

Получение, структура, свойства

УДК 621.762.5:539.26

М. П. Беженар, Г. С. Олейник, С. А. Божко, Т. О. Гарбуз,
С. М. Коновал (м. Київ)

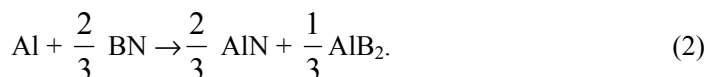
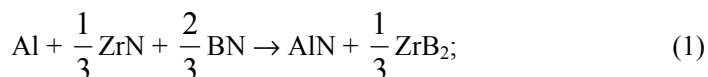
Структура композитів системи cBN—Al—ZrN, отриманих спіканням при високому тиску

Методами електронної мікроскопії досліджено структуру композитів системи cBN—Al—ZrN, отриманих спіканням при високому тиску. На основі аналізу морфологічних особливостей складових композита — продуктів хімічної взаємодії в системі, показано, що така взаємодія може відбуватись як за участю рідкої фази (кристалізація з розплаву Al), так і при безпосередньому контакті тугоплавких складових системи.

Ключові слова: кубічний нітрид бору, композит, високий тиск, реакційне спікання, структура, електронна мікроскопія.

Вступ. Світові тенденції розвитку виробництва надтвердих полікристалічних матеріалів на основі кубічного нітриду бору для різального інструменту (PCBN) пов'язані з їх спеціалізацією, тобто призначенням для обробки конкретних матеріалів при конкретних режимах різання. Відомими світовими фірмами створено композити PCBN в системах cBN—Al, cBN—TiC, cBN—TiN, cBN—TiCN, а також в системах із зазначеними тугоплавкими сполуками титану і деякими металами, в тому числі Al [1, 2]. Серед PCBN, створених в Україні, відомими є киборит-2 і киборит-1 (cBN—Al), киборит-3 (cBN—TiC—Al) [2], а також гексаніт-Р (cBN—wBN) [3]. У наукових виданнях і рекламних проспектах до останнього часу не згадувалися PCBN системи cBN—Al—ZrN.

Основна ідея створення PCBN в системі cBN—Al—ZrN була представлена авторами в [4]. Вона полягає в зміні напрямку реакцій при спіканні в умовах високого тиску шихти cBN—Al, яке досягається добавками ZrN, внаслідок чого основними складовими кераміки, розташованої навколо каркасу cBN, стають продукти реакції — ZrB₂ (замість AlB₂) і AlN, вміст якого при цьому зростає:



Розрахунки балансу маси в реакції (1) і експерименти по спіканню при високих p , T -параметрах шихти з різним (7—32 %) * вмістом ZrN та дослідження фазового складу зразків методом рентгеноструктурного аналізу [4—6] підтвердили цю ідею. Дослідження абразивного зносу зразків показало, що є перспектива його зменшення при вмісті в шихті 14 % ZrN.

Основною проблемою при отриманні таких композитів є незавершеність реакції (1), що спостерігали при кожному складі шихти. Відношення інтенсивності відбиття фаз ZrN і ZrB₂ на дифрактограмах зразків змінювалося від 0,3 до 0,6 при вихідному вмісті 19 і 25—32 % ZrN відповідно [4]. Це могло бути віднесено на рахунок недостатнього вмісту алюмінію в шихті, на що вказував баланс маси в реакціях з 19—32 % ZrN. Але не тільки, бо в зразках з таких шихт поряд з залишковим ZrN ідентифікували в невеликій кількості залишковий Al.

Незавершеність реакції (1), в якій задіяні три фази, могла також бути наслідком кінетичного фактора, тобто створення умов для контакту цих фаз. Різна дисперсність порошків ZrN і cBN (0,86 і 10,9 мкм відповідно) призводила до того, що ZrN розподілявся по поверхні cBN, що при певному вмісті ZrN ускладнювало контакт cBN з Al. Утворення продуктів реакції ZrB₂ і AlN призводило до того, що на певній стадії реакційної взаємодії контакт Al з cBN вже не існував.

