

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.08.052>

УДК 539.89

Д.А. Стратійчук¹, В.З. Туркевич¹,
В.М. Бушля², Я.-Е. Штоль², Н.М. Білявина³

¹ Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ

² Лундський університет, Швеція

³ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: d_strat@ukr.net

Отримання надтвердих композитів групи BL в системі cBN(Al)—SiB₄—WC в умовах високих *p*, *T*-параметрів

Представлено академіком НАН України В.З. Туркевичем

Досліджено процеси формування керамо-матричних матеріалів у системі cBN(Al)—SiB₄—WC за умов високих тисків (7,7 ГПа) в температурному інтервалі 1600—2300 °С. Показано, що для вибраної нами композиції (BL-група) 60 об. % cBN, 5 об. % Al, 25 об. % SiB₄ та 10 об. % WC в усьому температурно-му інтервалі формуються практично безпористі надтверді матеріали із твердістю не менше 33 ГПа та модулем Юнга 613 ГПа, що обумовлено формуванням високоміцної керамічної матриці як в результаті рідкофазного спікання за участі як алюмінію так і активної хімічної взаємодії тетрабориду кремнію з WC. Експериментально показано, що процеси консолідації мікропорошків доцільніше проводити при температурах не менше 1800 °С, а нагрів системи вище 2200 °С призводить до часткової графітизації cBN та активує процеси збиральної рекристалізації в цілому. За даними XRD-аналізу встановлено, що внаслідок термічного розкладу тетрабориду кремнію та подальшої хімічної взаємодії із WC утворюються нові сполуки W₂B₅ та WSi₂, а вихідний алюміній окиснюється до α-Al₂O₃ позбавляючи систему від надлишків кисню. Всі нові сполуки утворені в процесі реакційного спікання представлені мікрокристалічними формами із розміром не більше 1—3 мкм, які розташовані в міжзеренному просторі основної матриці, що сприяє додатковому збільшенню твердості та тріщиностійкості. Одержані надтверді керамічні пластини можуть використовуватися при точінні загартованих (до 60 HRC) та високолегованих (в тому числі інконелеєвих сталей) за умов високих температур в області різання.

Ключові слова: високі тиски, cBN, надтверді матеріали, бориди кремнію, ріжуча кераміка.

Кубічний нітрид бору (cBN) вже тривалий час використовується як основа надтвердих композиційних матеріалів інструментального призначення [1, 2]. Одною із головних його переваг є висока твердість (до 60 ГПа), а також, в порівнянні із алмазними композитами, значна хімічна інертність по відношенню до компонентів багатьох марок сталей, що робить його цінним різальним матеріалом [3]. Спікання композитів на основі cBN зазвичай проводять в умовах високих тисків 4—8 ГПа та температур 1400—2200 °С із активуючими до-

бавками [4]. Із успішно отриманих комерційно доступних надтвердих cBN -матеріалів слід відзначити композити із систем: $cBN-Al$, $cBN-TiC$ ($TiCN$), $cBN-Si_3N_4$ [5–8]. Одним з головних чинників, які впливають на довговічність cBN -вмісних інструментів, є хімічний знос ріжучої кромки, який посилюється під час високошвидкісної обробки. Так відомо, що в контактній зоні інструмент–оброблюваний матеріал розвиваються температури до $1000-1100\text{ }^\circ\text{C}$, які активують хімічні процеси, знижують міцність матеріалу заготовки і тим самим збільшують його пластичність [9]. Одним із шляхів вирішення проблеми хімічного зносу cBN -вмісних інструментів є часткова заміна кубічного нітриду бору на більш інертні (по відношенню до оброблювальних сталей) компоненти. Серед найбільш перспективних є тугоплавкі карбіди, бориди і нітриди p - та d -елементів. Так, у випадку використання різального інструменту на основі cBN найкращу зносостійкість та тривалість служби в умовах високошвидкісного точіння Inconel 718 демонструють зразки із вмістом cBN від 45 до 60 % (група *BL*) з керамічними зв'язками $Ti(C,N)$ або TiN [10]. Лабораторні випробування показали, що підвищення вмісту cBN в ріжучих пластинах від 65 до $\leq 80\%$ та використання чистих металів (Ti, Al) в якості зв'язки призводить до зниження терміну служби інструменту з 9,6 до 2 хв в середньому [11]. В той же час використання термостійких боридів та карбідів [12] як складової керамо-матричних матеріалів є досить привабливим для створення ріжучого інструменту підвищеної зносостійкості, особливо в умовах високошвидкісного точіння легованих сталей.

