

О. И. Запорожец, канд. физ.-мат. наук¹; **И. А. Петруша**, **С. Н. Дуб**, доктора технических наук²; **В. А. Михайловский**, канд. физ.-мат. наук¹; **Н. А. Дордиенко**, **А. А. Галкина**, инженеры¹; **В. Н. Бушля**³, **А. С. Осипов**², **Ю. А. Мельнийчук**², **Т. И. Смирнова**², кандидаты технических наук

¹Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
б-р Академика Вернадского, 36, 02000, г. Киев, e-mail: zapus.ua@gmail.com

²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская 2, 04074, г. Киев, e-mail: dialab@ism.kiev.ua

³Людский университет, ул. Уле Рёмерса 1, 22100, Люнд, Швеция,
e-mail: volodymyr.bushlya@iproduct.lth.se

УПРУГИЕ СВОЙСТВА И ПЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ И РЕЖУЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Работа направлена на изучение и обобщенный анализ результатов исследований упругих свойств и характеристик пластичности ряда коммерчески доступных режущих композитов и поликристаллов кубического нитрида бора (сBN), полученных различными способами в условиях высоких давлений и температур. В общей сложности изучено 15 различных материалов на основе сBN, отличающихся составом и особенностями структурного состояния. Характеризация исследуемых образцов базировалась на использовании методов ультразвукового импульсного тестирования при определении модулей сдвига (G), Юнга (E), объемной упругости (B) и коэффициента Пуассона (η). Значения η и твердости по Виккерсу (H_V) для всех изученных материалов использованы для оценки характеристик пластичности (δ_n) в рамках концепции, предложенной Ю. В. Мильманом с соавторами. Установлено, что массив полученных данных по взаимосвязи η с параметром G/B отвечает теоретической закономерности для случая пространственно однородных изотропных твердых тел. В координатах δ_n от $(1-\eta-2\eta^2) \cdot H_V/E$ результаты демонстрируют линейную зависимость, в которой поликристаллы сBN расположены в области сравнительно низкой пластичности, а область повышенной пластичности характерна для композиционных материалов на основе сBN. Применительно к сBN оценки δ_n выполнены впервые и могут представлять определенный практический интерес, в частности для специалистов в сфере разработки, исследования и применения инструментальных материалов на основе кубического нитрида бора.

Ключевые слова: кубический нитрид бора, поликристаллы, композиты, упругие свойства, пластичность.

Введение

Кубический нитрид бора (сBN) – сверхтвердое алмазоподобное соединение с полярной ковалентной связью между атомами, организованными в кристаллическую структуру по типу цинковой обманки (сфалерита). Межатомное взаимодействие носит преимущественно ковалентный характер. Доля ионной составляющей по Полингу составляет 22 %, а эффективный заряд на атомах по Сцигетти, исходя из оптических измерений резонансных свойств в области остаточных лучей, равен 1,14 заряда электрона [1]. Как и в случае с алмазом, сBN является стабильной фазой высокого давления. При нормальном давлении метастабильное состояние проявляет значительную устойчивость вплоть до температур полиморфного превращения в стабильную графитоподобную модификацию BN при температурах около 1300 °С, что предопределяет возможность практического использования этого важнейшего алмазоподобного соединения и сверхтвердых материалов (СТМ) на его основе.

Практическое материаловедение при безусловных достижениях в области синтеза cBN до сих пор не демонстрирует заметных успехов в области технологий выращивания крупных совершенных монокристаллов cBN. Вместе с тем, промышленные технологии, использующие методы спонтанной массовой кристаллизации кубического BN, значительно развиты. Миллионы карат микро- и шлифпорошков cBN, синтезируемых в настоящее время ведущими мировыми производителями, предназначены для изготовления абразивного инструмента, но наиболее активно используются при получении сверхтвердых режущих материалов, в частности в новейших разработках высокоэффективных инструментальных композитов на основе cBN для металлообработки [2].

Режущие композиционные материалы на основе cBN (К-cBN) традиционно получают спеканием порошков со специальными добавками при высоком давлении (p) (метод СВД) [2–4]. Поликристаллы cBN (П-cBN) получают также по технологии СВД, но без использования активирующих спекание добавок и обычно при повышенных температурах (T). Кроме этого, получение П-cBN возможно методами твердофазного превращения (ТФП) и прямого конверсионного спекания (ПКС) графитоподобного нитрида бора (gr -BN), применяемого соответственно в виде плотных пластин и порошка [5]. Технологические перспективы получаемых компактных материалов определяются совокупностью их физико-химических и механических свойств, важнейшими из которых являются упругие характеристики. Очевидно, свойства П-cBN и К-cBN должны заметно отличаться, в связи с различием способов и условий их получения, определяющих состав и достигаемую плотность материалов, дисперсность зеренной структуры, совершенство внутренних границ (межзеренных и межфазных), субструктуру зерен и наличие примесей. В настоящей работе исследованы упругие свойства поликристаллов и разнообразных композиционных режущих материалов на основе cBN различного происхождения с использованием методов ультразвукового (УЗ) импульсного тестирования. В компилированном виде представлены результаты определения значений модулей сдвига (G), Юнга (E), всестороннего сжатия (B) и коэффициента Пуассона (η) для всех изученных материалов.

Следующим, не менее важным параметром механического поведения, рассмотренным в работе, является характеристика пластичности материалов. Пластичность обсуждается с точки зрения соотношения упругих модулей, поскольку в качестве критерия хрупко-пластичного перехода часто используют модель [6, 7], в рамках которой материал относят к хрупкому, если отношение $G/B > 0,59$ (критерий Pugh). Малые значения параметра G/B означают лучшую пластичность. Кроме этого, недавно обнаружено, что твердость сверхтвердых материалов хорошо коррелирует с величиной G/B [8]. В частности показано, что твердость по Виккерсу $H_V = 2(k^2 \cdot G)^{0,585} - 3$, где $k = G/B$ (параметр Pugh).

