

**Xixi Hu¹, Ailing Sun¹, Yang Liu¹, Shenglin Zhong¹,
Peicheng Mo^{1,2}, Yi Wu^{1,*}**

¹College of Materials Science and Engineering,
Guilin University of Technology, Guilin, P.R. China

²Guangxi Key Laboratory of Superhard Material,
China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd.,
Guilin, Guangxi, P.R. China

*wuyi1958glut@126.com

Спiкання полiкрystaliчного кубiчного нiтриду бору PсBN з додаванням TiC_{0,5} та Al

*Дослiджено полiкрystaliчний кубiчний нiтрид бору (PсBN) з вiд-
мiнними механiчними властивостями, спечений з використанням високоактив-
ного TiC_{0,5} i металевого алюмiнiю як зв'язуючої речовини за високої температури
i тиску. Вплив температури спiкання на фазовий склад, мiкроструктуру, вiднос-
ну щiльнiсть та механiчнi властивостi композитiв PсBN вивчали за допомогою
рентгенiвської дифракцiї, скануючої електронної мiкроскопiї та аналізу енерге-
тичного спектру. Результати показали, що в умовах низької температури реакцiї
1400 °C i часу витримки 10 хв було отримано матерiал PсBN з чудовими вла-
стивостями. Змiцненi фази, такi як Ti(C,N), TiB₂ та AlN, стабiльно присутнi в
спеченому матерiалi. Зокрема, мiкротвердiсть, мiцнiсть на вигин i в'язкiсть
руйнування спеченого тiла спочатку зростали, а потiм знижувалися зi збiльшен-
ням температури спiкання, iхнi максимальнi значення становили вiдповiдно
39,74 ГПа, 1217 МПа та 8,78 МПа·м^{1/2}.*

Ключовi слова: нестехiометричне спiввiдношення, TiC_{0,5}, PсBN,
спiкання за високих температури та тиску.

ВСТУП

З розвитком обробної промисловостi рiзальнi інструменти досягли значного прогресу i отримали широке застосування. Полiкрystaliчний кубiчний нiтрид бору PсBN вiдiграє вирiшальну роль у рiзальних інструментах не лише завдяки своїй добрiй термiчнiй стабiльностi та сильнiй хiмiчнiй iнертностi, але й високiй твердостi [1–3]. Пiд час обробки чорних металiв i iхнiх сплавiв з високими твердiстю ($HRC > 50$), в'язкiстю руйнування, мiцностю i низькою теплопровiдностю для досягнення високої точностi обробки i гладкостi поверхнi необхідно використовувати високопродуктивний інструмент, що має високу швидкiсть рiзання i низьку вартiсть обробки. Зараз це найкращий інструментальний матерiал для обробки чорних металiв i досягнення високої ефективностi, високої швидкостi та високої точностi в областi обробки [4–6].

На даний момент основною керамiчною зв'язуючою речовиною, що використовують, в основному, в PсBN, є переважно TiC, TiN тощо [7, 8]. Однак такий матерiал надзвичайно важко спiкати за високих температури i тиску, оскiльки його недолiком є низька ударна в'язкiсть. В останнi роки дослi-

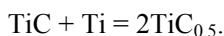
дження нестехіометричних карбідів і нітридів перехідних металів виявили, що механізм вакансій може активувати спікання. Електрони навколо сусіднього атома Ti можуть переміщатися на коротку відстань або займати положення навколишньої вакансії під дією зовнішньої сили, щоб компенсувати деформаційні пошкодження, спричинені зовнішньою напругою на матеріал, який на макрорівні має високу міцність [9, 10]. $TiC_{0,5}$ містить велику кількість вакансій C, які можуть не тільки активувати процес спікання через рух вакансій, але також реагувати з атомами N у cBN для реакції твердого розчину, який співіснує в решітці Ti в будь-якій пропорції для формування кристалічної структури Ti(C,N). Ti(C,N) поєднує в собі переваги TiC і TiN, зокрема високотемпературну міцність, хорошу зносостійкість і стійкість до корозії, високу температуру плавлення, надзвичайно високу твердість, хорошу хімічну стабільність, термічну стабільність і хорошу теплопровідність. В якості інструментальної зв'язки він може ефективно підвищити ударну в'язкість керамічної зв'язки, підвищити термічну стабільність керамічних різальних інструментів, знизити ймовірність сколів і поломок PcBN та продовжити термін його служби. Оскільки металевий Al має низьку температуру плавлення, він швидко плавиться і зріджується під дією високої температури і високого тиску і може хімічно реагувати з cBN в широкому діапазоні температури і тиску [11–13]. Крім того, металевий Al може не тільки активувати спікання, знизити температуру спікання та прискорити ущільнення спеченого тіла, але також створювати AlN та інші речовини, які перешкоджають перетворенню cBN у hBN. Отже, це найбільш часто використовувана металева зв'язка для отримання PcBN [14, 15].