В даній роботі розглядаються процеси формування та властивості надтвердих композиційних матеріалів групи *BL* із вмістом cBN 60 об. %, отриманих в системі $cBN(Al)-SiB_4-WC$ в умовах високих тисків та температур.

Експерименти проведено на пресовій установці марки ДО 044 в апараті високого тиску типу “тороїд-30” на діючому обладнанні в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України. В якості вихідних компонентів використано мікропорошки нітриду бору cBN (виробництва Element Six з розміром частинок $1-10\text{ }\mu\text{m}$) і бориду кремнію SiB_4 (виробництва ABCR), пудра алюмінію Al (виробництва ABCR) та порошок WC із розміром зерен $1-5\text{ }\mu\text{m}$. Вихідний борид кремнію було подрібнено з використанням планетарного млина Fritsch (Pulverisette 6 classic line) до середнього розміру частинок $1,8\text{ }\mu\text{m}$. Кюльки та стакани планетарного млина було виготовлено із твердого сплаву $WC-Co$. Методом мокрого змішування в середовищі ізопропилового спирту готувалася гомогенна шихта $cBN:Al$, в яку вводили мікропорошки SiB_4 та WC із подальшою гомогенізацією всієї суміші протягом 3 год. Співвідношення компонентів $cBN:Al:SiB_4:WC$ було $60:5:25:10$ об. % відповідно. Безпосередньо перед спіканням порошкова шихта піддавалася відпалу у вакуумі ($p - 10^{-3}$ мм.рт.ст.) для видалення залишків органічного розчинника, води та адсорбованого кисню повітря. Попередньо

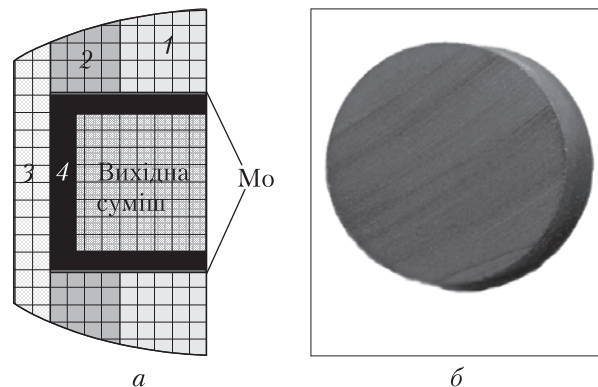


Рис. 1. Спрощена схема комірки високого тиску. *a:* 1 – торцеві токопідводи; 2 – диск із пірофіліту; 3 – контейнер із травертину; 4 – графітовий нагрівник; Mo–молібденові диски; *б:* загальний вигляд отриманої керамічної пластини