В рамках представлений Ю. В. Мильмана с соавторами [9] количественную оценку склонности материала к пластической деформации связывают с безразмерным параметром, определяемым долей пластической деформации в общей упругопластической. В случае, когда измерена твердость и известны параметры упругости материала, его характеристику пластичности (δ_H) можно оценить, исходя из предложенного авторами соотношения

$$\delta_H = 1 - 14,3(1 - \eta - 2\eta^2) \cdot H_V / E. \quad (1)$$

Указанный подход позволяет определять и сравнивать между собой пластичность различных материалов, хрупких при испытании на растяжение (ОЦК металлы ниже температуры хладноломкости, керамика, аморфные металлические сплавы, наноматериалы, квазикристаллы, фуллериты и различные композиты). В данной работе впервые оценку δ_H осуществили применительно к СТМ на основе cBN (П-cBN и К-cBN).

Следует отметить, что ультразвуковое тестирование является методом неразрушающего контроля, охватывающего протяженные области в структуре исследуемого образца, и, по сути, характеризует объемные свойства материала. Напротив, индентирование неизбежно приводит к нарушениям структуры в локальных зонах сосредоточенного нагружения вследствие упругопластической деформации материала в тонких приповерхностных слоях образца. Таким образом, исследование упругих и пластических характеристик СТМ в рамках единого подхода представляется важным не только для понимания зависимостей свойств материалов от их структуры и состава, но и с точки зрения прогнозных оценок при разработках новых материалов.

Изученные материалы и методы их исследования

Изученные материалы. В работе исследованы 15 различных материалов cBN, полученных по известным технологиям с применением высоких давлений и температур ($p = 5\text{--}9$ ГПа; $T = 1800\text{--}2500$ °С). Монофазные структуры характерны для 5 поликристаллов – П-cBN(1–5), где в скобках приведена нумерация образцов в соответствии с табл. 1. Оставшиеся 10 образцов относятся к гетерофазным режущим композитам К-cBN(6–15) с различным содержанием cBN, среди которых 8 являются коммерчески доступными инструментальными материалами на основе cBN, выпускаемыми зарубежными компаниями Seco Tools AB, CeramTec GmbH и Kyocera Precision Tools, Inc.

Таблица 1. Перечень исследованных материалов и значения основных измеряемых характеристик (№ – номер образца)

№	Обозначение и краткие сведения о материале	Плотность, г/см ³	Твердость H_V , ГПа ($F = 4,9$ Н)	Скорость распространения УЗ колебаний, м/с	
				Продольная (v_l)	Поперечная (v_t)
Материалы ИСМ НАН Украины: поликристаллы (П-cBN) и режущие композиты (К-cBN)					
1	П-cBN (0,1–0,4 мкм), ТФП	3,476	66,1 ± 2,9	17037	10584
2	П-cBN (1–4 мкм), ТФП	3,473	51,3 ± 3,2	16091	10490
3	П-cBN (~20 мкм), ТФП	3,492	44,8 ± 3,8	15549	9917,9
4	П-cBN (метод ПКС)	3,462	41 ± 2,4	14232,8	9140,3
5	П-cBN (метод СВД)	3,395	32,8 ± 8,0	13083,7	8770,0
6	К-cBN (BSN®, группа ВН)	3,405	29,5 ± 1,7	14179,0	9372,2
7	К-cBN (BSN®, группа ВН)	3,469	35,3 ± 2,3	16373,1	10273,1
Материалы Seco Tools AB: режущие композиты на основе cBN марок CBN™					
8	CBN 100 (группа BL)	4,120	29,4 ± 0,4	12087,6	7750,0
9	CBN 300 (группа ВН)	3,387	32,3 ± 5,9	13995,0	9232,2
10	CBN 350 (группа ВН)	3,397	31,2 ± 3,4	13933,3	9232,0
11	CBN 500 (группа ВН)	3,536	32,5 ± 1,4	14097,5	9208,4
Материалы CeramTec GmbH: режущие композиты на основе cBN марок WBN™					
12	WBN 100 (группа ВН)	3,378	29,6 ± 0,8	14853,9	9554,2
13	WBN 101 (группа ВН)	3,611	30,7 ± 3,1	14403,7	9560,1
14	WBN 565 (группа BL)	3,875	27,3 ± 0,6	13238,2	8364,7
Материал Kyocera Precision Tools, Inc.: режущий композит на основе cBN марки KBN™					
15	KBN900 (группа ВН)	3,371	29,9 ± 1,0	13953,5	9162,5

Образцы К-сBN(8 и 14), соответственно CBN™ 100 и WBN™ 565, известны как режущие композиты группы *BL*, которые в соответствии с *ISO 513: 2004 (E)* должны содержать 45–65 об. % сBN в виде однородно распределенных микрочастиц в керамической матрице. Обычно матрица сформирована на основе тугоплавких соединений титана (TiB_2 , TiC, $Ti(C,N)$ или TiN [2]), что обусловлено как их жаропрочностью, так и стойкостью к трибохимическим взаимодействиям в контактной зоне инструмент-деталь. Как правило, порошки матричного компонента используют в значительно более дисперсном состоянии, в сравнении с порошками кубического BN, чтобы в максимальной степени реализовать эффект «защитного обволакивания» частиц сBN в композите.

Образцы К-сBN(9–13 и 15) относятся к композитам группы *BH* с повышенным содержанием микрочастиц сBN (70–95 об. %), наполняющих металлическую матрицу, как правило на основе кобальта и никеля [2]. Широко распространен также синтетический связывающий компонент, состоящий из боридов и нитрида алюминия, образующихся в процессе реакционного спекания микропорошка сBN в присутствии расплава Al, как, например, в случае KBN 900 – К-сBN(15) группы *BH* (табл. 1). К инструментальным материалам группы *BH* относят также и К-сBN(6 и 7) – композиты системы сBN– Si_3N_4 (Борсинит, BSN®) с содержанием сBN 97,6 об. % [4]. Технология СВД композитов К-сBN(6–15) предполагает во всех случаях использование гомогенизированных смесей, содержащих микропорошки сBN с различными функциональными добавками.