Метою цієї роботи було використання великої кількості вакансій C у $TiC_{0,5}$ для активації спікання, зниження загальної температури спікання полікристалічного матеріалу та додавання відповідної кількості металевого алюмінію для підвищення міцності спеченого тіла PcBN для реалізації контрольованого та зваженого поєднання ударної в'язкості та твердості матеріалу, а також дослідження впливу температури спікання на властивості керамічної зв'язки спеченого тіла PcBN. Вплив різних факторів на мікроструктуру та макроскопічні властивості спеченого тіла вивчали на основі аналізу результатів вимірювання твердості, міцності на вигин, в'язкості руйнування, щільності та коефіцієнта зношування спеченого тіла в поєднанні з рентгенівською дифрактометричним (XRD) фазовим аналізом, скануванням руйнування та енергетичним спектром. Тому оптимізація характеристик спікання закладає наукову основу для розробки високоефективних надтвердих інструментальних матеріалів. Розроблено теорію оптимізації характеристик спікання матеріалу, яка забезпечує теоретичну основу вдосконалення процесу обробки.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Підготовка зразків

Нестехіометричну сировину $TiC_{0,5}$ було отримано методом механічного помелу. Порошок Ti (3–6 мкм, чистота > 99,5 % (за масою) і порошок TiC (2–8 мкм, чистота > 99,9 % (за масою)) рівномірно змішували з різними адгезивними матеріалами в атмосфері аргону за допомогою електронного балансу згідно з експериментальною формулою



У змішувальний резервуар із масовим співвідношенням кульок до матеріалів 25:1 додавали відповідну кількість спиртового диспергатора і, нарешті, перемішували матеріали в атмосфері аргону протягом 15 год зі швидкістю

380 об/хв. На рис. 1 представлено рентгенограму дифракції $\text{TiC}_{0,5}$ після механічного помелу, де видно, що за допомогою високоенергетичного кульового помелу TiC і Ti було успішно створено однофазний $\text{TiC}_{0,5}$.

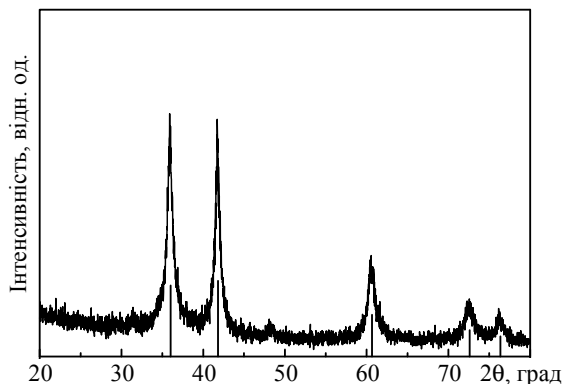


Рис. 1. XRD фазова діаграма $\text{TiC}_{0,5}$ після механічного помелу.

Приготований порошок $\text{TiC}_{0,5}$ і порошок Al (3–6 мкм, чистота > 99,8 % (за масою)) змішували з порошком cBN (4–8 мкм, чистота > 99,9 % (за масою)), а потім таким же способом рівномірно змішували протягом 2 год. Компоненти системи відповідно до певного співвідношення вмісту шести однакових зразків представлено в таблиці.

Склад системи $\text{cBN-TiC}_{0,5}\text{-Al}$, % (за масою)

cBN	$\text{TiC}_{0,5}$	Al
68,5	21,7	9,8

Однорідно змішаний порошок сушили у вакуумній печі за температури 100 °С протягом 8 год. Після охолодження до кімнатної температури суміш просівали через сито 200 меш.

Приблизно 3 г змішаного порошку в поміщали молибденову чашкову форму, пресували без нагріву за високого тиску, отриманий зразок попередньо обробляли у вакуумі за високої температури для усунення водяної пари та кисню, адсорбованих на поверхні, і далі вкладали у пірофілітовий блок (рис. 2). Пірофілітовий блок поміщали у шарнірний шестигранний надпотужний прес із синтетичних алмазів для спікання за високої температури та високого тиску. Крім того, використовували термopару для перевірки кривої температура–потужність шестистороннього надпотужного преса перед експериментом і використання фіксованої зміни фази під дією тиску. Параметри спікання наступні: тиск спікання – 5,5 ГПа, температура спікання – 1100–1600 °С, час витримки спікання – 10 хв).

