

УДК 621.762.5:661.657.5

Т. А. Гарбуз, канд. техн. наук; Н. П. Беженар, д-р техн. наук; С. А. Божко, канд. техн. наук; М. Г. Лошак, д-р техн. наук; Л. И. Александрова, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г.Киев

КОМПОЗИТЫ cBN, УПРОЧНЕННЫЕ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫМИ БОРИДАМИ

Calculated estimations of coefficient of elasticity of composites cBN-Al-TiB₂ binding depending on content TiB₂ in an initial charge are executed. Influence of this factor on a deformation strengthening of cBN and composites hardness is shown.

Введение

Требования к свойствам композитов cBN, используемых для производства режущих пластин (PCBN), определяются их применением для лезвийной обработки разных материалов при различных режимах резания (ISO 513:2001). На черновых операциях при точении с ударом — это высокая трещиностойкость, предотвращающая скол лезвия. На финишных операциях главной становится защита от прогрессирующего износа, что достигается оптимизацией физико-механических свойств PCBN, обычно увеличением твердости и снижением трещиностойкости.

Состав и физико-механические характеристики PCBN одной из ведущих фирм мира «Element Six» приведены в табл. 1 [1]. Как и подобные материалы других известных фирм, они содержат тугоплавкие соединения, среди которых TiC, TiN, TiCN. Сведения об использовании боридов титана в инструментальных материалах отсутствуют.

Таблица 1. Состав и свойства PCBN фирмы «Element Six» и композитов cBN, упрочненных диборидами титана и циркония

Разработчик	Марка PCBN (шихта)	cBN, об. %	Другие фазы в составе PCBN	HV, ГПа	HKN, ГПа	K _{1с} , МПа·м ^{1/2}
Фирма «Element Six»	DBA80	80	TiC, AlN, AlB ₂	30	–	5,9
	DBC50	50	TiC	27,5	–	3,7
	DCN450	45	TiN	24,2	–	4,15
ИСМ им. В.Н. Бакуля НАНУ	Киборит-2 (cBN-Al)	82	AlN, AlB ₂ или (Al _x B _y N)	30	28	10,2
	cBN-Al-TiB ₂	78	Al _y B ₂ N, Ti _x Al _{1-x} B ₂	35	33	6,5
	cBN-Al-ZrN	78	AlN, ZrN, Zr _x Al _{1-x} B ₂	28	24	6,9

Результаты экспериментов и их обсуждение

В Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины разработаны опытные образцы композитов, упрочненных диборидами титана и циркония (см. табл.1). За основу был взят известный композит системы cBN–Al киборит-2. Идея состояла в том, чтобы сохранить в его структуре непрерывный каркас cBN и изменить фазовый состав и структуру связки в направлении повышения ее модуля упругости, предела текучести, твердости. Выбор высокомодульных диборидов титана и циркония определялся не только их физико-механическими свойствами, но и изоструктурностью относительно диборида алюминия, входящего в состав связки киборита-2. Композиты получали реакционным спеканием при высоком давлении. При этом TiB₂ вводили в состав исходной шихты cBN–Al, а ZrB₂ кристаллизовался из расплава как продукт реакции в шихте cBN–Al–ZrN (табл. 2).

Таблица 2. Реакции при спекании киборита-2 и композитов, упрочненных тугоплавкими боридами

Тип шихты	Реакции	Композит
cBN–Al	$Al + \frac{2}{3} BN \rightarrow \frac{2}{3} AlN + \frac{1}{3} AlB_2$ или $Al + BN + Al_xB_yN$	Киборит-2
cBN–Al–TiB ₂	$Al + \frac{2}{3} BN + \frac{x}{3(1-x)} TiB_2 \rightarrow \frac{2}{3} AlN + \frac{1}{3(1-x)} Ti_xAl_{1-x}B_2$	Новый
cBN–Al–ZrN	$Al + \frac{2}{3} BN + \frac{1}{3} ZrN \rightarrow \frac{2}{3} AlN + Zr_xAl_{1-x}B_2$	Новый

Уточнение кристаллической структуры диборидов в композитах показало, что каждый из них представляет собой твердый раствор с AlB₂. Нитрид алюминия в композитах представляет собой твердый раствор бора на базе решетки AlN-вюрцит.