В основе способов получения монофазных продуктов (П-сBN) лежат методы СВД с некоторыми особенностями. П-сBN(5) спекали без применения каких-либо активирующих добавок, аналогично как об этом сообщалось в [10]. В нашей работе использовали исходный микропорошок сBN с размером частиц 12–15 мкм марки Grade 9 PCABNCRUSH компании Element Six. Структуре поликристаллов подобного рода свойственны значительные микроискажения и морфологическое несовершенство межзеренных границ, образованных на основе межчастичных контактов, хотя некоторая доля локальных объемов материала с высокой степенью пластической деформации может быть охвачена процессами первичной рекристаллизации [11]. В спеченных поликристаллах также могут наблюдаться включения «сжатого» низко модульного *gr*-BN, сосредоточенного в областях щелевидных микропор.

Образец П-сBN(4) получен методом ПКС, осуществляемого в условиях высоких давлений и температур, при использовании высококристаллического порошка на основе гексагональной графитоподобной модификаций нитрида бора (*h*BN) [5]. На стадии завершения фазового превращения *h*BN→сBN формируется также поликристалл сBN с довольно высоким уровнем микроискажений структуры, фиксируемых методом рентгеновского дифракционного анализа. Кроме того, для П-сBN(4) характерно наличие микропримесей, унаследованных от исходного высокодисперсного продукта *h*BN.

Образцы П-сBN(1–3) являются высокочистыми монофазными материалами, обладающими истинно поликристаллической структурой с совершенными межзеренными границами рекристаллизационного происхождения. Поликристаллы получены в рамках единой технологии по методу прямого ТФП, реализуемого в массивном пиролитическом материале *gr*-BN. Известно [5], что на этапе завершеного превращения неустойчивая квазиаморфная структура сBN трансформируется в более стабильную субмикроструктурную. Далее, при более высоких температурах *p,T*-воздействия, образуется мелко- и грубозернистая структуры вследствие интенсификации процессов собирательной рекристаллизации. Для исследуемых П-сBN(1–3) характерно структурное состояние с размерами зерен соответственно 0,1–0,4; 1–4 и ~ 20 мкм (табл. 1).

Методы исследования. Образцы имели форму круглых пластин толщиной от 1,2 до

4,76 мм и диаметром от 6,35 до 12,7 мм, масса которых составляла 0,5–2 г. Измерение массы осуществляли с помощью весов модели ВЛР-20 с допускаемой погрешностью взвешивания $\pm 0,025$ мг. При определении плотности образцов ρ использовали дифференциальный метод гидростатического взвешивания с применением кварцевого эталона [12], что позволяло минимизировать возможные систематические ошибки.

Подготовка образцов для измерений твердости включала полирование одной из шлифованных плоских поверхностей исходных пластин с использованием специальных алмазных паст. Индентор с пирамидой Виккерса внедряли в материал со стороны полированной поверхности при нагрузке 4,9 Н, осуществляя на каждом образце по 3–4 индентирования в центральной зоне круглой пластины (вблизи выхода оси образца). Измерение размеров полученных отпечатков и расчет H_V выполняли по общепринятой методике, используя соотношение $H_V = 0,4636 \cdot F / a^2$, где F – нагрузка на индентор, $2a$ – длина диагонали отпечатка. Результаты измерений подвергались статистической обработке.

УЗ измерения проводились на частотах 10–30 МГц при комнатной температуре с помощью автоматизированной импульсной установки [13, 14]. Для возбуждения и приема продольных и поперечных УЗ волн использовались пьезодатчики из соответственно ориентированных пластин монокристаллического ниобата лития. Скорость УЗ измерялась в осевом направлении по временному интервалу между прохождениями через нулевое значение идентичных периодов выбранной пары эхо-радиоимпульсов с одновременным измерением толщины образца на его прозвучиваемом участке. При измерениях поперечной скорости УЗ для каждого из образцов исследовались угловые зависимости $v_t(\varphi)$ путем вращения вектора поляризации на угол $\varphi = 0\text{--}360^\circ$ и определялись ее минимальное и максимальное значения. Такие измерения позволяли выявлять пространственную упругую неоднородность образцов и их возможную текстурованность. Однако, указанные эффекты для исследованных образцов не превышали 0,5–1 %. Как и в случае с индентированием, ультразвуковые измерения осуществляли преимущественно в центральной зоне круглой пластины материала. Инструментальная погрешность измерений абсолютных значений скорости УЗ на базе 1 мкс оценивалась значением ~ 10 м/с. Значения параметров упругости рассчитывали в предположении изотропии и однородности упругих свойств материалов. Характеристику пластичности (δ_H) оценивали по соотношению (1).

Основные характеристики и анализ погрешностей измерений

В табл. 1, кроме перечня исследованных материалов, приведены также значения основных измеряемых характеристик.

Таблица 2. Основные и производные характеристики с погрешностями их определения на примере образца № 2 (см. табл. 1)

№ п/п	Методы измерения (основные характеристики) и определяющие соотношения (производные величины)	Значение величины (x), абсолютная (Δx) и относительная (α) погрешности определения (образец № 2 – П-сBN)*		
		x	$\Delta x (\pm)$	$\alpha = \Delta x / x, \%$
1	2	3	4	5
1	ρ – гидростатическое взвешивание	3,473 г/см ³	0,0097 г/см ³	0,28
2	v_l – импульсное УЗ тестирование	16091 м/с	~ 10 м/с	0,06
3	v_t – импульсное УЗ тестирование	10490 м/с	~ 10 м/с	0,01
4	$a = v_l / v_t$	1,534	0,0024	0,16
5	$A = (3a^2 - 4) / (a^2 - 1)$	2,261	0,0041	0,18

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5
6	$G = \rho \cdot v_t^2$	382,2 ГПа	1,1 ГПа	0,28
7	$E = G \cdot A$	864,1 ГПа	2,4 ГПа	0,28
8	$B = G \cdot A / 3(3-A)$	389,6 ГПа	3,9 ГПа	1,01
9	$\eta = E / 2G - 1 = (a^2 - 2) / 2(a^2 - 1)$	0,130	0,006	4,86
10	H_V – индентирование (усилие 4,9 Н)	51,3 ГПа	3,2 ГПа	6,24
11	$\delta_H = 1 - 14,3(1 - \eta - 2\eta^2) \cdot H_V / E$	0,29	0,05	17,3

* значения погрешностей типичны для всех изученных образцов

Указанная абсолютная погрешность H_V является среднеквадратичным отклонением. Расчет значений производных величин выполняли по известным формулам (табл. 2). Поскольку инструментальные погрешности измерений основных характеристик известны, абсолютную погрешность производных величин находили как полный дифференциал соответствующих функций нескольких переменных. В качестве конкретного примера в табл. 2 приведены данные для одного из поликристаллов cBN (образец № 2 в табл. 1).