Характеристика зразка

Спечені зразки шліфували до дзеркальної поверхні полірувальним автоматом UNIPOL-1502. Насипну щільність PcBN вимірювали методом Архімеда. Мікротвердість зразків вимірювали мікротвердоміром за Віккерсом (VH-5LDC) із зовнішнім навантаженням 50 Н і часом витримки 15 с, за п'ятьма вимірами визначали середнє значення мікротвердості. Міцність зразків на триточковий вигин вимірювали на універсальній машині AG-150 KN для випробу-

вання матеріалів з діапазоном 10 мм і швидкістю навантаження $0,5 \text{ мм}\cdot\text{хв}^{-1}$. Використовуючи тестер коефіцієнта абразивності типу TDHM-2, спечений зразок PcBN у вигляді дискового леза розміром $\varnothing 13,05 \times 5,5 \text{ мм}$ було відшліфовано за допомогою карбідокремнієвого керамічного шліфувального круга з розміром зерна № 80. Потужність двигуна шпинделя вимірювача коефіцієнта абразивності була 1,5 кВт, лінійна швидкість шліфувального круга – $25 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, швидкість шпинделя – $4500 \text{ об}\cdot\text{хв}^{-1}$, тиск навантаження – 200 г, час навантаження – 600 с. Фазовий склад зразка аналізували за допомогою рентгенівського дифрактометра PANalytical X'Pert PRO ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання).

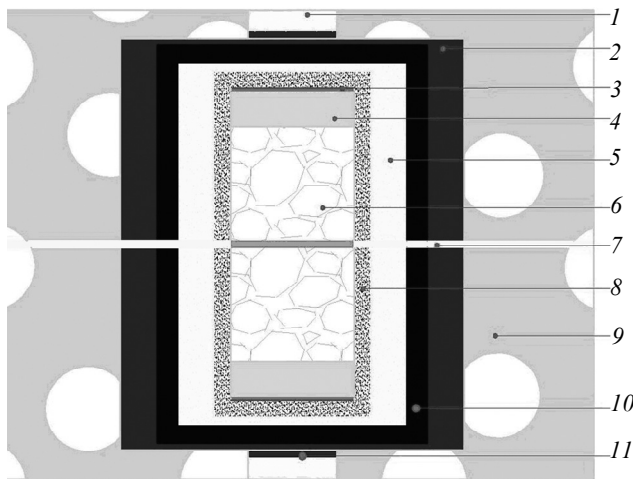


Рис. 2. Схема пірофілітового блоку для спікання зразків за високих температури та тиску: 1 – сталеве кільце; 2 – цирконієве кільце; 3 – соляний лист (змішані порошки NaCl і C); 4 – твердий сплав; 5 – магнієва капсула; 6 – зразки; 7 – термопара; 8 – пірофіліт; 9 – сольова трубка; 10 – графітова піч; 11 – титанова лусочка.

Було використано програмне забезпечення HSC Chemistry для термодинамічного аналізу, щоб визначити можливі хімічні реакції на кожній стадії процесу спікання. Мікроструктуру аналізували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM, S-4800, “Hitachi High-Tech/Oxford Instruments”, Японія/Великобританія), а елементний склад аналізували за допомогою енергодисперсійного спектрометра (EDS).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

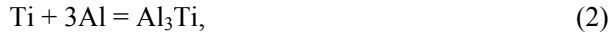
Фази та процес реакції

На рис. 3, а показано рентгенограми PcBN за різних температур. У поєднанні з рентгенограмою аналізу зміни фази в процесі реакції з підвищенням температури були такими. У системі $\text{cBN-TiC}_{0,5}\text{-Al}$ у цьому експерименті: нестехіометричне співвідношення $\text{TiC}_{0,5}$ забезпечує численні вакансії C для спеченого матеріалу, а атоми N у BN входять у решітку $\text{TiC}_{0,5}$ міжвузлями. Отже, за рахунок заповнення атомами N остаточно утворюється нова сполука $\text{TiC}_{0,49}\text{N}_{0,51}$, а саме $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$:

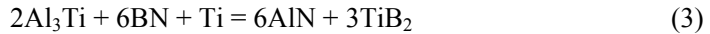


Основними фазами в системі є cBN , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, TiB_2 , AlN і Al_3Ti за температури $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Це можна пояснити тим, що температура плавлення металевого алюмінію дуже низька, тому частково розплавлений металевий алюміній

може легко утворювати проміжну фазу Al_3Ti з атомами Ti за низьких температур. З підвищенням температури Al_3Ti , що утворюється в реакції



поступово бере участь у реакції



і перетворюється на AlN і TiB_2 . Теоретичний розрахунок термодинаміки наведено на рис. 3, б, де видно, що, коли температура вища за 1400°C , вільна енергія Гіббса реакції (3) більша, ніж у реакції (2), тому реакція (3) відбувається з більшою ймовірністю, ніж реакція (2).