В зависимости от *p, T*-параметров спекания и содержания в шихте алюминия и тугоплавких соединений последние полностью принимали участие во взаимодействии или оставалась некоторая их часть, представленная в структуре локальными поликристаллическими участками TiB₂ и ZrN. Это стало проблемой на пути достижения высокой твердости композитов, и в первую очередь из шихты cBN–Al–ZrN. Оптимальное соотношение твердости и трещиностойкости получили в композитах из шихты cBN, 10 масс. % Al, (5–10 масс. %) TiB₂. Физико-механические свойства такого композита свидетельствуют о его конкурентоспособности относительно близкого по составу DBA80 (см. табл. 1).

Сравнение физико-механических свойств киборита-2 и нового композита cBN–Al–TiB₂ указывает на упрочнение диборидом титана, которое достигается не только аддитивным влиянием высокомодульной связки на модуль упругости композита, но и ее влиянием на деформационное упрочнение cBN, что подтверждается исследованием его реальной кристаллической структуры методами рентгеновской дифракции (табл. 3) и электронной микроскопии (рис. 1).

Таблица 3. Размер ОКР cBN (*L*) и плотность дислокаций ($\rho_L = 3/L^2$) в композитах в зависимости от содержания TiB₂ в шихте cBN–TiB₂–10 % Al и *p, T*-параметров спекания

% TiB ₂	<i>p, T</i>	<i>L</i> , нм	ρ , 10 ¹¹ см ⁻²	<i>p, T</i>	<i>L</i> , нм	ρ , 10 ¹¹ см ⁻²
0	4,2 ГПа, 1750 К	25,7	4,5	7,7 ГПа, 2300 К	24,0	5,2
5		22,7	5,8		22,0	6,2
10		–	–		19,6	7,8
15		21,4	6,6		20,6	7,1

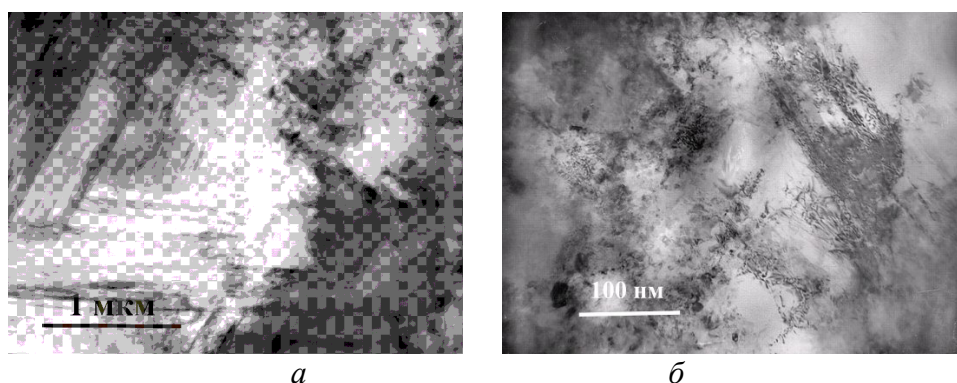


Рис. 1. Деформированное зерно cBN с пересекающимися двойниками в композите cBN–Al (а) и со сложными дислокационными построениями в композите cBN–Al–TiB₂ (б)

Повышение температуры спекания и увеличение содержания TiB_2 в шихте аддитивно влияли на уменьшение размера ОКР cBN , являющегося критерием деформационного упрочнения [2]. С увеличением доли титана в твердом растворе $Ti_xAl_{1-x}B_2$ и общей доли TiB_2 в связке релаксация касательных напряжений на межфазных границах cBN -связка затрудняется. Соответственно повышаются напряжения на межзеренных границах cBN - cBN , что инициирует размножение дислокаций с переходом от легкого скольжения (рис. 1а) к образованию сложных дислокационных построений (рис. 1б).

Результат деформационного упрочнения – изменение твердости композита с изменением содержания в шихте TiB_2 – показан на рис. 2.

