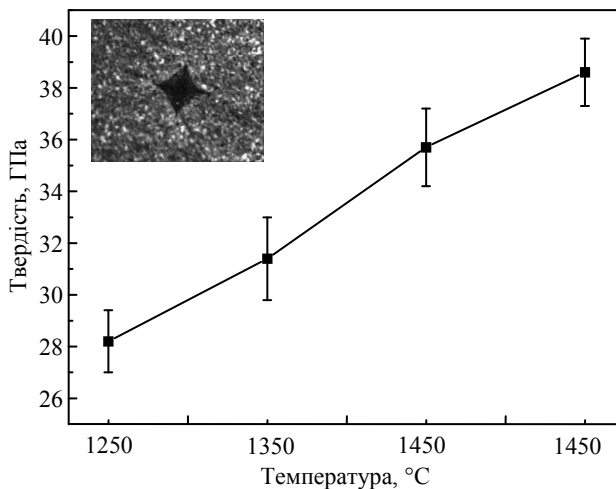


Рис. 6. Твердість зразка PCBN, одержаного за різних температур спікання.

може досягати 40 ГПа, що є надтвердим матеріалом, поступаючись лише алмазу та cBN. З аналізу за допомогою рентгенівської дифракції видно, що кількість WB_2 поступово збільшується з підвищенням температури, а його кристалічність стає все кращою, тому кристалічність та вміст WB_2 є ключовими факторами, що впливають на твердість зразка. Тому твердість зразків PCBN поступово збільшувалася і досягла 38,6 ГПа при 1550 °С.

Аналіз коефіцієнта стирання

Криву коефіцієнта стирання зразків PCBN, синтезованих у системі $cBN-WC-B_4C-Al_2O_3$ за різних температур спікання, показано на рис. 7. Коефіцієнт зносу є важливим показником для перевірки зносостійкості композитних матеріалів PCBN для ріжучих інструментів, він може безпосередньо відображати, чи повністю спечений матеріал PCBN. Для забезпечення точності вимірювань перед і після випробування кожен зразок очищали за допомогою ультразвуку для видалення домішок на поверхні зразка, потім поміщали в сушильній шафі й витримували до утворення незмінної маси зразка, після чого зважували. Кожен зразок PCBN було випробувано 3 рази, і середнє значення приймали за остаточний коефіцієнт зносу. З безперервним підвищенням температури спікання коефіцієнт стирання зростає з 3485 до 9371 (див. рис. 7). Автори припускають, що це явище пов'язане з порами та щілинами в спеченому зразку. Коли температура спікання була нижче 1350 °С, коефіцієнт стирання дуже низький, оскільки сполучний агент не реагує повністю і зв'язок з частинками cBN слабкий. Під час випробування на визначення коефіцієнта стирання кристалічні зерна cBN дуже легко випадали, що призводило до різкого зниження зносостійкості зразків PCBN. Результат випробування на стирання узгоджується з результатом SEM спостереження. Коли температура спікання підвищилася до 1450 і 1550 °С, сила утримування зв'язки на частинках cBN зросла, і частинки cBN не могли легко відпадати під час процесу подрібнення, тому коефіцієнт зносу зразка збільшився.

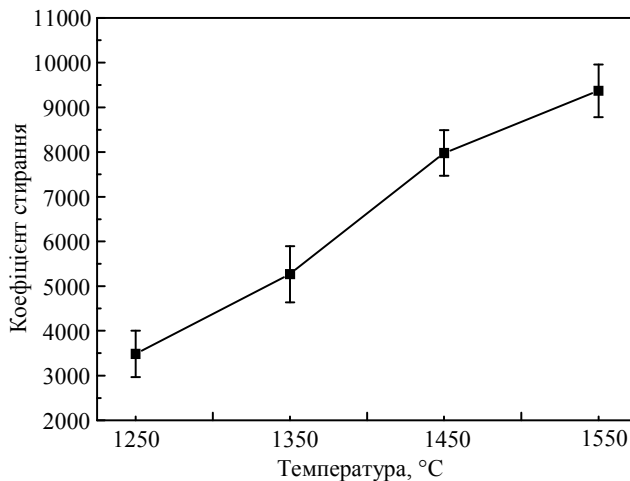


Рис. 7. Коефіцієнт стирання зразків PCBN, одержаних за різних температур спікання.

ВИСНОВКИ

Дослідження мікроморфології, фазових та механічних властивостей композитних матеріалів PCBN, отриманих з використанням системи $WC-B_4C-Al_2O_3$ як сполучного агента для їхнього синтезу за високої температури та

високого тиску, показало, що композитні матеріали PCBN в основному складаються з BN, WB₂, WB і Al₂O₃.

За температури спікання 1250–1350 °C спікливість зразків погана, а внутрішня структура відносно рихла. З підвищенням температури внутрішні пори та зазори поступово зменшуються, а структура зразка стає щільнішою.

Коли температура спікання становить 1550 °C, комплексні механічні властивості композитів PCBN є найкращими: мікротвердість – 38,6 ГПа, міцність на вигин – 789,6 МПа, коефіцієнт зносу – 9371.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана за підтримки проекту спеціального фонду розвитку, орієнтованого на інновації, провінції Гуансі, Китай (AA17204098) та великого спеціального проекту Гуйліня, Гуансі, Китай (20190204-1).