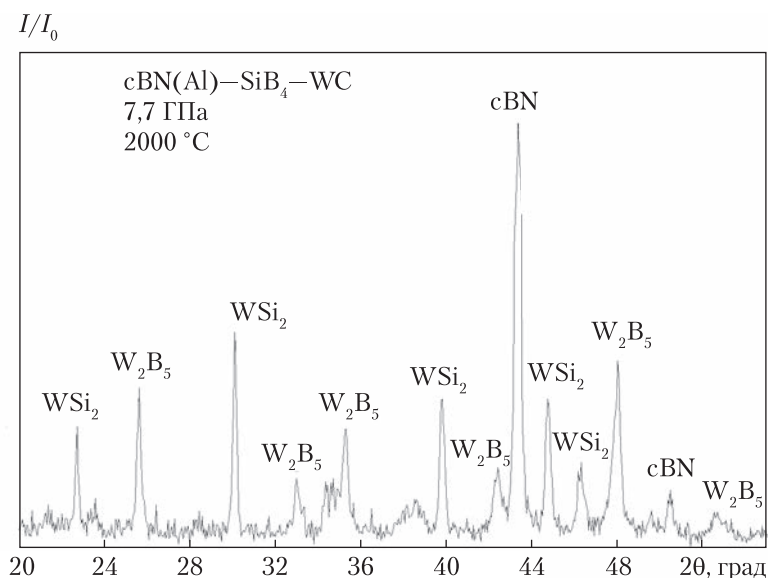


Рис. 2. Результати рентгено-фазового аналізу композиту, отриманого при температурі 2000 °С

скомпактована до пористості 30 % в сталних прес-формах заготовку розміщували в трубчатому графітовому нагрівнику в центральній частині комірки високого тиску (рис. 1, а).

Після створення високого тиску (7,7 ГПа) шляхом пропускання електричного струму через графітовий нагрівник протягом 1 хв проведено спікання композиційного матеріалу в температурному інтервалі 1600–2300 °С. В результаті були одержані керамічні пластини правильної геометричної форми, які в подальшому піддавалися шліфуванню алмазними кругами по опорних і боковій поверхнях для досягнення типорозмірів $d = 9,52$ мм, $h = 3,18$ мм (рис. 1, б) відповідно до стандарту ISO 1832–2017 на різальні пластини — RNGN 090300T.

Фазовий склад вихідної суміші та спечених композитів визначали за дифрактограмами, отриманими в дискретному режимі на апараті ДРОН-3М (випромінювання $\text{CuK}\alpha$, кутовий інтервал зйомки 20–100°, шаг сканування 0,05°, експозиція в кожній точці 3 с). Зйомку здійснювали з обертанням зразка у площині закріплення кювети з досліджуваною речовиною. Первинну обробку рентгенівських дифракційних даних проводили методом повнопрофільного аналізу. Для якісного фазового аналізу та уточнення параметрів кристалічних ґраток ідентифікованих фаз використовували оригінальний програмний пакет, який включає до себе повний комплекс процедур Рітвельда (докладно з методикою рентгенівських досліджень можна ознайомитися на електронному ресурсі www.x-ray.univ.kiev.ua).

За даними рентгенівського фазового аналізу (рис. 2) фазовий склад композитів системи cBN(Al)—SiB₄—WC практично не залежить від температури спікання. Основною фазовою складовою усіх досліджених композитів є кубічний нітрид бору, період ґратки якого варіюється в залежності від умов спікання. Ромбоєдричний борид кремнію SiB₄ при високих температурах розкладається і при його взаємодії із карбідом вольфраму WC утворюються дві фази, а саме гексагональний борид вольфраму W₂B₅ із $a = 0,2993(2)$ нм, $c = 1,395(1)$ нм (літературні дані $a = 0,2983$ нм, $c = 1,388$ нм) та тетрагональний силіцид вольфраму WSi₂ із $a = 0,3208(1)$ нм, $c = 0,7841(3)$ нм (літературні дані $a = 0,3211$ нм, $c = 0,7829$ нм). Надли-