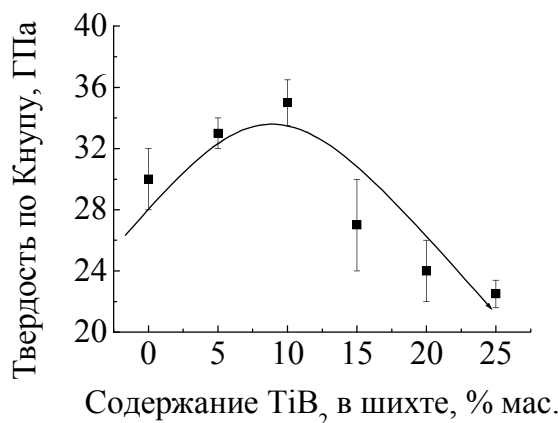


Рис. 2. Зависимость твердости композита, полученного из шихты cBN -10 % Al - TiB_2 , от содержания в шихте TiB_2

Расчетные оценки модуля упругости связки и композитов cBN - Al - TiB_2 . Результаты исследования композитов системы cBN - Al - TiB_2 методами электронной микроскопии показали, что распределение в структуре связки продуктов реакции AlN и $Ti_xAl_{1-x}B_2$ можно считать статистически однородным. Анализ различных подходов к расчету эффективных модулей упругости двухфазных структур при стохастическом распределении фаз приведен в [3]. Один из подходов состоит в том, что оценки упругих постоянных композитов исходят из предположений о постоянстве деформаций в структуре композита или о постоянстве напряжений. Это методы Фойгта и Рейсса соответственно. Первый метод дает верхнюю границу значений, второй – нижнюю.

Если в композите отсутствуют несплошности типа пор, расслоения, трещин, то прогнозируемые значения модуля сдвига μ^* и объемного модуля сжатия K^* для вилки Фойгта – Рейсса рассчитываются из соотношений

$$K_2 + \left[C_1 / \left(\frac{1}{K_1 - K_2} + \frac{3(1 - C_1)}{3K_2 + 4\mu_2} \right) \right] \leq K^* \leq K_1 + \left[(1 - C_1) / \left(\frac{1}{K_2 - K_1} + \frac{3C_1}{3K_1 + 4\mu_1} \right) \right]; \quad (1)$$

$$\mu_2 + \left[C_1 / \left(\frac{1}{\mu_1 - \mu_2} + \frac{6(K_2 + 2\mu_2)(1 - C_1)}{5\mu_2(3K_2 + 4\mu_2)} \right) \right] \leq \mu^* \leq \mu_1 + \left[(1 - C_1) / \left(\frac{1}{\mu_2 - \mu_1} + \frac{6(K_1 + 2\mu_1)C_1}{5\mu_1(3K_1 + 4\mu_1)} \right) \right], \quad (2)$$

где C_1, C_2 — объемные концентрации фаз в двухфазном композите, $C_2 = 1 - C_1$.

По полученным результатам (1) и (2) рассчитывают модуль упругости двухфазного композита:

$$E^* = \frac{9K^* \mu^*}{3K^* + \mu^*} \quad (3)$$

Если соотношение значений модуля упругости фаз в двухфазном композите невелико ($E_1/E_2 < 3$), разница между полученными границами мала. Данные для расчета приведены в табл. 4. Как видим из данных, такое соотношение выполняется между любыми двумя значениями модуля упругости тугоплавких соединений, составляющих связку: $E_{AlN}/E_{AlB_2} = 1,6$; $E_{TiB_2}/E_{AlB_2} = 2,5$; $E_{TiB_2}/E_{AlN} = 1,5$. Отметим, что при постоянном содержании Al в шихте (10 %) модуль упругости композита будет зависеть от концентрации cBN и TiB_2 ; при этом $E_{cBN}/E_{TiB_2} = 1,7$.

Таблица 4. Упругие постоянные тугоплавких соединений

Фаза	E , ГПа	K , ГПа	μ , ГПа	ν	Литературный источник
cBN	909	400	405	0,121	[4]
TiB_2	540	415	225	0,29	[5]
AlN	350	243	139	0,26	[5]
AlB_2	215	170	83	0,29	[6]

Второй подход состоит в расчете упругих постоянных композитов по правилу смеси. При этом используют аддитивные среднеарифметические (E_a) или среднегеометрические (E_g) значения.

$$E_a^* = \sum_i C_i E_i \quad (4)$$

$$E_g^* = \prod_i E_i^{C_i} \quad (5)$$

Пример расчета по формулам (1–5) показывает, что среднее геометрическое находится в пределах вилки Фойгта–Рейсса, т. е. для изучаемых композитов значения E_g^* более корректны, чем E_a^* (рис. 3).