Абсолютные погрешности определения значений упругих модулей G , E , B , коэффициента Пуассона η и характеристики пластичности δ_H установлены для каждого из изученных 15 образцов и индивидуальны для каждого из них. Усредненные данные (арифметические средние значения) по всей совокупности из 15 образцов в целом характеризуют точность, с которой установлены конечные результаты, в частности для относительной погрешности $\alpha(x) = \Delta x / x$: $\bar{\alpha}_{15}(G) = 0,28 \%$; $\bar{\alpha}_{15}(E) = 0,28 \%$; $\bar{\alpha}_{15}(B) = 1,09 \%$; $\bar{\alpha}_{15}(\eta) = 4,79 \%$; $\bar{\alpha}_{15}(\delta_H) = 15,6 \%$.

Полученные результаты и их обсуждение

Результаты расчетов производных величин (параметров упругости и пластичности) приведены в табл. 3, в которой перечень материалов и нумерация образцов находятся в полном соответствии с табл. 1.

Таблица 3. Упругие свойства и пластичность поликристаллов и композиционных режущих материалов на основе cBN

№	Материал (см. табл. 1)	Модуль Юнга E , ГПа	Модуль сдвига G , ГПа	Модуль объемной упругости B , ГПа	Коэффициент Пуассона η	Характеристика пластичности δ_H
1	2	3	4	5	6	7
1	П-сBN (~250 нм)*	923,3	389,3	489,8	0,186	0,238
2	П-сBN (~2,5 мкм)	864,1	382,2	389,6	0,130	0,290
3	П-сBN (~20 мкм)	794,9	343,5	386,3	0,157	0,360
4	П-сBN, ПКС	664,7	289,2	315,7	0,149	0,289
5	П-сBN, СВД	570,3	261,1	233,0	0,092	0,267
6	К-сBN, BSN® **	665,2	299,1	285,9	0,112	0,453

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7
7	K-cBN, BSN® **	860,6	366,1	441,8	0,175	0,552
8	CBN 100	569,6	247,5	272,0	0,151	0,407
9	CBN 300	643,6	288,7	278,5	0,115	0,384
10	CBN 350	642,0	289,5	273,4	0,109	0,397
11	CBN 500	676,4	299,8	303,0	0,128	0,423
12	WBN 100	707,5	308,4	334,2	0,147	0,516
13	WBN 101	730,2	330,0	309,1	0,106	0,476
14	WBN 565	633,2	271,1	317,6	0,168	0,522
15	KBN900	635	283	279	0,121	0,428

* В скобках указан средний размер зерен в поликристаллической структуре cBN

** Образцы отличаются плотностью (см. табл. 1)

Предполагая пространственную однородность и изотропность структур исследуемых материалов, сравнительный анализ приведенных данных можно выполнить в рамках общих положений теории упругости, одним из выражений которой является зависимость коэффициента Пуассона от параметра Pugh G/B , полученная из известных соотношений для изотропного твердого тела

$$\eta = (3 - 2G/B) / (6 + 2G/B). \quad (2)$$

Вначале целесообразно сопоставить свойства П-сBN и К-сBN в общем контексте с другими материалами различной физико-химической природы, в связи с чем ниже приведены недавние обобщенные результаты по имеющимся литературным данным, собранным X. Wang с соавторами [7] (рис. 1, а).

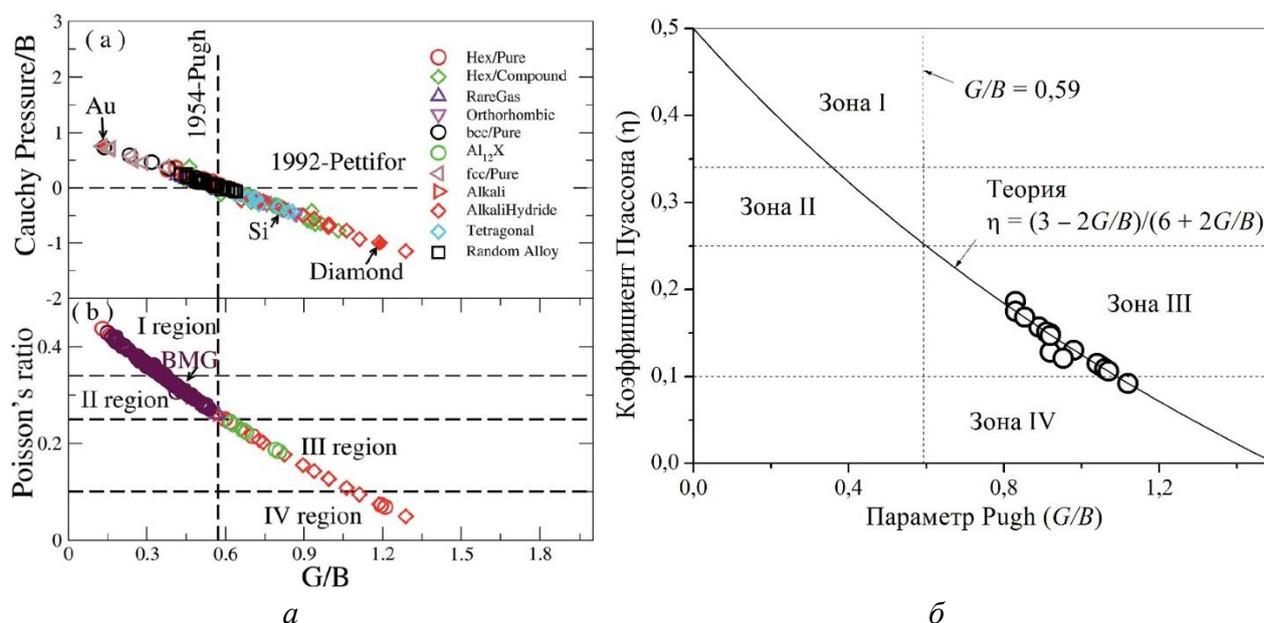


Рис. 1. Зависимости упругих характеристик от параметра Pugh (G/B): а – давление Коши $(C_{12} - C_{44})/B$ и η как функции от G/B для гексагональных, кубических, тетрагональных и орторомбических структур, а также металлического стекла [7]; б – коэффициенты Пуассона для П-сBN и К-сBN на фоне теоретической зависимости η от G/B

