

Глава 14. НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Витязь П.А., Сенють В.Т., Жорник В.И.

*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, E-mail: vsenyut@tut.by*

Введение

Технологии формирования рельефа поверхности изделий общего и точного машиностроения, применяемые сегодня в производственной практике, во многом исчерпали свои возможности и не отвечают современным требованиям. Современный подход к получению поверхностных слоев прецизионных деталей машин, приборов и изделий, производительности и себестоимости их обработки предполагает развитие новых и совершенствование известных методов формирования поверхности. Наиболее значимые тенденции в современной технологии обработки резанием, такие как замена шлифования лезвийной обработкой для деталей высокой твердости, обработка без применения охлаждающих жидкостей или с минимальным смазыванием, микрообработка поставили задачу увеличения эксплуатационных характеристик инструментальных материалов, прежде всего, твердости, трещиностойкости, термостойкости [1]. Физико-механические свойства инструмента, шероховатость и точность обрабатываемых резанием изделий зависит при прочих равных условиях от размеров зерен и кристаллитов используемых при его изготовлении материалов.

Реализация перечисленных тенденций возможна за счет применения инструмента из консолидированных тугоплавких и сверхтвердых наноструктурных композиционных материалов на основе сверхтвердых фаз нитрида бора, т.к. переход к нанометровому диапазону предполагает как повышением физико-механических свойств синтезируемых сверхтвердых материалов, так и эксплуатационных характеристик инструмента на их основе [2].

В настоящее время широкое распространение получили сверхтвердые композиционные материалы на основе микропорошков кубического нитрида бора для чистовой и получистовой обработки деталей из чугунов, закаленных сталей, других труднообрабатываемых материалов взамен традиционных твердосплавных инструментов. Такие композиционные материалы изготавливаются, как правило, из микропорошков размерами не более 20 мкм. Поскольку исходные порошки кубического нитрида бора обладают значительной хрупкостью, то при точении труднообрабатываемых материалов наблюдается скалывание режущей кромки инструмента. Известно, что высокий уровень механических свойств поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) определяется высокодисперсной зеренной структурой [3]. По аналогии с тугоплавкими материалами, которые приобретают пластические свойства в нанодисперсном состоянии [4], сверхтвердые материалы (СТМ), полученные на основе нанодисперсных порошков, либо на основе композиций, включающих нано-, субмикро- и микропорошки, также должны обладать улучшенными физико-механическими характеристиками, в том числе и более высокой пластичностью. Поэтому разработка методов получения сверхтвердых поликристаллов на основе нано- и субмикропорошков плотных форм нитрида бора (кубического и вюрцитного BN) является весьма актуальной практической задачей.

Особенности методов получения, структуры и свойств поликристаллических сверхтвердые материалы (ПСТМ) на основе КНБ

В промышленном производстве различных изделий постоянно используются материалы с повышенными прочностью, твердостью, износостойкостью, что вызывает определенные трудности при их механической обработке [5]. Данное обстоятельство обуславливает необходимость создания эффективных материалов для режущего инструмента. Существующие сверхтвердые материалы – алмаз и кубический нитрид

бора (КНБ, cBN) по твердости превышают большинство конструкционных материалов в 2-5 раз и в значительной мере соответствуют требованиям, предъявляемым к режущим инструментам большинства современных отраслей промышленности. Промышленностью производится широкая гамма так называемых поликристаллических сверхтвердых материалов – ПСТМ на основе КНБ. Основу их структуры составляют, как правило, микропорошки КНБ каталитического синтеза. Помимо высокого значения твердости инструментальные материалы должны обладать и другими свойствами – прочностью, теплопроводностью, термостойкостью и др. Управление процессами формирования структуры поликристаллов позволяет создавать материалы с требуемыми сочетаниями свойств [6,7].

Технологии изготовления ПСТМ из КНБ предполагают воздействие высоких давлений (5-12 ГПа) и температур (1500-2600 К) на порошки BN различной дисперсности и фазового состава [8]. Классификация ПСТМ основана на способе их получения и особенностях структуры [9]. В таблице 1 представлены некоторые типы ПСТМ на основе КНБ и способы их получения различными производителями.