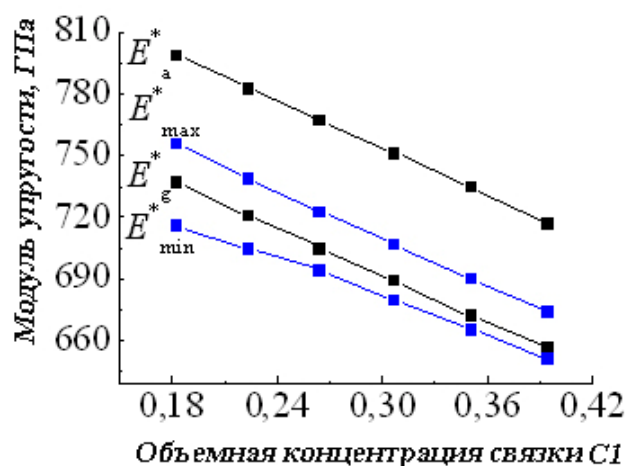


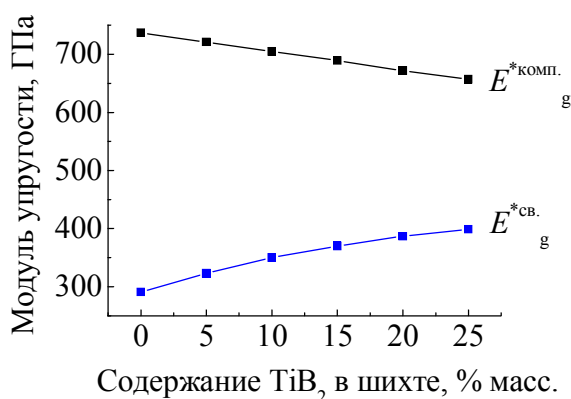
Рис.3. Зависимости расчетных значений модуля упругости композита cBN–Al– TiB_2 в от объемной концентрации связки (TiB_2+AlB_2+AlN)

Объемное соотношение фаз в связке композита cBN–Al постоянно при любом содержании Al в шихте и составляет $AlN/AlB_2 = 0,61/0,39$, расчетный модуль упругости связки $E_{cBN}^* = 290$ ГПа; $E_{cBN}/E_{cBN} = 3,13$. Расчетное значение модуля упругости композита cBN–10 % Al составило $E^* = 716–756$ ГПа (табл. 5). Полученное расчетное значение совпадает со значением $E = 737 \pm 22$ ГПа, экспериментально полученным методом динамического резонанса для коммерческой продукции BZN6000, содержащей те же 90% cBN и Co [7].

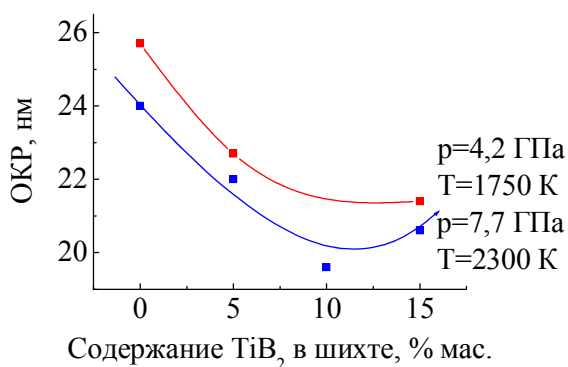
Таблица 5. Расчетные значения эффективного модуля упругости E^* (ГПа) для композитов, полученных из шихты cBN–TiB₂–10% Al