**Peicheng Mo^{1,2,3}, Jiarong Chen^{1,2,3}, Chao Chen^{1,2,3},
YanJun Zhang^{1,2,3}, Ying Luo^{1,2,3}, Wenlong Wang^{1,2,3},
Xiaoyi Pan^{1,2,3}, Zhe Zhang^{1,2,3}**

¹Guilin Tebon Superhard Material Co., Ltd,

Guilin, Guangxi, P.R. China

²Guangxi Key Laboratory of Superhard Material,

China Nonferrous Metal (Guilin) Geology And Mining Co., Ltd.,

Guilin, Guangxi, P.R. China

³National Engineering Research Center for Special Mineral Material,

China Nonferrous Metal (Guilin) Geology And Mining Co., Ltd.,

Guilin, Guangxi, P.R. China

Synthesis and performance study of polycrystalline cubic boron nitride using WC–B₄C–Al₂O₃ as the binder

Using WC–B₄C–Al₂O₃ as a binder, polycrystalline cubic boron nitride (PCBN) composite materials were synthesized under high temperature and ultra-high pressure conditions. X-ray diffraction and scanning electron microscope was used to analyze the phase composition and microstructure of the composite material. At the same time, the porosity, microhardness, flexural strength, and abrasion ratio of the composite material were tested. The research results show that at ultra-high pressure (6 GPa) and temperature between 1250 °C and 1550 °C, the phase components in PCBN are mainly composed of BN, WB₂, WB, and Al₂O₃. During low-temperature sintering, the internal structure of the sample is loose, with holes and gaps, resulting in poor compactness, low bending strength, and low microhardness. With the increase of temperature, the compactness, flexural strength, and microhardness of PCBN are enhanced. When the sintering temperature is 1550 °C, the comprehensive mechanical properties of PCBN are the best, with microhardness of 38.6 GPa, flexural strength of 789.6 MPa, and wear ratio of 9371.

Keywords: PCBN, WB₂, high temperature and ultra-high pressure, bonding agent.

1. Liu Y.J., He D.W., Wang P., Yan X.Z., Xu Ch., Liu F.M., Liu J., Hu Q. Microstructural and mechanical properties of cBN–Si composites prepared from the high pressure infiltration method. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 61. P. 1–5.
2. 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. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. P. 3619–3626.
3. Mo P.C., Chen C., Chen J.R., Jia G., Xie D.L., Xiao L.Y., Pan X.Y., Lin F. Effect of sintering temperature on synthesis of PCBN in cBN–Ti–Al–W system. *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol.103, art. 107714.

4. Mckie A., Winzer J., Sigalas I., Herrmann M., Weiler L., Rodel J., Can N. Mechanical properties of cBN–Al composite materials. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37, no. 1. P. 1–8.
5. 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. P. 138–143.
6. Li Y., Kou Z., Wang H., Wang K., Tang H., Wang Y., Liu Sh., Ren X., Meng Ch., Wang Zh. 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. Kitiwan M., Ito A., Zhang J., Goto T. Densification and mechanical properties of cBN–TiN–TiB₂, composites prepared by spark plasma sintering of SiO₂-coated cBN powder. *J. Eur. Ceram., Soc.* 2014. Vol. 34, no. 15. P. 3619–3626.
8. Mckie A., Winzer J., Sigalas I., Herrmann M. Mechanical properties of cBN–Al composite materials. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37, no. 1. P. 1–8.
9. Yuan Y., Cheng X., Chang R., Li T., Zang J., Wang Y., Yu Y., Lu J., Xu X. Reactive sintering cBN–Ti–Al composites by spark plasma sintering. *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 69. P. 138–143.
10. Li L.Q., Zhao Y.B., Sun K., Ji H., Feng D., Li Z. Composition, microstructure and mechanical properties of cBN-based composites sintered with AlN–Al–Ni binder. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, no. 14. P. 16915–16922.
11. Li M.-L., Liang L.-X., Wang H.-L., Zhao P.-B., Zhao X.-T., Shao G., Zhang R. Processing and properties of PcBN composites fabricated by HPHT using PSN and Al as sintering additive. *Rare Metals*, 2020. Vol. 39, no. 2. P. 570–576.
12. Sun H. Synthesis and Characterization of Tungsten Disulfide and Tungsten Borides. Jilin University, 2017.
13. Ingole S., Liang H., Usta M., Bindal C., Ucisik A.H. Multi-scale wear of a boride coating on tungsten. *Wear.* 2005. Vol. 259, no. 7. P. 849–860.
14. Wang C.C. The Mechanical Properties of Tungsten Borides and Nitrides Prepared at High Pressure and High Temperature. Jilin University, 2017.
15. Wang C.C., Tao Q., Ma S.L., Cui T., Wang X., Dong Sh., Zhu P. WB₂: not a superhard material for strong polarization character of interlayer W–B bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, no. 13. P. 8919–8924
16. Hao X.F., Xu Y.H., Wu Z.J., Zhou D.F., Liu X.J., Cao X.Q., Meng J. Low-compressibility and hard materials ReB₂ and WB₂: Prediction from first-principles study. *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 74, no. 22. P. 4070–4079.
17. Gao J.M. Mechanical properties of materials. Wuhan: Wuhan university of Technology Press, 2004. 98 p.

Надійшла до редакції 21.10.21

Після доопрацювання 15.11.21

Прийнята до опублікування 18.11.21