Вплив залишкового ZrN на функціональні властивості інструментального матеріалу підлягає окремому дослідженню, адже твердість полікристала, отриманого спіканням порошку ZrN при високому тиску, складає ~ 13 ГПа [7], тобто близька до твердості AlN. Але у всякому випадку фазовий склад композиту має бути керованим. Вирішення такої проблеми потребує оптимізації одночасно фазового і гранулометричного складу шихти, можливо, p , T -параметрів і тривалості спікання. На цьому шляху стає важливим дослідження структури композитів системи cBN—Al—ZrN методами електронної мікроскопії, яке тут автори вперше представляють.

Методика експериментів. Зразки для дослідження отримували спіканням шихти, що містила cBN марки КМ 14/10 (середній розмір частинок $d_{med} = 10,9$ мкм); 10 % Al марки АСД-1 ($d_{med} = 26$ мкм); ZrN, вміст якого в шихті складав 7 і 32 %. Порошок ZrN (х. ч.) виробництва Донецького заводу хімічних реактивів попередньо розмелювали протягом 3 хв в планетарному активаторі АПФ, після чого середній розмір частинок складав $d_{med} = 0,86$ мкм (рис. 1).

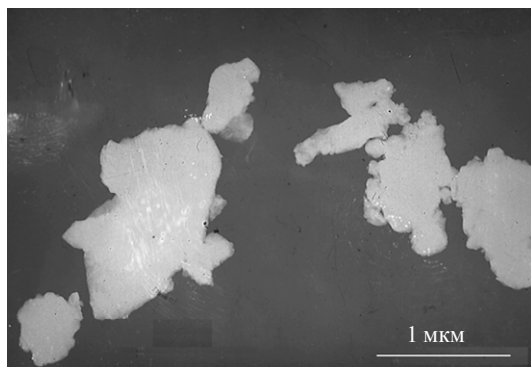


Рис. 1. Типове електронно-мікроскопічне зображення частинок порошку нітриду цирконію після розмелювання.

Як показано на рисунку, порошок ZrN після розмелювання складався з частинок розмірами 0,3—1,0 мкм, які утворювали нещільні агрегати або зростки двох-трьох частинок з суцільними поверхнями спряження. В порошок є як рівновісні частинки, так і зі слідами полідричної огранки. Всі частинки полікристалічні. Окремі зерна можна бачити на

* Тут і далі вміст компонентів шихти надано в % (за масою).

електронно-мікроскопічних зображеннях у вигляді дрібних утворень на поверхнях огранки частинок. Діапазон розмірів зерен ZrN складав 50—80 нм.

Спикання виконували в АВТ типу “тороїд” за двохстадійним режимом. На першій стадії шляхом просочення алюмінію під тиском ($p = 2,5$ ГПа, $T = 1300$ К) досягали його диспергування в шихті. Завершальну стадію спикання виконували при параметрах, що відповідають деформаційному зміцненню структури cBN (7,7 ГПа, 2300 К).

Дослідження структури зразків після спикання проводили на просвічуючому електронному мікроскопі JEM-100CX і растровому мікроскопі з мікроаналізатором CAMECA SX-50. Структуру вивчали методами просвічуючої електронної мікроскопії з мікродифракцією. Для дослідження використовували тонкі фольги композитів, отримані методом іонного травлення, і вугільні репліки від зломів зразків. Зломи отримували під ударним навантаженням при кімнатній температурі безпосередньо перед їх дослідженням.

Результати дослідження. Співставлення електронних мікрофрактограм зразків (рис. 2), отриманих з шихти різного складу, показує, що їх загальною особливістю є досить однорідний розподіл дрібнозернистої (діапазон розмірів зерен 200—300 нм) зв’язуючої фази між зернами cBN.