Авторы [7] проанализировали более семисот наборов данных по упругим свойствам металлов, интерметаллидов, сплавов и твердых растворов с различной симметрией кристаллических решеток. Рассмотрены также аморфные структуры, ковалентные соединения, включая кремний и алмаз. По ссылке [7] в открытом доступе имеется электронный дополнительный ресурс (ESI for The Royal Society of Chemistry Advances. (2016)), содержащий полный перечень всех материалов с их свойствами. Анализ представленных зависимостей показывает, что область выше нулевой линии давления Коши (слева) характерна для металлов (рис. 1 а). Типично ковалентные материалы (Si, алмаз) локализованы в отрицательной нижней правой области, а типично ионные материалы (щелочные галоиды) расположены в переходной зоне.

При описании зависимости коэффициента Пуассона от параметра G/B полагают, что значения $\eta = 0,1$ и $0,25$ характерны соответственно для соединений с ковалентной и ионной химической связью, а материалы с $\eta > 0,34$ переходят в область высокой пластичности. Условно всю зависимость η от G/B делят на 4 зоны по типам межатомной связи (рис. 1 а и б): I – металлическая (область пластичности); II – ионно-металлическая; III – ионно-ковалентная; IV – ковалентная (хрупкая область). Таким образом, параметр G/B можно рассматривать в качестве индикатора типа химической связи, в том числе использовать для описания хрупко-пластического перехода в материалах различной физико-химической природы.

Набор многочисленных данных в координатах η от G/B образует квазилинейную зависимость (рис. 1 а). Наиболее точной аппроксимацией этого массива точек, как показали наши расчеты, является полином $y = 0,49913 - 0,491 \cdot x + 0,14127 \cdot x^2 - 0,02389 \cdot x^3$, который практически сливается с теоретической кривой (2). X. Wang с соавторами отмечают, что кроме известных расчетных значений упругих констант, использовались экспериментальные результаты, компилированные из данных для монокристаллов. Поэтому линейная зависимость $(C_{12} - C_{44})/B$ от G/B может не работать для мультифазных материалов, в особенности с различными кристаллическими структурами, как это имеет место в случае композиционных материалов. Таким образом, возможны отклонения и от зависимости (2).

Вместе с тем, как видно из рис. 1, б и рис. 2, а (в увеличенном масштабе) коэффициенты Пуассона, рассчитанные для П-сBN и К-сBN, в целом хорошо соответствуют теоретической зависимости, за исключением образцов 1, 11 и 15.

Наблюдаемые отклонения для этих образцов могут быть связаны с неоднородностью материала, его неучтенной анизотропией, гетерофазностью или неверным усреднением при измерениях или расчетах изотропных упругих параметров.

Как ожидалось, изученные материалы попадают в зону III соединений с ионно-ковалентной связью, примыкая к зоне ковалентности. Хотя по величине коэффициента Пуассона образцы П-сBN и К-сBN располагаются в довольно широком интервале значений, точка хрупко-пластического перехода при $G/B = 0,59$ не достигается, что в целом означает хрупкость как поликристаллов сBN, так и режущих композиционных материалов на его основе. Вместе с тем, характеристика пластичности может быть конкретизирована для каждого из исследованных материалов в рамках подхода Ю. В. Мильмана с соавторами (1) [9], поскольку известны и значения твердости, и коэффициенты Пуассона соответствующих образцов (табл. 1 и табл. 2).

Зависимость δ_H от параметра $(1-\eta-2\eta^2) \cdot H_V / E$ оказалась линейной (рис. 2 б) для всего массива образцов, причем она распадается на две области. Первая область образцов с относительно низкой пластичностью объединяет только поликристаллы сBN и во вторую область с повышенными значениями δ_H входят все композиционные материалы на основе сBN.