В отличие от монокристаллов природного алмаза и КНБ, которые при приложении нагрузки разрушаются в основном в направлении приложения силы по плоскостям спайности, образцы из поликристаллического КНБ разрушаются на несколько частей путем образования радиальных трещин в направлении перпендикулярном направлению действия силы. ПСТМ на основе КНБ из-за своей структуры значительно лучше монокристаллов сопротивляются ударным нагрузкам и, несмотря на меньшую твердость по сравнению с природным алмазом, имеют более высокие значения пределов прочности на растяжение и поперечный сдвиг. При этом ударная прочность поликристаллов зависит от размеров зерен и с их увеличением снижается.

Таблица 1 – Способы получения ПСТМ на основе КНБ

Группа	Способ получения	Марка материала, фирма
1	Переход ГНБ-КНБ в присутствии растворителя Переход ГНБ-КНБ Переход вюрцитного BN в КНБ	Композит 01 (НПО "Ильич", Россия) Композит 02 (ИФТТИП, Беларусь) Композит 10 (ИПМ, Украина) Композит 09 (ООО Микротехника, Россия) WBN-T4, WBN-T5, WBN-T8 (NipponOi&Fats Co, Япония)
2	Спекание порошков КНБ с активирующими добавками	Amborite (Element Six, De Beers Group of Companies) Киборит (ИСМ, Украина) Композит 05, Композит 07 (ООО Сутекс, Россия)
3	Формирование двухслойных пластин на твердосплавной подложке с рабочим слоем из КНБ	BZN Comрах (General Electric, США) КТП (ИСМ, Украина) BN100 (Sumitomo Electric Ind., Япония) DBC50, DBC80 (De Beers) Q-bonite BX 230, Q-bonite BX 241 (Toshiba Tyngoloy, Япония) Ambrosit (Element Six, De Beers Group of Companies)

Нитрид бора BN известен в виде четырех полиморфных модификаций, отличающихся кристаллическими структурами: графитоподобной (гексагональной) hBN, ромбоэдрической rBN, вюрцитной wBN и кубической cBN. Гексагональный BN является исходным сырьем для получения всех остальных модификаций. В инструментальном производстве используются только wBN и cBN.

Для инструментальных ПСТМ на основе нитрида бора характерен широкий диапазон физико-механических свойств (табл.2), связанный с технологией получения заготовки и формируемой при этом структурой материала.

Таблица 2 – Физико-механические свойства ПСТМ на основе КНБ

Свойства	Марка ПСТМ											
	Композит			Кибрит	КТП	Amorite	BZN-Comrax	Sumiboron		Wurzin		DBC 50
	01	02	10					BN100	BN200	WBN T4	WBN T8	
Твердость по Кнуппу, ГПа	32-38	38	30-38	32-36	25-33	28,5	35-45	40-45	30-35	2 8-34	4 0	2 8
Плотность, г/см ³	3,31-3,45	3,42-3,50	3,34-3,50	3,20-3,34	-	3,37	3,48	-	4,2	-	-	-
Прочность, ГПа	На сжатие	3,25-3,15	4,0-6,5	2,0-4,0	2,6-3,2	-	-	-	-	-	-	-
	На растяжение	0,43-0,49	-	0,26-0,39	0,32-0,37	-	0,45	-	0,45	-	-	-
	На изгиб	0,70-0,98	0,68-0,70	1,2-1,5	0,55-0,65	-	0,57	-	0,47	-	-	-
Коэф. трещиностойкости, K _{IC} , МПа·м ^{1/2}	3,7-4,2	10,8 в	7,1 а	13,5 в	14,5-16,1 с	13,1 а	8,6 с	7,0 с	6,6 в	-	-	-
Модуль Юнга, ГПа	680-720	720	650-780	850-910	-	680-720	-	-	814	-	-	-
Коэф. Пуассона	0,16	-	0,15	0,16	-	0,22	-	-	-	-	-	-
Теплопроводность, Вт/(м·К)	60-80	85	30-60	100	80	110-135	-	34-38	24-36	-	-	-
Термостойкость на воздухе, К	1343-1473	1273-1423	1273-1373	1573	-	1273-1473	-	-	-	-	-	-
Размер зерен, мкм	5-20	0,2-5	0,1-0,3	3-14	-	0,12	1,0	0,3-2,0	-	-	-	-

Примечания: пирамида Виккерса «а»: * – нагрузка 10 Н; пирамида Берковича «в»: * – нагрузка 20 Н; ** – нагрузка 10 Н; *** – нагрузка 5 Н; пирамида Кнуппа «с»: – нагрузка 20 Н.