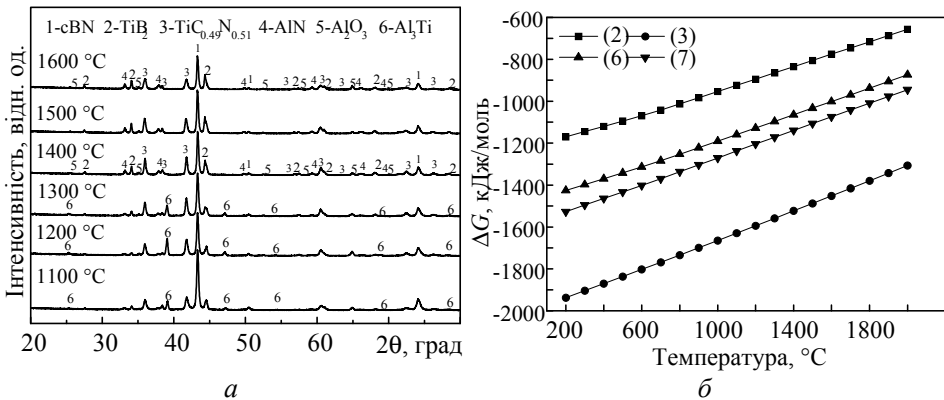
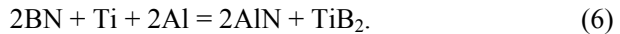
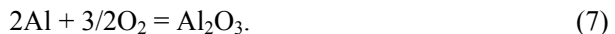


Рис. 3 XRD спектри PcBN за різної температури (а) та термодинамічний теоретичний розрахунок за формулами (2), (3), (6), (7) (б).

Водночас підвищення температури прискорює плавлення та дифузію металевого Al , який прилипає до поверхневого шару cBN , а потім потрапляє в cBN для з'єднання з атомами N , утворюючи AlN і заміщуючи велику кількість атомів B . Оскільки існує високий ступінь взаємодії між атомами B і Ti , а також завдяки структурі, наповненій Ti , в $\text{TiC}_{0,5}$, катіони металу можуть легко поєднуватися з атомами B , утворюючи TiB_2 . Отже, заміщення атомів B на атоми Al приводить до утворення більшої кількості TiB_2 в зоні реакції на межі розділу:

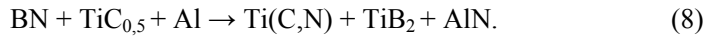


Оскільки процес спікання завершується на повітрі, незважаючи на попередню обробку, металевий алюміній все ще зазнає незначної кількості окислення з утворенням Al_2O_3 :

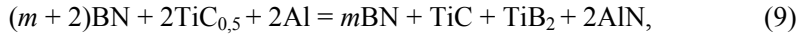


У цьому експерименті, коли температура спікання підвищується, реакція між cBN і зв'язуючою речовиною стає більш сприятливою. За температури 1600°C кінцевий склад включає cBN , TiB_2 , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, AlN і невелику кількість Al_2O_3 . Отже, у системі $\text{cBN-TiC}_{0,5}\text{-Al}$ загальне рівняння реакції за високого

тиску 5,5 ГПа, температури спікання 1100–1600 °С і часу витримки 10 хв виглядає так:



Ця хімічна реакція є фактичним процесом реакції в процесі спікання. Очікуваним дослідним продуктом у реакції



яку автори розробили перед проведенням експерименту, є TiC, однак частина атомів N заповнює вакансії C, утворюючи Ti(C,N) у фактичній реакції. Згідно з наведеним вище рівнянням реакції, теоретичний розрахунок вільної енергії Гіббса можна виконати для діапазону температур від 200 до 2200 °С. Стандарти дані про вільну енергію Гіббса отримані за допомогою програмного продукту HSC Chemistry (див. рис. 3, б). Для реакції (1) через відсутність термодинамічних даних для TiC_{0,5} неможливо виконати термодинамічні розрахунки. Вільна енергія Гіббса кожної з вищезгаданих реакцій менше нуля за нормального тиску, і з точки зору термодинамічного аналізу вищезгадані реакції можуть відбуватися.

SEM аналіз

Щоб спостерігати за морфологією мікроструктури cBN і армуючої фази в спеченому матеріалі, залишкову склоподібну фазу та інтерметалічну сполуку в спеченому матеріалі піддавали ерозії високою концентрацією фтороводню для виявлення зв'язку в поперечному перерізі (рис. 4, д–ж).

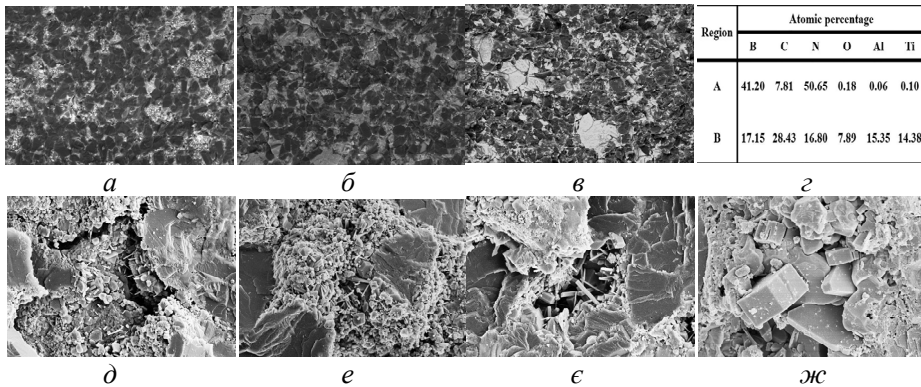


Рис. 4. SEM зображення (а–в), результати EDS-аналізу (г) та збільшений вигляд морфології руйнування поверхні зразка PCBN, синтезованого *in situ* за різних температур: 1100 (а, д), 1200 (е), 1400 (б, є), 1600 (в, ж).