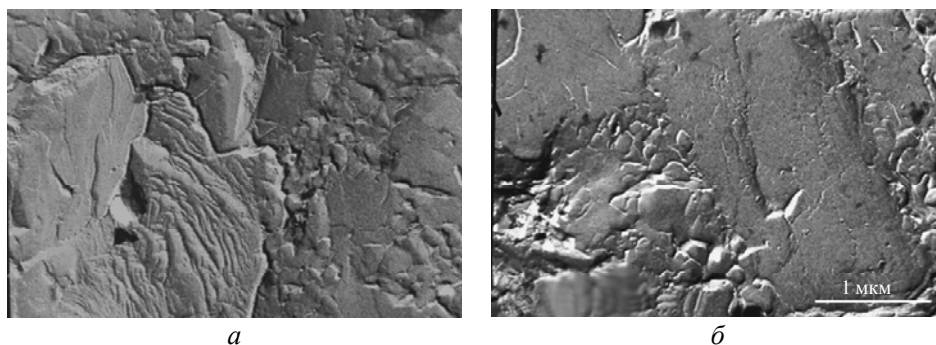


Рис. 2. Типові електронні мікрофрактограми зразків композита з шихти cBN + 10 % Al + 7 % ZrN (а) і cBN + 10 % Al + 32 % ZrN (б).

Різниця між зразками полягає в типових механізмах їх руйнування. У зразку з домішкою в шихті 7 % ZrN реалізується в основному механізм внутрішньозеренного (транскристалітного) руйнування cBN і механізм міжзеренного руйнування прошарків зв’язуючої фази (див. рис. 2, а). Перше, як відомо, показує високу міцність міжфазних границь (cBN—зв’язка) в умовах дії ударного навантаження. Для зразка, де в шихті було 32 % ZrN, є характерним руйнування по міжфазних границях (cBN—зв’язка) і міжзеренних границях у зв’язці (див. рис. 2, б). При цьому на поверхні зерен cBN видно слабкий рельєф, що нагадує форму елементів кулі. Це свідчить про формування зв’язуючої фази за участю процесів хімічної взаємодії з нітридом бору. На це вказує і округлість зерен cBN, які в вихідному стані мали поліедричну огранку.

Фазовий склад зв’язки для обох типів зразків є неоднорідним. Зрідка зустрічаються ділянки зерен AlN. Найбільш типовим є розподіл зерен ZrB₂ по границях зерен нітриду бору. Особливістю є те, що зерна дибориду цирконію можуть знаходитися в границях спряження нітрид бору—нітрид цирконію (рис. 3), або між зернами нітриду бору і іншої не ідентифікованої авторами

фази (рис. 4). Зустрічаються навіть окремі ділянки такої фази, які містять виділення зерен дибориду цирконію (рис. 5).