Как и алмазные поликристаллические материалы, ПСТМ на основе нитрида бора представляют собой одно- или двухслойные композиты. Толщина режущего слоя двухслойного материала достигает в зависимости от марки изделия 0,5-1,6 мм. Использование в качестве подложки твердых сплавов, имеющих, как правило, более высокие прочностные свойства, позволяет достичь высокой размерной точности режущих пластин. В этом случае при перезаточках возможно практически полное использование всего режущего элемента. Гамма выпускаемого инструмента весьма разнообразна за счет малоразмерных и фасонных пластин.

В качестве добавок и связок при спекании используют отдельные вещества или многокомпонентные композиции. Для производства ПСТМ используется широкий класс материалов, включающий практически все тугоплавкие металлы, металлоподобные и неметаллические тугоплавкие соединения, оксиды, а также металлы группы Fe, Al, Si.

Все добавки условно можно разделить на две группы:

- содержащие металлы и сплавы, обеспечивающие спекание сBN в присутствии жидкой фазы;
- содержащие тугоплавкие частицы, которые в процессе спекания не расплавляются.

Многокомпонентные композиции состоят из тугоплавких карбидов, карбидонитридов, нитридов, боридов, силицидов переходных металлов групп IVa, Va, VIa Периодической системы, их смесей или твердых растворов, металлов или

интерметаллидов. В качестве легкоплавкой составляющей наиболее часто используют металлы группы Fe, Al, Ti.

При рассмотрении термостойких ПСТМ на основе cBN следует учитывать принадлежность материала к одно- или многокомпонентным системам. Термостойкость таких материалов определяется как термической устойчивостью BN, так и изменением свойств связующего и примесей. При этом термостойкость композита на воздухе определяется двумя процессами: окислением cBN и wBN кислородом воздуха и обратным фазовым переходом в hBN.

Анализ данных по окисляемости ПСТМ со связкой на основе соединений Al показывает, что степень окисления материалов незначительно увеличивается с ростом температуры до 1173 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсификации образования газообразных продуктов окисления, а далее - к испарению азота и окислению бора. ПСТМ со связкой на основе Si обладают более высокой термостойкостью, хотя при повышении температуры до 1573 К также происходит испарение азота и его оксидов, возгонка окиси бора.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показывает, что wBN менее стоек к окислению. Так для ПСТМ Композит 10, содержащего 50% wBN, по мере повышения температуры его количество снижается, а при 1473 К он исчезает полностью.

В целом, для ПСТМ на основе плотных модификаций нитрида бора характерна твердость по Кнуппу 28-40 ГПа, трещиностойкость 4-16 МПа·м^{1/2}, модуль Юнга 560-910 ГПа, теплопроводность 25-135 Вт/(м·К), термостойкость на воздухе 1273-1673 К.

Предел прочности на сжатие таких материалов выше предела прочности на растяжение и изгиб соответственно в 4,5-30 и 1,5-2 раза.

Структурное состояние и состав ПСТМ определяют особенности их деформации и механизм разрушения, прочность и работоспособность при использовании в инструменте. Данному классу инструментальных материалов присуще как внутризеренное, так и межзеренное разрушение. Внутризеренное разрушение свидетельствует о том, что в нем реализуется максимальная прочность зерен КНБ. Химические свойства BN во многом определяют возможность его использования в качестве инструментального материала, поскольку его химическая активность влияет на характер контактного взаимодействия с обрабатываемым материалом и окружающей средой.

Термодинамические оценки взаимодействия BN с металлами, карбидами, боридами, нитридами позволили установить, что в интервале температур 297-1403 К химическое сродство к BN уменьшается вдоль длинных переходов Периодической таблицы от Ti к Cr, от Zr к Mo, от Hf к W. Сродство металлов по группам повышается от Ti к Hf, от V к Ta, для металлов VI группы такой четкой зависимости не наблюдается. Косвенной оценкой сродства в некоторой степени может служить величина коэффициентов трения с различными материалами (табл.3).