На рисунку видно, що стрижнеподібні кристали та гранульовані дрібні кристали дуже малого розміру можна спостерігати в поперечному перерізі кожного зразка, в якому об'ємна структура cBN і ці сполучні кристали поперемінно з'єднані один з одним, що створює суцільну взаємозв'язану структуру. Крім того, порівняно з оригінальною морфологією частинок cBN до спікання, краї та кути кристала cBN після реакційного спікання поступово стають круглими, що вказує на те, що cBN має очевидну хімічну реакцію зі сполучною речовиною. З даних, представлених на рис. 3, а видно, що основними фазами спеченого тіла є cBN, Ti(C,N), TiB₂, AlN і Al₃Ti за температури спікання 1100 °С. Серед цих фаз лише TiB₂ має гексагональну структуру та пе-

ревагу ростових характеристик. Велика кількість експериментальних результатів на початковій стадії дослідження дає можливість стверджувати, що стрижнеподібним кристалом є TiB_2 [16–19]. Зі збільшенням температури спікання крихітний TiB_2 у формі стрижня поступово зростає. Коли температура спікання становить $1400\text{ }^\circ\text{C}$, стрижнеподібний TiB_2 набуває викривленої форми (див. рис. 4, ϵ) із помірним співвідношенням сторін, вказуючи на те, що підвищення температури спікання є корисним для росту стрижнеподібних кристалів. Однак, коли температура досягає $1600\text{ }^\circ\text{C}$, ерозійний профіль подовженого TiB_2 знову зникає, розмір зерна аномально зростає, і спостерігається невелика кількість рівновісних коротких смужкових кристалічних зерен.

Згідно з результатами дослідження системи $Ti-Al-BN$ [20], за низького вмісту В морфологія TiB_2 є переважно вусоподібною. Зі збільшенням вмісту В вусоподібні кристали TiB_2 поступово перетворюються на пластинчасті та стрижнеподібні. У системі $sBN-TiC_{0,5}-Al$ Al реагує з BN, утворюючи AlN, замінюючи атоми В. Частина атомів N заповнює вакансії $TiC_{0,5}$. Атоми титану поблизу вакансій взаємодіють з атомами В шляхом вільного переміщення та міграції матеріалу. Комбінація дає TiB_2 . Зміна температури спікання сприяє різному ступеню міграції речовин і прискорює процес хімічних реакцій. В області низьких ($1100\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$) температур реакція між Al і sBN є недостатньою, існує менше атомів В, отриманих шляхом заміщення, що призводить до морфології TiB_2 у вигляді тонких коротких стрижнів. Підвищення температури сприятливо впливає на реакцію між Al і sBN, вміст атомів В, отриманих заміщенням, збільшується, і стрижневі кристали TiB_2 ростуть. Але коли температура досягає $1600\text{ }^\circ\text{C}$, кристалічні зерна не тільки ростуть аномально, але також Al і sBN повністю реагують з утворенням AlN. Концентрація атомів В надто висока, через що TiB_2 втрачає свою стрижнеподібний вигляд.

Відносна щільність

На рис. 5 видно, що в діапазоні $1100\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ відносна щільність зразка зростає з підвищенням температури, тоді як за температури $1400\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$ щільність спеченого тіла зменшується з підвищенням температури. Тому найвища щільність досягається за температури $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Причин такої зміни щільності зразка може бути декілька. По-перше, коли температура спікання не досягає температури реакції, сполучний агент реагує з частинками sBN неповністю, частинки мають гострі краї та кути, аірні перемички між частинками та необґрунтована комбінація їхня комбінація призводять до того, що частинки розшаровуються та мають зазори. По-друге, за низьких температур всередині зразка є проміжна фаза Al_3Ti , а коефіцієнт розширення Al_3Ti ($10,6510^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [21] сильно відрізняється від коефіцієнта розширення sBN ($4\cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [22, 23]. В результаті усадка під час охолодження велика, що легко призводить до того, що концентрація термічної напруги у зразку знижує щільність зразка. З підвищенням температури проміжна фаза повністю зникає, поверхня частинок частково плавиться, і частинки з'єднуються між собою за допомогою сполучного агента плавлення, щоб заповнити зазор, що сприяє ущільненню зразка. Крім того, підвищення температури прискорює потік речовин у системі, а також прискорює швидкість дифузії атомів, що значно покращує потік і перегрупування частинок порошку в умовах високого тиску. Швидкість випуску газу в sBN збільшується, утворення пустот зменшується, а компактність спеченого тіла покращується. За температури $1400\text{ }^\circ\text{C}$ реакція між сполуч-

ним агентом і сBN завершилася, і зразок отримав найвищу щільність. За високої (1600 °C) температури на скані зламу на рис. 4, є видно, що частинки зв'язки екструдуються через ненормальний ріст кристалічних зерен, що спричиняє серйозну концентрацію напруги всередині спеченого тіла, за такої умови різниця в розмірах кристалічних зерен велика, розташування одне від одного не близьке, створюються порожнини, що призводить до зменшення щільності.