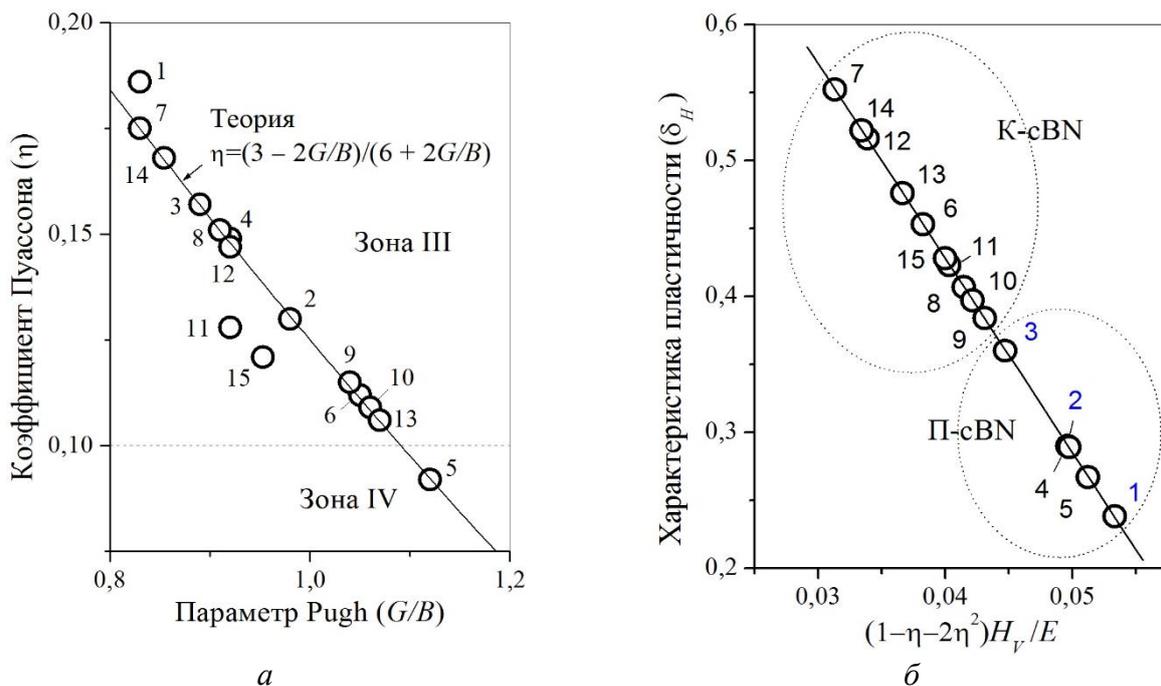


Рис. 2. Графические изображения результатов расчетов для Π -сBN и K -сBN (нумерация образцов в соответствии с табл. 1 и табл. 2): а – зависимость η от G/B на фоне теоретической зависимости (2); б – характеристика пластичности δ_H в рамках подхода Ю. В. Мильмана (1)[9]

Как видно, в случае поликристаллов Π -сBN(1–3), полученных в рамках единой технологии, можно говорить о повышении пластичности δ_H с увеличением размера зерна d в структуре при практически одинаковой (предельной) плотности (табл. 1). Изменение d от 0,1–0,4 до ~ 20 мкм приводит к увеличению δ_H в полтора раза. С другой стороны, это сопровождается одновременным уменьшением твердости Π -сBN(1–3) (рис. 3).

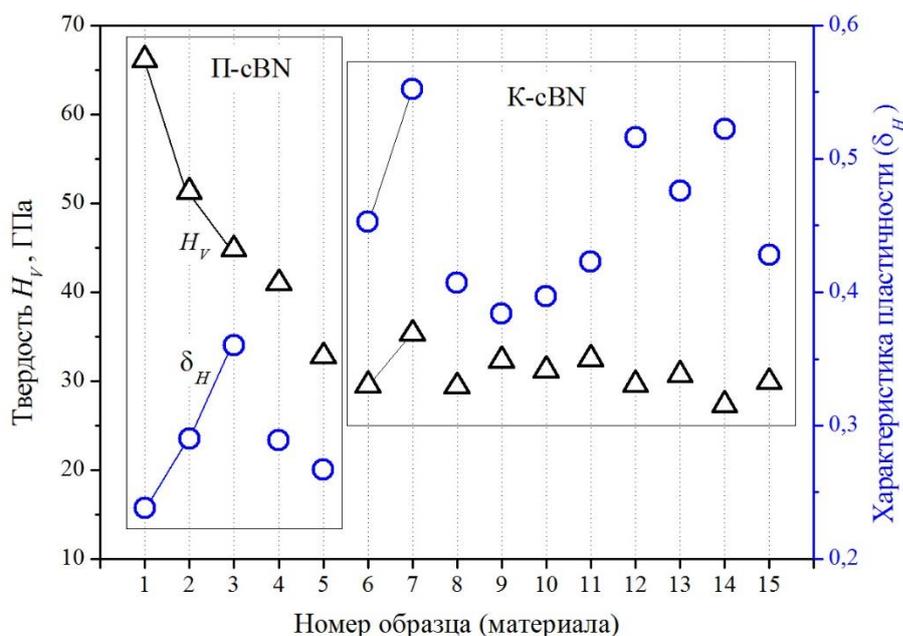


Рис. 3. Компиляция результатов по значениям твердости H_v и пластичности δ_H для всех исследованных материалов (нумерация образцов соответствует табл. 1 и табл. 2)

В случае спекания порошков сBN увеличение твердости П-сBN наблюдается при уменьшении исходного размера спекаемых частиц [10], что очевидно, указывает на общую природу взаимосвязи структура-свойство с образцами типа П-сBN(1–3), дисперсность структуры которых связана с процессами собирательной рекристаллизации [15]. Для диапазона размеров зерен, наблюдаемых в структурах П-сBN(1–3), экспериментальные результаты по H_V находятся в хорошем соответствии с законом Холла-Петча. Аппроксимированное выражение, полученное с использованием усредненных данных по размерам зерен, имеет вид $H_V = 43,0 + 11,7 / d^{1/2}$, где d необходимо подставлять в мкм при значениях твердости в ГПа. Как известно [16], нормальный закон работает до $d \sim 40$ нм, после чего дальнейшее уменьшение размера зерна приводит к резкому падению твердости, что обусловлено сменой физических механизмов деформации (обратный эффект Холла-Петча).

Дополнительно отметим, что уменьшение пластичности можно интерпретировать как увеличение прочности материала, учитывая модель твердости хрупких материалов [17], определяющей механизмы процессов разрушения при контактном нагружении и деформацию в различных зонах контакта.

Для материалов из второй области (К-сBN группы *BL* и *BH*) характерна примерно одинаковая и относительно невысокая твердость $H_V \approx 31$ ГПа, что существенно меньше твердости высокочистых тонкозернистых поликристаллов сBN(1–3). Вместе с тем, композитам свойственны более высокие значения δ_H (по средним значениям в 1,6 раза выше, чем у поликристаллов П-сBN(1–5)). На примере образцов К-сBN(6 и 7) соответственно с $\rho = 3,405$ и $3,469$ г/см³, полученных в пределах единой технологии, видна зависимость свойств от плотности спеченного композита, причем повышение плотности приводит одновременно к увеличению как твердости, так и пластичности δ_H материала. Безусловно, на упругие свойства, твердость и пластичность К-сBN влияют не только дисперсность их структурного состояния, но также совершенство межзеренных и межфазных границ, их прочность, содержание и характер распределения связующих фаз.