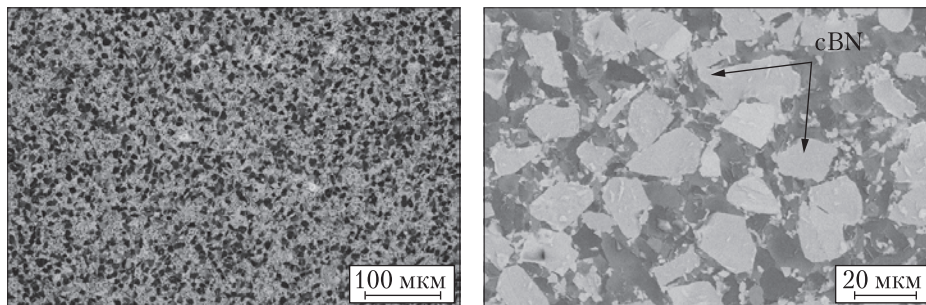


Рис. 3. SEM-зображення отриманого композиту

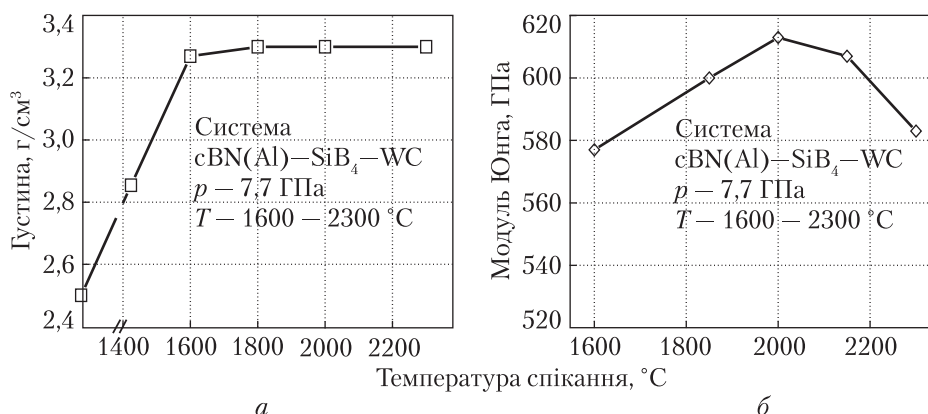


Рис. 4. Залежності щільності (а) та модуля Юнга (б) від температури спікання

Залежність деяких фізико-технічних характеристик отриманих матеріалів від температури їх спікання

<i>T</i> , °C	Модуль Юнга, ГПа	Густина, г/см ³	Пористість, %	Твердість, HV50	Тріщиностійкість K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
1600	576	3,27	0,1	22,5	4,2
1800	602	3,30	0,1	29,3	5,7
2000	613	3,31	0,1	33,4	7,5
2300	583	3,29	0,1	30,1	6,9

шок бору та вуглецю, які утворилися внаслідок хімічних реакцій розкладу та заміщення, локалізовані в міжзеренному просторі у вигляді невеликих мікронних скупчень сполук системи В–С. Алюміній, який вводився в невеликій кількості в вихідну шихту з метою зв'язування залишкового кисню, окиснюється з утворенням оксиду α -Al₂O₃, тим самим запобігаючи окисненню інших компонентів. Загалом, отриманий матеріал представляє собою керамо-матричний композит, який складається із зерен cBN, між якими зосереджені фази W₂B₅ та WSi₂, а в міжзеренному просторі знаходиться незначна кількість сполук системи В–С та α -Al₂O₃. На рис. 3 наведено електронномікроскопічне зображення керамо-матричного матеріалу, отриманого при температурі 2000 °C з характерною однорідною безпориною структурою.

Залежність густини отриманої кераміки від температури спікання (рис. 4, а) одержано шляхом гідростатичного зважування у воді та визначенням прямих геометричних розмірів пластин за допомогою мікрометра. Визначення пружних модулів (модуль Юнга, рис. 4, б) проведено за допомогою ультразвукових досліджень при кімнатній температурі шляхом виміру швидкості поздовжніх та поперечних ультразвукових хвиль. Із даних рис. 4, а та 4, б видно, що щільність, як і модуль Юнга, підвищуються із збільшенням температури спікання та досягають свого максимуму при ~ 2000 °С. Саме при цій температурі відбувається остаточне формування щільної структури, а хімічні процеси, які мають місце при спікання, проходять повною мірою. Подальше підвищення температури спікання активує процеси відпалу дефектів, рекристалізаційні процеси та призводить до часткової “графітизації” фази cBN, що негативно впливає на фізико-технічні та експлуатаційні характеристики даних надтвердих матеріалів. Загальні характеристики ріжучих пластин наведено в таблиці, з якої видно, що матеріали, отримані при температурах 1800–2000 °С, характеризуються найвищими фізико-технічними показниками і можуть бути рекомендовані як ріжучі пластини інструментального призначення.