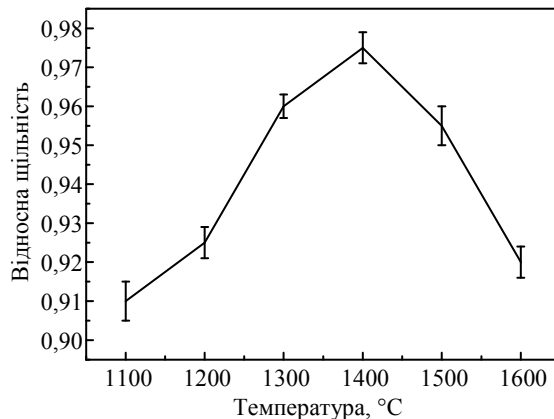


Рис. 5. Відносна щільність зразка PcBN, синтезованого за різних температур.

Механічні властивості

На рис. 6 показано механічні властивості спеченого тіла за різних температур спікання. Видно, що за низької (1100–1200 °C) температури реакція між зв'язуючою речовиною та сBN є недостатньою, і частинки лише знаходяться поряд, а структура між ними є рихлою з проміжками через надмірну різницю розмірів частинок, тому щільність спеченого тіла в області низьких температур не є високою. Твердість тісно пов'язана зі щільністю і фазовим складом матеріалу. Утворень TiB_2 і $Ti(C,N)$ в спеченому тілі в зоні низьких температур дуже мало. Навпаки, в системі є велика кількість Al_3Ti . Оскільки його мікротвердість значно нижча, ніж у інших армуючих фаз, загальна твердість спеченого тіла в зоні низьких температур не висока. Крім того, як прямий результат неповної реакції, міцність зв'язку між частинками невисока, а здатність матеріалу протистояти зовнішнім силам слабка, тому міцність на вигин і швидкість зношування матеріалу за низької (1100–1200 °C) температури не є високими.

За проміжної (1300–1400 °C) температури розмір частинок зв'язуючої речовини не змінюється, але ступінь поверхневого плавлення частинок збільшується водночас зі збільшенням щільності спеченого тіла. З підвищенням температури хімічна реакція повністю здійснюється, і сполучний агент утворює ковалентні зв'язки з поверхнею частинок сBN, тому енергія зв'язку ковалентних зв'язків більша, що вимагає більшої енергії для руйнування зв'язків. Відомо, що сильний хімічний зв'язок може певною мірою підвищити міцність матеріалів, тому максимальна (1217 МПа) міцність на вигин досягається за температури 1400 °C (див. рис. 6, а). Зі збільшенням температури зв'язуюча речовина зв'язує частинки в єдине ціле. Між частинками існує не тільки механічне зчеплення, а й сильний хімічний зв'язок. Підвищення температури забезпечує сильний рух хімічних елементів і масообмін,

що сприяє підвищенню однорідності матеріалу та його високій в'язкості руйнування. Температура підвищується, мезофазна реакція завершується і фаза спеченого тіла поступово стабілізується. На рис. 6, б видно, що за температури 1400 °С в системі стабільно існують cBN, Ti(C,N), TiB₂, AlN і сліди Al₂O₃, а твердість досягає максимального значення – 39,74 ГПа. Під час процесу зношування спеченого тіла сполучний агент тісно взаємодіє з cBN, а механічне зчеплення та хімічний зв'язок працюють разом, тому коефіцієнт зношування збільшиться.