Выводы

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что упругие свойства и пластичность поликристаллов и режущих композиционных материалов на основе сBN существенно зависят от их структурного состояния, наличия связующих фаз и их содержания. Коэффициенты Пуассона, рассчитанные для П-сBN и К-сBN, в целом хорошо соответствуют теоретической зависимости для однородных изотропных твердых тел $\eta = (3 - 2G/B) / (6 + 2G/B)$. Оценка характеристик пластичности в рамках концепции Ю. В. Мильмана показала, что поликристаллы характеризуются относительно низкой пластичностью ($\delta_H = 0,24-0,36$). При этом, твердость П-сBN подчиняется закону Холла-Петча $H_V = 43,0 + 11,7 / d^{1/2}$, где d в мкм и H_V в ГПа. Режущим композиционным материалам на основе сBN свойственны более высокие показатели $\delta_H = 0,38-0,55$. Оценки δ_H для СТМ на основе сBN выполнены впервые и могут представлять определенный практический интерес, в частности для специалистов, работающих в сфере разработки, исследования и применения инструментальных материалов на основе кубического нитрида бора.

Очевидно, что при создании высокопрочных износостойких режущих материалов конкретного назначения необходим поиск оптимальных соотношений прочности, пластичности и твердости. При этом необходимо учитывать, что обычно для хрупких материалов повышение пластичности может приводить к снижению прочности материала.

Робота виконана при фінансовому содействию НАН України в рамках науково-дослідницької тематики Інститута сверхтвердых материалов ім. В. Н. Бакуля НАН України в відповідності з науковою роботою №: III-1-17 (тема 0135) «Закономерности формирования структуры и свойств термостабильных износостойких материалов кубического BN при конверсионном спекании и спекании с многокомпонентными однофазными связками»

Робота спрямована на вивчення і узагальнений аналіз результатів досліджень пружних властивостей і характеристик пластичності ряду комерційно доступних ріжучих композитів і полікристалів кубічного нітриду бору (cBN), отриманих різними способами в умовах високих тисків і температур. Загалом вивчено 15 різних матеріалів на основі cBN, що відрізняються складом та особливостями структурного стану. Характеризація зразків, що досліджувалися, базувалася на використанні методів ультразвукового імпульсного тестування при визначенні модулів зсуву (G), Юнга (E), об'ємної пружності (B) та коефіцієнта Пуассона (η). Значення η і твердості по Віккерсу (H_V) для всіх вивчених матеріалів використані для оцінки характеристик пластичності (δ_H) в рамках концепції, що запропонована Ю. В. Мільманом з співавторами. Встановлено, що масив одержаних даних по взаємозв'язку між η і параметром G/B відповідає теоретичній закономірності для просторово однорідних ізотропних твердих тіл. У координатах δ_H від $(1-\eta-2\eta^2)\cdot H_V/E$ результати демонструють лінійну залежність, у якій полікристали cBN розташовані в області порівняно низької пластичності, а діапазон підвищених значень δ_H характерний для композиційних матеріалів на основі cBN. В разі cBN оцінки δ_H виконані вперше і можуть мати певний практичний інтерес, зокрема для фахівців у сфері розробки, дослідження і застосування інструментальних матеріалів на основі кубічного нітриду бору.

Ключові слова: кубічний нітрид бору, полікристали, композити, пружні модулі, пластичність

**O. I. Zaporozhets¹, I. A. Petrusha², S. N. Dub², V. A. Mykhailovskiy¹, N. A. Dordienko¹,
A. A. Halkina¹, V. N. Bushlya³, A. S. Osipov², Yu. A. Melniichuk², T. I. Smirnova²**

¹G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine

²V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

³Lund University, Lund, Sweden

ELASTIC PROPERTIES AND PLASTICITY OF THE POLYCRYSTALS AND CUTTING COMPOSITE MATERIALS ON A BASE OF CUBIC BORON NITRIDE

The work is aimed at studying and summarizing of the results on investigations of the elastic properties and plasticity characteristics of a number of commercially available cubic boron nitride cutting composites and polycrystals produced by various methods at high pressures and temperatures. A total of 15 different cBN base materials which differ by compound and features of the structural state have been studied. A characterization of the samples under investigations was based on the use of ultrasonic pulse testing methods in determining the shear moduli (G), Young (E), bulk elasticity (B), and Poisson's ratio (η). The values of η and Vickers hardness (H_V) for all the materials studied were used to evaluate the plasticity characteristics of (δ_H) within the framework of the concept proposed by Yu. V. Milman et al. It has been established that an array of data obtained on interrelation between η and G/B parameter corresponds to the theoretical regularity for spatially homogeneous isotropic solids. In coordinates of δ_H vs $(1-\eta-2\eta^2)\cdot H_V/E$ the results demonstrate a linear dependence for which cBN polycrystals are located in a region of relatively low plasticity and a region of increased plasticity is relevant for composite materials on cBN base. As for cBN the estimates of δ_H were performed for the first time and may be of definite practical interest, in particular for specialists in area of development, research and application of tool materials on cubic boron nitride base.

Key words: cubic boron nitride, polycrystals, composites, elastic properties, plasticity

Литература

1. Lattice infrared spectra of boron nitride and boron monophosphide / P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendle, et al. // Phys. Rev. – 1967. – 155. – 1. – P. 1039–1046.
2. Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718 / J. P. Costes, Y. Guillet, G. Poulachon, and M. Dessoly // International Journal of Machine Tools & Manufacture. – 2007. – V. 47. – P. 1081–1087.