Таким чином, розглядаючи процеси спікання керамо-матричних композитів в системі cBN(Al)–SiB₄–WC, можна зробити наступні висновки: в усьому температурному діапазоні відбувається формування високоміцних, безпористих надтвердих матеріалів з високими фізико-механічними характеристиками. В результаті термічного розкладу SiB₄ та хімічної взаємодії компонентів з WC змінюється вихідний фазовий склад з утворенням нових сполук W₂B₅ та WSi₂, стехіометричні залишки бору та вуглецю утворюють сполуки системи В–С, а алюміній, поглинаючи залишковий кисень в системі, перетворюється на α -Al₂O₃. Враховуючи той факт, що сполуки, які входять до складу отриманого керамо-матричного композиту, а саме борид та силіцид вольфраму, а також оксид алюмінію, є матеріалами стійкими до окиснення, дана кераміка групи BL (із вмістом cBN 60 об. %) може бути рекомендована для обробки точінням високолегованих сталей за умов високої температури в області різання.

Дослідження виконано в рамках European Union’s Horizon 2020 Research and Innovation Programme проект Flintstone2020 (грант № 689279) та Visby Scholarship від Swedish Institute (грант № 02757/2016).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Wentorf R.H., DeVries R.C., Bundy F.P. Sintered superhard materials. *Science* (80). 1980. **208**, № 4446. P. 873–880. <https://doi.org/10.1126/science.208.4446.873>
2. Chiou S.Y., Ou S.F., Jang Y.G., Ou K.L. Research on CBN/TiC composites Part1: Effects of the cBN content and sintering process on the hardness and transverse rupture strength. *Ceram. Int.* 2013. **39**. P. 7205–7210. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.066>
3. Costes J.P., Guillet Y., Poulachon G., Dessoly M. Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718. *Int. J. Mach. Tools. Manuf.* 2007. **47**, Iss. 7. P. 1081, <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2006.09.031>
4. Huang, Y., Chou, Y.K., Liang, S.Y. CBN tool wear in hard turning: A survey on research progresses. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2007. **35**(5–6). P. 443–453. <https://doi.org/10.1007/s00170-006-0737-6>
5. Barry J., Byrne G. Cutting tool wear in the machining of hardened steels. *Wear*. 2001. **247**, № 2. P. 139–151. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00531-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00531-7)

6. Benko E., Stanislaw J.S., Królicka B., Wyczesany A., Barr T.L. cBN-TiN, cBN-TiC composites: Chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diam. Relat. Mater.* 1999. **8**, № 10. P. 1838–1846. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00131-4)
7. Беженар М.П., Божко С.А., Гарбуз Т.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. Диборида титану/алюмінію в композитах, отриманих реакційним спіканням при високому тиску в системі $cBN-TiC-Al$. *Сверхтв. материалы*. 2008. № 5. С. 40–50.
8. Petrusha I.A. et al. Preventive action of silicon nitride at HT-HP sintering of cubic boron nitride. *J. Superhard Mater.* 2015. **37**, Iss. 4. P. 222–233. <https://doi.org/10.3103/S1063457615040024>
9. Abukhshim N.A., Mativenga P.T., Sheikh M.A. Heat generation and temperature prediction in metal cutting: A review and implications for high speed machining. *Int. J. Mach. Tools and Manuf.* 2006. **46**, № 7–8, P. 782–800. <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2005.07.024>
10. Lin H.M., Liao Y.S., Wei C.C. Wear behavior in turning high hardness alloy steel by CBN tool'. *Wear*. 2008. **264**, № 7–8. P. 679–684. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.06.006>
11. Luo S.Y., Liao Y.S., Tsai Y.Y. Wear characteristics in turning high hardness alloy steel by ceramic and CBN tools. *J. Mater. Process. Technol.* 1999. **88**(1–3). P. 114–121. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(98\)00376-8](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(98)00376-8)
12. Slipchenko K.V., Petrusha I.A., Stratiichuk D.A., Turkevich V.Z. The influence of the VC-Al additive on wear resistance of cBN-based composites. *J. Superhard Mater.* 2018. **40**. № 3. P. 226–227. <https://doi.org/10.3103/S1063457618030115>