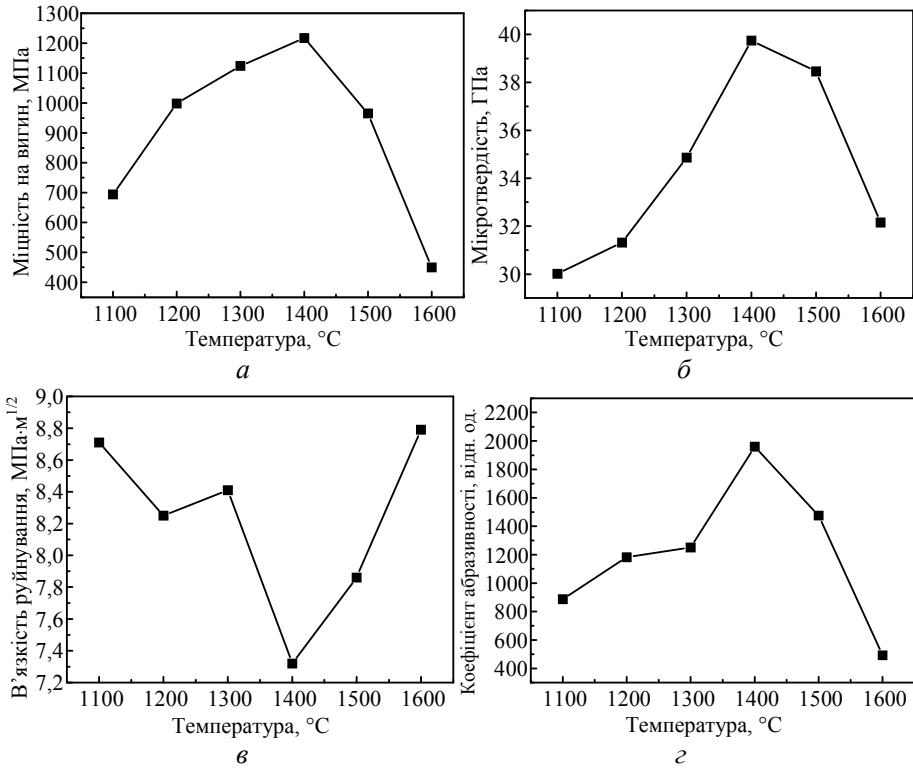


Рис. 6. Механічні властивості зразка PcBN, синтезованого за різних температур: міцність на вигин (а), мікротвердість (б), в'язкість руйнування (в), абразивність (г).

Зі скану злому спеченого тіла за температури 1600 °С (див. рис. 4, є) можна зробити висновок, що за високої температури зерна зв'язки ростуть аномально і розташовані нерегулярно. На рис. 6, в показано, що в'язкість руйнування досягає максимуму 8,78 МПа·м^{1/2} за температури ~ 1600 °С. Укрупнення кристалічних зерен зменшує кількість границь зерен на одиницю площі та знижує здатність матеріалу чинити опір зовнішнім силам. Під дією однакової зовнішньої сили макроскопічна твердість мала, а міцність на вигин невисока. Щільність керамічного спеченого тіла значною мірою впливає на внутрішній зв'язок частинок і спікання мікроструктури. За високої (1600 °С) температури щільність незадовільна, зв'язок між сполучним агентом і cBN не міцний, сполучний агент легко відшаровується під час стирання, а стійкість до стирання дуже низька (див. рис. 6, г). З цієї причини коефіцієнт абразивності в зоні високих температур знаходиться між коефіцієнтами абразивності за низьких і середніх температур.

ВИСНОВКИ

Використання нестехіометричного порошку $TiC_{0.5}$, як основної фази зв'язуючої речовини покращує активність спікання зв'язуючої речовини та ефективно знижує температуру спікання спеченого тіла PсBN.

В результаті спікання отримано композит, що складається із керамічної фази і сBN, з високою температурою плавлення, завдяки чому спечене тіло PсBN має чудові властивості, такі як високі твердість і міцність та відмінні в'язкість руйнування і зносостійкість.

Це надає нові ідеї та дослідницьку основу для вивчення нових композитних матеріалів PсBN.

ПОДЯКИ

Це дослідження було підтримано Національним фондом природничих наук Китаю (номер 52062010).

ДЕКЛАРАЦІЯ ПРО КОНКУРУЮЧИЙ ІНТЕРЕС

Автори заявляють, що у них немає відомих конкуруючих фінансових інтересів або особистих стосунків, які могли б вплинути на роботу, про яку йдеться в цій статті.

Xixi Hu¹, Ailing Sun¹, Yang Liu¹, Shenglin Zhong¹, Peicheng Mo^{1,2},
Yi Wu¹

¹College of Materials Science and Engineering,
Guilin University of Technology, Guilin, P.R. China

²Guangxi Key Laboratory of Superhard Material,
China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd.,
Guilin, Guangxi, P.R. China

Synthesis of $TiC_{0.5}$ -Al and effect of sintering temperature
on mechanical properties of PсBN composites

Polycrystalline cubic boron nitride (PсBN) with excellent mechanical properties was sintered by using high activity $TiC_{0.5}$ and metal aluminum as binder at high temperature and pressure. The effects of sintering temperature on phase composition, microstructure, relative density and mechanical properties of PсBN composites were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy spectrum analysis. The results show that, under the conditions of low reaction temperature of 1400 °C and holding time of 10 min, excellent composite properties of PсBN sintered material were obtained. The reinforced phases such as Ti(C, N), TiB_2 and AlN were stably presented in the sintered body. To be specific, the microhardness, flexural strength and fracture toughness of the sintered body first increased and then decreased with the increasing sintering temperature, as well as possessing a high fracture toughness, which were 39.74 GPa, 1217 MPa and 8.78 MPa·m^{1/2}, respectively.

Keywords: non-stoichiometric ratio, $TiC_{0.5}$, PсBN, high temperature and pressure sintering.