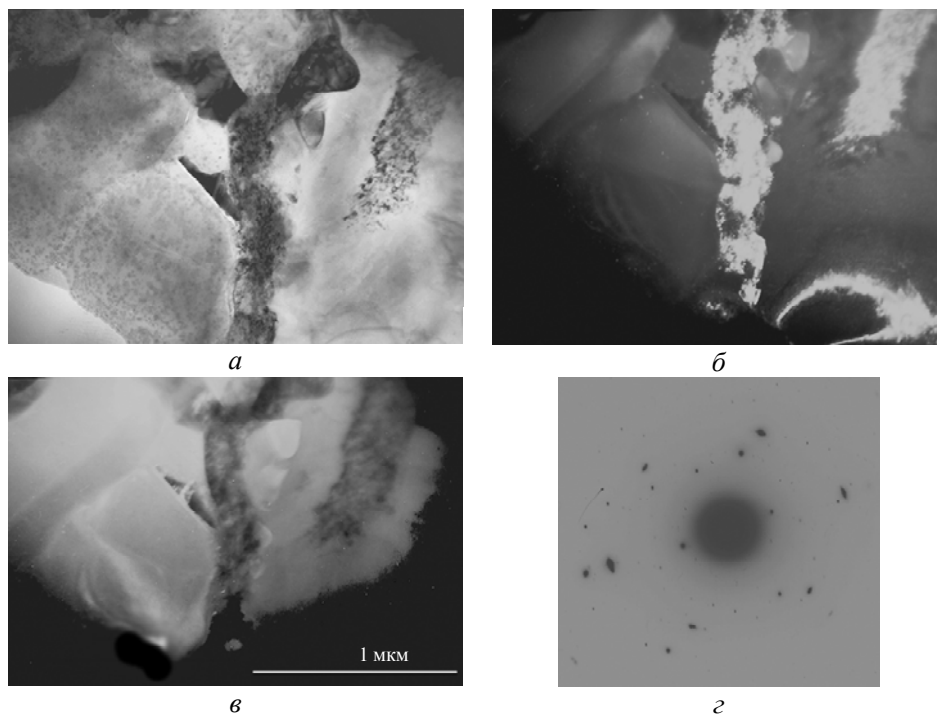


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні зображення зв'язки між двома зернами сBN: світлопільне зображення (а); темнопільне зображення в 100_{ZrN} (б); темнопільне інвертоване зображення у відбитті ZrB_2 (в); мікроелектронограма від всієї ділянки, показаної на світлопільному зображенні (г).

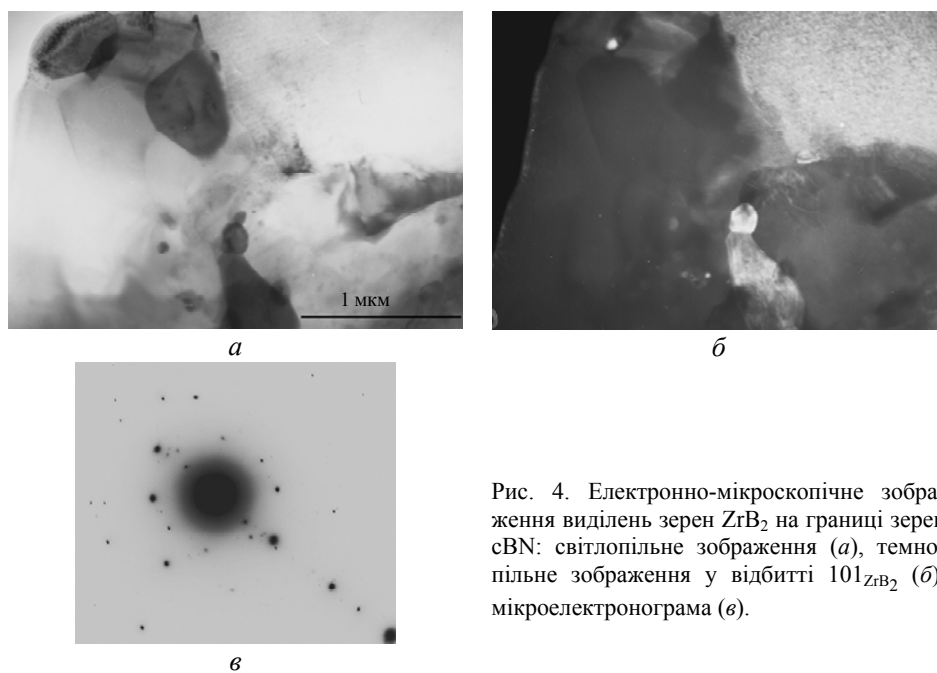


Рис. 4. Електронно-мікроскопічне зображення виділень зерен ZrB_2 на границі зерен сBN: світлопільне зображення (а), темнопільне зображення у відбитті 101_{ZrB_2} (б), мікроелектронограма (в).

Аналіз темнопільних зображень на рис. 3, де показано два зерна cBN і між ними зв'язуючу фазу, свідчить, що тут зв'язка на основі нітриду цирконію, а на границі спряження з кристалом cBN утворюються зерна дибориду цирконію.