Надійшло до редакції 02.05.2019

REFERENCES

1. Wentorf, R. H., DeVries, R. C. & Bundy, F. P. (1980). Sintered superhard materials. *Science* (80), 208, No. 4446, pp. 873-880. <https://doi.org/10.1126/science.208.4446.873>
2. Chiou, S. Y., Ou, S. F., Jang, Y. G. & Ou, K. L. (2013). Research on CBN/TiC composites Part1: Effects of the cBN content and sintering process on the hardness and transverse rupture strength. *Ceram. Int.*, 39, pp. 7205-7210. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.066>
3. Costes, J. P., Guillet, Y., Poulachon, G. & Dessoly, M. (2007). Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718. *Int. J. Mach. Tools. Manuf.*, 47, Iss. 7, pp. 1081. <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2006.09.031>
4. Huang, Y., Chou, Y. K. & Liang, S. Y. (2007). CBN tool wear in hard turning: A survey on research progresses. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 35, No. 5–6, pp. 443-453. <https://doi.org/10.1007/s00170-006-0737-6>
5. Barry, J. & Byrne, G. (2001). Cutting tool wear in the machining of hardened steels. *Wear*, 247, No. 2, pp. 139-151. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00531-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00531-7)
6. Benko, E., Stanislaw, J. S., Królicka, B., Wyczesany, A. & Barr, T. L. (1999). cBN-TiN, cBN-TiC composites: Chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diam. Relat. Mater.*, 8, No. 10, pp. 1838-1846. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00131-4)
7. Bezhenar, M. P., Bozhko, S. A., Garbuz, T. O., Bilyavina, N. M. & Markiv, V. Ya. Titanium/aluminium diborides in composites produced by the reaction sintering at high pressures in the $cBN-TiC-Al$. *Sverchtm. Mater.*, 2008, No. 5, pp. 40-50.
8. Petrusha, I. A. et al. (2015). Preventive action of silicon nitride at HT-HP sintering of cubic boron nitride. *J. Superhard Mater.*, 37, Iss. 4, pp. 222-233. <https://doi.org/10.3103/S1063457615040024>
9. Abukhshim, N. A., Mativenga, P. T. & Sheikh, M. A. (2006). Heat generation and temperature prediction in metal cutting: A review and implications for high speed machining. *Int. J. Mach. Tools and Manuf.*, 46, No. 7-8, pp. 782-800. <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2005.07.024>
10. Lin, H. M., Liao, Y. S. & Wei, C. C. (2008). Wear behavior in turning high hardness alloy steel by CBN tool'. *Wear*, 264, No. 7-8, pp. 679-684. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.06.006>
11. Luo, S. Y., Liao, Y. S. & Tsai, Y. Y. (1999). Wear characteristics in turning high hardness alloy steel by ceramic and CBN tools. *J. Mater. Process. Technol.*, 88(1-3), pp. 114-121. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(98\)00376-8](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(98)00376-8)
12. Slipchenko, K. V., Petrusha, I. A., Stratiichuk, D. A. & Turkevich, V. Z. (2018). The influence of the VC-Al additive on wear resistance of cBN-based composites. *J. Superhard Mater.*, 40, No. 3, pp. 226-227. <https://doi.org/10.3103/S1063457618030115>

Received 02.05.2019

Д.А. Стратийчук¹, В.З. Туркевич¹, В.Н. Бушля², Я.-Э. Штоль², Н.М. Билявина³

¹ Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев

² Лундский университет, Швеция

³ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: d_strat@ukr.net

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТВЁРДЫХ КОМПОЗИТОВ ГРУППЫ ВL В СИСТЕМЕ cBN(Al)—SiB₄—WC В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ *p, T*-ПАРАМЕТРОВ