3. Klimczyk P., Figiel P., Petrusha I., Olszyna A. Cubic boron nitride based composites for cutting applications // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2011. – 44. – 2. – P. 198–204.
4. Preventive Action of Silicon Nitride at HT-HP Sintering of Cubic Boron Nitride / I. A. Petrusha, A. S Osipov, M. V Nikishina, et al. // *Journal of Superhard Materials*. – 2015. – 37. – 4. –P. 222–233.
5. Особливості структури полікристалів кубічного BN, одержаних прямим конверсійним спіканням / І. А. Петруша, В. З. Туркевич, О. С. Осіпов та ін. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения*. Вып. 20. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – С. 191–204.
6. Pugh S. F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1954. – 45. – 7. – P. 823–843.
7. Ductile-to-brittle transition and material's resistance to amorphization by irradiation damage / X. Wang, Y.-T. Zhang, P.-C. Liu, et al. // *RSC Adv*. – 2016. – 6. – P. 44561–44568.
8. Chen X.-Q., Niu H., Li D., and Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses // *Intermetallics*. – 2011.– 19. – P. 1275–1281.
9. Milman Yu. V., Chugunova S. I., Goncharova I. V., and Golubenko A. A. Plasticity of Materials Determined by the in Indentation Method // *Prog. Phys. Met*. – 2018. – 19. – 3. – P. 271–308.
10. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Sintering of cubic boron nitride without additives at 7,7 GPa and above 2000 °C // *J. Mater. Res*. – 1999. – 14. – 1. – P. 162–169.
11. Petrusha I. A., Oleinik G. S., Danilenko N. V. Mechanisms of primary recrystallization in sintering of materials based on catalytically synthesized cBN powders // *J. Superhard Mater*. – 2000. – 22. –6. – P. 35–44.
12. Bochko A. V., Zaporozhets O. I. Elastic Constants and Elasticity Moduli of Cubic and Wurtzite Boron Nitride // *Powder Metall. Met. Ceram*. – 1995. – 34. – 7/8. – P. 417–423.
13. Ultrasonic investigation of macro residual stresses in 15Cr2NMFA steel after uniaxial compression / O. I. Zaporozhets, S. A. Kotrechko, N. A. Dordienko, et al. // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2015. – 2. – 96. – P. 197–203.
14. Ultrasonic studies of texture inhomogeneities in 15Kh2NMFA steel subjected to ultrasonic impact treatment and shock compression / O. I. Zaporozhets, V. N. Mordyuk, N. A. Dordienko, et al. // *Surf. Coat. Technol*. – 2016. – 307. – part A. – P. 693–701.
15. Залежність твердості чистих полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору від структурних параметрів / М. В. Нікішина, Н. М. Білявина, Т. П. Барсукова та ін. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. Вып: 14. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С. 299–304.
16. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness / N. Dubrovinskaia, V. L. Solozhenko, N. Miyajima et al. // *Appl. Phys. Lett*. – 2007. – 90. – P. 101912-1–101912-3.
17. Галанов Б. А., Григорьев О. Н. Аналитическая модель индентирования хрупких материалов // *Электронная микроскопия и прочность материалов*. – 2006. – 13. – С. 4–42.

Поступила 17.07.19

References

1. Gielisse, P. J., Mitra, S. S., Plendle, J. N., et al. (1967). Lattice infrared spectra of boron nitride and boron monophosphide. *Phys. Rev.*, Vol. 155, 1, 1039–1046.

- Costes, J. P., Guillet, Y., Poulachon, G., & Dessoly, M. (2007) Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, Vol. 47, 1081–1087.
- Klimczyk, P., Figiel, P., Petrusha, I., & Olszyna, A. (2011). Cubic boron nitride based composites for cutting applications. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 44, 2, 198–204.
- Petrusha, I. A., Osipov, A. S., Nikishina, M. V., et al. (2015). Preventive Action of Silicon Nitride at HT-HP Sintering of Cubic Boron Nitride. *Journal of Superhard Materials*, Vol. 37, 4, 222–233.
- Petrusha, I. A., Turkevich, V. Z., Osipov, A. S., et al. (2017). Osoblyvosti struktury polikrystaliv kubichnogo BN, oderzhanikh priamym konversiinym spikanniam [Structure peculiarities of the cubic BN polycrystals fabricated by direct conversion sintering]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 20, 191–204 [in Russian].
- Pugh, S. F. (1954). Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. Vol. 45, 7, 823–843.
- Wang, X., Zhang, Y.-T., Liu, P.-C., et al. (2016). Ductile-to-brittle transition and material's resistance to amorphization by irradiation damage. *RSC Adv.*, Vol. 6, 44561–44568.
- Chen, X.-Q., Niu, H., Li, D., & Li, Y. (2011). Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, Vol. 19, 1275–1281.
- Milman, Yu. V., Chugunova, S. I., Goncharova, I. V., & Golubenko, A. A. (2018). Plasticity of Materials Determined by the in Indentation Method. *Prog. Phys. Met.*, Vol. 19, 3, 271–308.
- Taniguchi, T., Akaiishi, M., Yamaoka, S. (1999). Sintering of cubic boron nitride without additives at 7,7 GPa and above 2000 °C. *J. Mater. Res.*, Vol. 14, 1, 162–169.
- Petrusha, I. A., Oleinik, G. S., Danilenko, N. V. (2000). Mechanisms of primary recrystallization in sintering of materials based on catalytically synthesized cBN powders // *J. Superhard Mater.*, Vol. 22, 6, 35–44.
- Bochko, A. V., Zaporozhets, O. I. (1995). Elastic Constants and Elasticity Moduli of Cubic and Wurtzite Boron Nitride. *Powder Metall. Met. Ceram.*, Vol. 34, 7/8, 417–423.
- Zaporozhets, O. I., Kotrechko, S. A., Dordienko, N. A., et al. (2015). Ultrasonic investigation of macro residual stresses in 15Cr2NMFA steel after uniaxial compression. *Problems of Atomic Science and Technology*, Vol. 2, 96, 197–203.
- Zaporozhets, O. I., Mordyuk, B. N., Dordienko, N. A., et al. (2016). Ultrasonic studies of texture inhomogeneities in 15Kh2NMFA steel subjected to ultrasonic impact treatment and shock compression. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 307, Part A, 693–701.
- Nikishina, M. V., Belyavina, N. M., Barsukova, T. P., et al. (2011). Zalezhnist tverdosti chistykh polikrystallichnykh materialiv kubichnogo nitrydu boru vid strukturnykh parametriv [Hardness dependence on structural parameters of the pure cubic boron nitride polycrystalline materials]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 14, 299–304 [in Russian].
- Dubrovinskaia, N., Solozhenko, V. L., Miyajima, N., et al. (2007). Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness / *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90., 101912-1–101912-3.
- Galanov, B. A., Grigorev, O. N. (2006) Analiticheskaia model indentirovaniia khrupkikh materialov [Analytical model of the indentation of brittle materials]. *Elekronnaia mikroskopia i prochnost materialov – Electron microscopy and strength of materials*, Vol. 13, 4–42 (in Russian).