На рис. 4 показано типове зображення фрагмента мікроструктури композита, отриманого зі шихти з вмістом 32 % ZrN. Виділення дибориду цирконію утворюються по границях зерен нітриду бору, вони межують з видовженими областями монолітної фази. Можливо ця фаза в процесі спікання знаходилася у вигляді розплаву, тобто це — залишковий алюміній, або твердий розчин певних елементів на його базі. Окремі ділянки такої монолітної фази містять виділення зерен ZrB_2 правильної огранки (див. рис. 5).

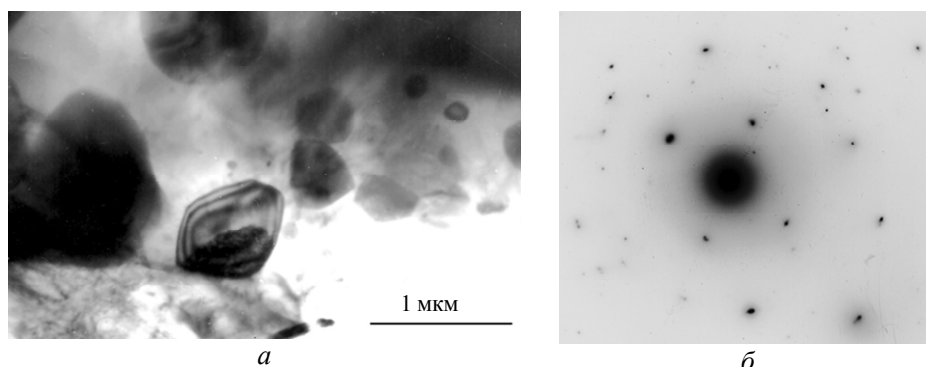


Рис. 5. Зображення зерен правильної огранки ZrB_2 , що знаходяться в монолітній фазі (а); мікроелектронограма від всієї ділянки (б).

У зв'язці є також ділянки, що мають будову, подібну до евтектичної, але їх фазовий склад авторами також не ідентифікований. На рис. 6 наведено типове електронно-мікроскопічне зображення монолітної області в компози-