Содержание в шихте (масс.%)	TiB ₂	0	5	10	15	20	25
	cBN	90	85	80	75	70	65
Содержание в композите (об. %) cBN		81,76	77,71	73,56	69,33	65,00	60,58
Связка (TiB ₂ –AlB ₂ –AlN)							
E_{\min}^*		289	321	347	366	382	394
E_{\max}^*		291	324	351	371	388	400
E_g^*		291	323	350	370	387	399
Композит cBN–(TiB ₂ –AlB ₂ –AlN), ГПа							
E_{\min}^*		716	705	694	680	666	651
E_{\max}^*		756	739	723	707	690	674
E_g^*		737	721	705	689	672	657
PCBN фирмы “General Electric”							
BZN6000 (exp) [7]		737±22	–	–	–	–	–
BZN7000 (exp) [7]		–	–	709±8	–	–	–
BZN8100 (exp) [7]		–	–	–	–	–	648±11

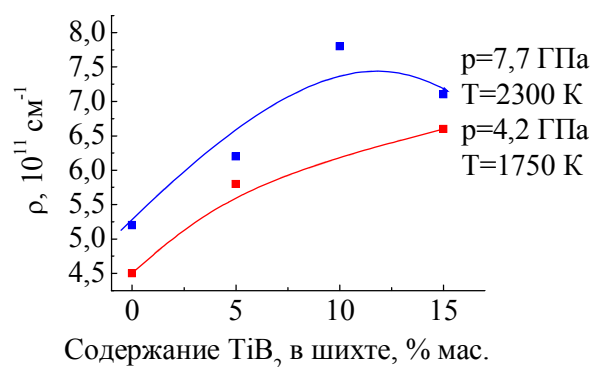
Корреляция между расчетными значениями модуля упругости связки и деформационным упрочнением cBN показана на рис. 4.



а



б



в

Рис. 4. Расчетные значения модуля упругости связки и композита (а), параметры реальной структуры cBN: размер ОКР (б) и плотность дислокаций (в)

В шихте cBN–TiB₂–10 % Al с увеличением содержания TiB₂ уменьшается содержание cBN, поэтому твердость композита должна снижаться. Однако при небольшом содержании диборида (5–10 %), более существенным оказывается фактор деформационного упрочнения cBN, которое находится в прямой корреляции с модулем упругости связки. Такая корреляция поясняется ростом касательных напряжений на межфазных границах cBN-связка при увеличении модуля упругости связки. Это приводит к зависимости с максимумом твердости при 10 % TiB₂ в шихте (см. рис. 2).

Выводы

Результаты расчетных оценок упругих постоянных композита системы cBN–Al–TiB₂ и связки в этом композите (AlN, TiB₂, AlB₂) показали, что с увеличением содержания TiB₂ в шихте модуль упругости композита снижается, а модуль связки – повышается. Увеличение модуля упругости связки инициирует деформационное упрочнение cBN. Влияние этого фактора оказывается более значимым, чем снижение содержания cBN, только при небольших добавках TiB₂ (до 10 %), поэтому здесь твердость композита принимает максимальное значение (см. рис. 2).

Литература

1. Spriggs G. E. Hard materials// Powder Metallurgy Data. Refractory, Hard and Internet. Mater. – Berlin: Springer-Verlag, 2002. – P. 28–220.
2. Перестройка деформационной субструктуры поликристаллов при спекании в условиях высоких давлений микронных и субмикронных порошков КНБ / Н. П. Беженар, А. А. Шульженко, С. А. Божко и др. // Сверхтвердые матер. – 2002. – № 4. – С. 24–34.
3. Новиков Н. В., Майстренко А. Л., Кулаковский В. Н. Сопротивление разрушению сверхтвердых композиционных материалов. – К.: Наук. думка, 1993. – 224 с.
4. D'Evelyn Mark P., Zgonc Kornelija. Elastic properties of polykrystalline cubic boron nitride and diamond by dynamic resonance measurements // Diamond Relat. Mater.–1997. – № 6. – P. 812–816.
5. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения: справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
6. Crystal structure and lattice dynamics of AlB₂ under pressure and implications for MgB₂. / I. Loa, K. Kunc, K. Syassen, P. Bouvier // ArXiv cond-mat /0206051/, 2002. – V. 1.
7. D'Evelyn Mark P., Taniguchi Takashi. Elastic properties of translucent polykrystalline cubic boron nitride as characterized by the dynamic resonance method // Diamond Relat. Mater. – 1999. – № 8. – P. 1522–1526.

Поступила 21.06.10