Изучены процессы формирования керамо-матричных материалов в системе cBN(Al)—SiB₄—WC в условиях высоких давлений (7,7 ГПа) в температурном интервале 1600–2300 °С. Показано, что для выбранной нами композиции (VL-группа) 60 об. % cBN, 5 об. % Al, 25 об. % SiB₄ и 10 об. % WC во всём температурном интервале формируются практически безпористые сверхтвёрдые материалы с твёрдостью не менее 33 ГПа и модулем Юнга 613 ГПа, что обусловлено формированием высокопрочной керамической матрицы как в результате жидкофазного спекания с участием алюминия так и активного химического взаимодействия тетраборида кремния с WC. Экспериментально показано, что процессы консолидации микропорошков целесообразно проводить при температурах не менее 1800 °С, а использование нагрева системы выше 2200 °С приводит к излишней графитизации cBN и собирательной рекристаллизации в целом. По данным XRD-анализа установлено, что в результате термического разложения тетраборида кремния и дальнейшей химической реакции с WC образуются новые соединения W₂B₅ и WSi₂, а исходный алюминий окисляется до α-Al₂O₃, избавляя тем самым систему от избытка кислорода. Все новые соединения образованные в процессе получения керамики, представлены микрокристаллитными формами размером не более 1–3 мкм, которые расположены в межзёрненном пространстве основной матрицы, что способствует дополнительному увеличению твёрдости и трещиностойкости. Полученные сверхтвёрдые керамические пластины могут использоваться при точении закалённых (до 60 HRC) и высоколегированных (в том числе инконелевых сталей) в условиях развития повышенных температур в области резания.

Ключевые слова: высокие давления, cBN, сверхтвёрдые материалы, бориды кремния, режущая керамика.

Д.А. Стратийчук¹, В.З. Туркевич¹, В.М. Бушля², Я.-Э. Штоль², Н.М. Билявина³

¹ V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, Kyiv

² Lund University, Sweden

³ Taras Shevchenko National University of Kyiv

E-mail: d_strat@ukr.net

OBTAINING SUPERHARD COMPOSITES OF THE BL GROUP IN THE cBN(Al)—SiB₄—WC SYSTEM UNDER HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE CONDITIONS

The processes of formation of ceramic-matrix materials in the cBN(Al)-SiB₄-WC system under high pressure conditions (7.7 GPa) in the temperature range of 1600-2300 °C are studied. It is shown that, for the composition chosen by us (BL group), 60 % vol. cBN, 5 % vol. Al, 25 % vol. SiB₄ and 10 % vol. WC, non-porous superhard materials are virtually formed in the entire temperature range with hardness of no less than 33 GPa and Young's modulus of 613 GPa, which is attributable to the formation of a high-strength ceramic matrix both as a result of the liquid-phase sintering using aluminium and of an active chemical interaction of silicon tetraboride with WC. It is demonstrated by experiments that the micropowder consolidation process should be carried out at temperatures of no less than 1800 °C. The heating of the system above 2200 °C leads to the excessive cBN graphitization and accumulative recrystallization in general. According to the XRD analysis, it was established that, as a result of the thermal decomposition of silicon tetraboride and further chemical reaction with WC, new compounds are formed: W₂B₅ and WSi₂, and the original aluminum is oxidized to α-Al₂O₃, thereby relieving the system of excess oxygen. All new compounds formed in the course of producing the ceramics are represented by microcrystalline forms, not exceeding 1–3 μm in size, that are arranged in the intergranular space of the core matrix, which contributes to an additional increase in hardness and fracture resistance. The obtained superhard ceramic plates can be used for turning tempered (up to 60 HRC) and high-alloyed (including inconel) steel at rising temperatures in the cutting area.

Keywords: high pressures, cBN, superhard materials, silicon borides, cutting ceramics.