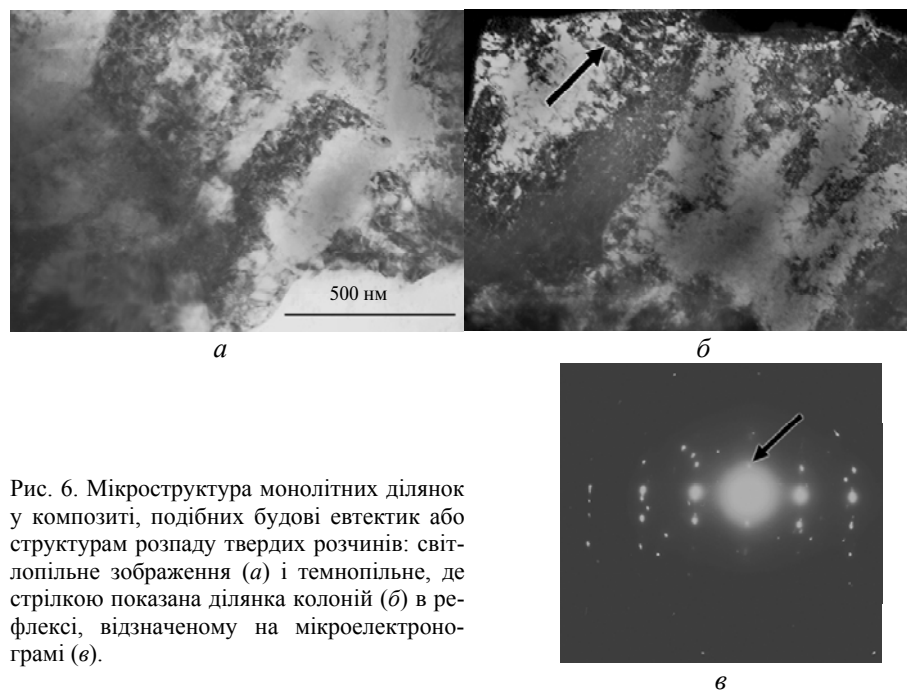


Рис. 6. Мікроструктура монолітних ділянок у композиті, подібних будові евтектик або структурам розпаду твердих розчинів: світлопільне зображення (а) і темнопільне, де стрілкою показана ділянка колоній (б) в рефлексії, відзначеному на мікроелектронограмі (в).

ті. За особливостями мікробудови такі області якісно подібні мікроструктурі евтектичних сплавів і/або мікроструктурам розпаду твердих розчинів.

Аналіз результатів і висновки. Результати електронно-мікроскопічних досліджень підтверджують утворення дибориду цирконію при реакційному спіканні в умовах високого тиску шихти cBN—Al—ZrN і дозволяють запропонувати певні механізми, за якими відбувається реакційна взаємодія.

Така взаємодія може відбуватися як безпосередньо при контактуванні реагуючих компонентів (cBN, ZrN, Al), так і за участю рідкої фази — розплаву алюмінію, шляхом переносу бору, азоту, цирконію з розплавом і подальшою кристалізацією з розплаву продуктів реакційної взаємодії. Про це свідчать морфологічні особливості — монолітні і тонкі границі спряження cBN з зернами інших фаз або правильна огранка зерен ZrB₂ в монолітній фазі.

Монолітна фаза тут не ідентифікована, але найбільш ймовірно, що це фаза на основі алюмінію або евтектика в системі ZrN—ZrB₂.

Як відомо, евтектичним структурам властива крихкість і це може бути причиною руйнування зразків не по міжфазних границях (cBN—зв'язка), а по міжзеренних границях у зв'язці.

Виходячи з вищевикладеного про можливість переносу з розплавом алюмінію не тільки легких елементів, а і цирконію, можна припустити утворення твердих розчинів типу заміщення на базі кристалічних ґраток ZrB₂ або ZrN в системах Zr—N—B, Al—Zr—B або Al—Zr—N, а також інтерметалідів системи Al—Zr.

1. Barry J., Akdogan G., Smyth P. et al. Application areas for PCBN materials // *Ind. Diamond Rev.* — 2006. — **66**, N 3. — P. 46—53.
2. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Беженар Н. П. и др. Киборит: получение, структура, свойства, применение // *Сверхтв. материалы.* — 2001. — № 2. — С. 40—51.
3. Карюк Г. Г., Бочко А. В., Мойсеенко О. И., Сидоренно В. К. Высокопроизводительные инструменты из гексанида-Р. — Киев: Наук. думка, 1986. — 136 с.
4. Кріштова О. В., Беженар М. П., Божко С. А., Білявина Н. М. Структура та властивості полікристалів, одержаних при спіканні порошків cBN з добавками ZrN і Al в умовах високого тиску // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. — Вып. 9. — С. 263—270.
5. Беженар Н. П., Божко С. А., Гарбуз Т. А. и др. Спекание при высоких давлениях порошков cBN с добавками тугоплавких соединений // *Физика и техника высоких давлений.* — 2007. — **17**, № 2. — С. 86—95.
6. Гарбуз Т. О., Кріштова О. В., Беженар М. П. та ін. Фізико-хімічна взаємодія в системах cBN—TiB₂—Al, cBN—ZrN—Al при спіканні під високим тиском і властивості одержаних композитів // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2007. — Вып. 10. — С. 320—327.
7. Коновал С. М., Гарбуз Т. О., Кріштова О. В. та ін. Спікання при високому тиску порошків тугоплавких сполук титану і цирконію // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2007. — Вып. 10. — С. 202—208.

Ін-т надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України
Ін-т проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України

Надійшла 01.09.09