Таблица 3 – Коэффициенты трения ПСТМ на основе КНБ

Обрабатываемый материал	Композит 01	Композит 10
Сталь ШХ15, HRC 62-64	0,12-0,31	0,10-0,21
Инструментальная сталь, HRC 62-64	0,20-0,40	0,14-0,31
Быстрорежущая сталь, HRC 62-64	0,14-0,20	-
Углеродистая сталь, HRC 50	-	0,26-0,31
Углеродистая сталь, HB200	-	0,47-0,61
Серый чугун, HB190	-	0,42-0,61
Латунь	0,42-0,68	0,36-0,51

В среднем коэффициенты трения композитов по закаленным сталям составляет 0,1-0,4. При снижении твердости контактирующего материала с HRC 50 до HB 200 величина коэффициента трения увеличивается до двух раз. По закаленным сталям его значение существенно меньше, чем у твердых сплавов (0,4-0,6). Высокое значение для латуни объясняется, вероятно, интенсификацией адгезионных явлений в контакте с композитом.

Коэффициент трения зависит не только от свойств контактирующих материалов, но и от скорости скольжения и давления в контакте. С увеличением скорости скольжения он снижается, причем разница значений при большой скорости обработки не зависит от значения нагрузки в контакте. Зависимость коэффициента трения от удельной нагрузки имеет экстремальный характер. С понижением твердости обрабатываемого материала минимум этой зависимости сдвигается в сторону меньших контактных давлений. Каждому обрабатываемому материалу соответствует оптимальный инструментальный материал, отличающийся от других типов характеристиками зерен КНБ, режимами получения инструмента, связкой, соотношением концентрации sBN и wBN и т.д. Оптимальной концентрации BN соответствует состав материала инструмента, обеспечивающий максимальную работоспособность при обработке. В этом случае в композите реализуется такое сочетание его структуры и свойств, которое обеспечивает его минимальный износ при заданных условиях эксплуатации. При этом вовсе не обязательно достижение максимально высоких характеристик материала инструмента. Поскольку номенклатура обрабатываемых материалов чрезвычайно разнообразна, из-за экономических соображений использование определенных марок ПСТМ целесообразно для обработки не каждого материала в отдельности, а их групп и классов.

Инструментальные материалы из синтетических сверхтвердых материалов на основе нитрида бора, применяемые в режущем инструменте, получили общее название «композиты».

Все композиты на сегодняшний день классифицируются на 10 групп:

- композит 01 (Эльбор-Р и Эльбор-РМ);
- композит 02 (Белбор);
- композит 03 (Исмит);
- композит 05 (композиты 05И, 05ИТ, 05ИТ2С);
- композит 09 (ПТНБ);
- композит 10 (Гексанит-Р), 10Д (двухслойные пластины Гексанита-Р с подложкой из безвольфрамового сплава).

Остальные группы заполняются по мере создания новых сверхтвердых материалов.

Композиционные наноструктурные материалы на основе КНБ. Уменьшение размеров частиц, составляющих нанокompозитную структуру, приводит к тому, что на объемные свойства материала начинают влиять его поверхностные характеристики, а с определенных размеров (10-100 нм) поверхностные свойства начинают доминировать над объемными и определять свойства системы в целом.

Путем варьирования структурными и размерными параметрами (толщиной пленок, размерами нановключений, структурой границ раздела и пр.) в широких пределах возможно осуществлять изменение энергетических характеристик создаваемого материала, а значит, получать необходимую комбинацию различных свойств, в том числе и механических (например, сочетание высокой твердости и пластичности). Последнее обстоятельство является особенно важным для инструментальных СТМ.

В настоящее время в ряде исследований показано, что уменьшение дисперсности исходных порошков BN до 1-5 мкм с добавками наноразмерных порошков sBN и керамических связующих приводит к формированию ультрадисперсной структуры композитов СТМ и повышению их физико-механических свойств в 1,5-2 раза [10,11].