1. Wentorf R.H. Cubic form of boron nitride. *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 26. P. 956–956.
2. Grigor'ev O.N. Investigation of the plasticity and strength properties of superhard materials by microindentation methods. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1982. Vol. 21. P. 65–73.
3. Shao F., Wang Y.T., Zou L.J. Wu Y.Y., He C. Diffusion and oxidation wear of superhard cutting tool based on thermodynamics enthalpy. *Adv. Mat. Res.* 2014. Vol. 941–944. P. 2389–2392.
4. Slack G.A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *J. Phys. Chem. Solids.* 1973. Vol. 34. P. 321–335.

5. Haines J., Leger J.M., Bocquillon G. Synthesis and design of superhard. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2001. Vol. 31. P. 1–23.
6. 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 - Si_3N_4 additive for hard machining applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 86. art. 105100.
7. Meunier F., Delporte F., Heinrich B., Bouchy C., Crouzet C., Pham-Huu C., Panissod P., Lerou J.J., Mills P., Ledoux M.J. Synthesis and characterization of high specific surface area vanadium carbide. Application to catalytic oxidation. *J. Catal.* 1997. Vol. 169. P. 33–44.
8. Bezhenar M.P., Bozhko S.A., Garbuz T.O., Bilyavyna N.M., Markiv V.Ya. Titanium/aluminum diborides in composites produced in the cBN–TiC–Al system by reaction sintering under high pressure. *J. Superhard Mater.* 2008. Vol. 30. P. 317–325.
9. Grimes C.A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO_2 nanotubes. *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 17. P. 1451–1457.
10. de Moura J.A., Chowdhury T.I., Leal J.C., Piomonte M.E.P., Kopczynski M.C., Quarles J.P., Mendes F.A.S. Virtual functional mobility test: A potential novel tool for assessing mobility of individuals with Parkinson's disease in a multitask condition. *J. Clin. Neurosci.* 2021. Vol. 93. P. 17–22.
11. Andersson D.A., Korzhavyi P.A., Johansson B. First-principles based calculation of binary and multicomponent phase diagrams for titanium carbonitride. *Calphad.* 2008. Vol. 32. P. 543–565.
12. Guemaz M., Mosser A., Parlebas J.C. Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides. *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena.* 2000. Vol. 107. P. 91–101.
13. Gautam G.S., Kumar K.H. Elastic, thermochemical and thermophysical properties of rock salt-type transition metal carbides and nitrides: A first principles study. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 587. P. 380–386.
14. Yu W.L., Wang J.L., Wu Y., Zou Z., Yu Q., Mo P. *In situ* synthesis of polycrystalline cubic boron nitride with high mechanical properties using rod-shaped TiB_2 crystals as the binder. *Adv. Appl. Ceram.* 2017. Vol. 116. P. 419–427.
15. Slipchenko K.V., Petrusha I.A., Stratiichuk D.A., Turevych V.Z. The influence of VC–Al additive on wear resistance of cBN-based composites. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40. P. 226–227.
16. Dawson T.G., Kurfess T.R. Modeling the progression of flank wear on uncoated and ceramic-coated polycrystalline cubic boron nitride tools in hard turning. *J. Manuf. Sci. Eng.* 2006. Vol. 128. P. 104–109.
17. Mo P.C., Wu Y., Yu W.L., Wang J.L., Zou Z.G., Zhong S., Wang P. *In situ* synthesis of PcBN composites by cBN–Ti–Al–Si and their mechanical property. *Mater. Rep.* 2018. Vol. 32. P. 2355–2359.
18. Yu W.L., Wu Y., Wu X.Z., Mo P.C., Yu Q.F. Effect of sintering temperature on in situ synthesis of polycrystalline cubic boron nitride in cBN–Al–Ti system. *J. Mater. Eng.* 2018. Vol. 46. P. 90–95.
19. Chen C., Mo P.C., Wang P., Wu Y., Zhong S.L., Li Z.K. Effect of titanium content on microstructure and mechanical properties of PcBN synthesized in cBN– Si_3N_4 –Ti system. *Mater. Sci. Eng. Technol.* 2020. Vol. 51. P. 391–399.
20. Hyman M.E., McCullough C., Levi C.G., Mehrabian R. Evolution of boride morphologies in TiAl–B alloys. *Metall. Trans. A.* 1991. Vol. 22. P. 1647–1662.
21. Matsubara T., Shibutani T., Uenishi K., Kobayashi K.F. Fabrication of TiB_2 reinforced Al_3Ti composite layer on Ti substrate by reactive-pulsed electric current sintering. *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. Vol. 329. P. 84–91.
22. Li L.X., Ma A.H., Zheng J.Y., Liu Y., Zuo G.H., Liu W.Q., Li J.G., Jia X. AlN ceramics prepared by high-pressure sintering with La_2O_3 as a sintering aid. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 463. P. 412–416.
23. Murthy T., Basu B., Balasubramaniam R., Suri A.K., Subramanian C., Fotedar R.K. Processing and properties of TiB_2 with MoSi_2 sinter-additive: A first report. *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 89. P. 131–138.

Надійшла до редакції 23.09.22

Після доопрацювання 01.11.22

Прийнята до опублікування 03.11.22