Одними из первых представителей наноструктурных СТМ, которые были разработаны в СССР в 70-х годах прошлого столетия, являются композиты на основе нитрида бора, известные под марками «Гексанит-Р» и ПТНБ. ПСТМ на основе вюрцитного нитрида бора (ВНБ) «Гексанит-Р» (композит-10) получают горячим прессованием порошка ВНБ при высоких давлениях и температурах, обеспечивающих частичное превращение ВНБ в сфалеритную модификацию [12]. При этом в качестве исходного сырья используются частицы ВНБ взрывного синтеза размером до 1,5 мкм. Частицы порошка ВНБ имеют поликристаллическое строение и состоят из зерен

размером около 0,1-0,3 мкм с высокой степенью дефектности кристаллической решетки. Термодинамические условия спекания подбираются таким образом, чтобы произошло частичное превращение ВНБ в КНБ с образованием трехфазного продукта, в котором содержится до 40 мас.% ВНБ и до 5 мас.% ГНБ, остальное – КНБ. Такой поликристаллический материал имеет тонкокристаллическую структуру, в котором мелкие кристаллы ВНБ цементируют образовавшиеся в результате фазового превращения более крупные кристаллы КНБ (1-5 мкм). По мере превращения ВНБ в КНБ также возрастает совершенство текстуры ВНБ и КНБ. Дальнейшее увеличение степени превращения вызывает размытие текстуры КНБ вплоть до ее полного исчезновения. «Гексанит-Р» по сравнению с другими материалами на основе нитрида бора обладает наиболее однородной зеренной структурой и характеризуется наибольшей твердостью в диапазоне температур 20–1100 °С [9,12]. Сочетание высоких физико-механических свойств (твердость – на уровне 40–45 ГПа, трещиностойкость-16-18 МПа·м^{1/2}), обусловленных тонкокристаллической структурой материала позволяет производить обработку резанием с ударными нагрузками закаленных сталей с твердостью HRC 58–64 и выше, серых и высокопрочных чугунов (НВ 200-600), износостойких покрытий на высоких скоростях резания. Например, при обработке закаленных сталей применение резцов из «Гексанита-Р» позволяет получить шероховатость обработанной поверхности Ra порядка 0,08 мкм и получить точность обработки 1-2 класса, а также устранить структурные изменения в поверхностном слое обрабатываемой детали.

Поликристаллы, близкие по свойствам к «Гексаниту-Р», известные под маркой ПТНБ (композит-09), получают спеканием при высоких давлениях и температурах смесей порошков ВНБ и КНБ, причем содержание ВНБ может варьироваться в пределах от 20 до 80 мас.%. Материал характеризуется большей неоднородностью зеренной структуры по сравнению с «Гексанитом-Р». Исходные зерна КНБ (наполнитель) размером 0,1-5 мкм находятся в сильнодеформированном состоянии, что в сочетании с высокодисперсной структурой материала обеспечивает его высокую прочность.

В ИСМ НАН Украины разработан новый инструментальный материал на основе КНБ с названием «Гетеронит», структурное состояние которого условно позволяет классифицировать его как гетероструктурный нанокомпозит [13]. При его разработке был выбран принципиально новый подход, сущность которого заключалась в армировании высокопрочным наполнителем матрицы, формирующейся в результате спекания шихты на основе КНБ. Структура композита характеризуется исключительно высокой дисперсностью составляющих и высоким уровнем деформационного упрочнения. Деформационно упрочненные поликристаллические частицы КНБ в композите цементированы относительно «вязкой» керамической матрицей также на основе КНБ. Микроструктура материала представлена зернами КНБ двух масштабов. Основная составляющая образована ультрадисперсными зернами КНБ с размерами от десятков до сотен нанометров. Вторая составляющая, играющая роль цементирующей матрицы, представлена относительно крупными зернами КНБ микронных размеров. Распределение мелких и крупных зерен по образцу в целом однородно. Микротвердость такого композита составляет порядка 36-39 ГПа, трещиностойкость-5,3 МПа·м^{1/2}. Испытания в условиях продольного течения без удара материалов на никелевой основе: покрытия ПГ-10Н-01 (HRC 58-62) и жаропрочного сплава ХН77ТЮР (HV 3,8 ГПа) показали преимущество разработанного композиционного материала перед композитами, изготовленными только из зерен микронных размеров. Инструмент, оснащенный разработанным композитом, позволяет обрабатывать напыленные покрытия и жаропрочные сплавы при больших величинах подач и на значительно более высоких скоростях резания. Деформационное упрочнение структуры материала препятствует разрушению с осыпанием режущей кромки резца, тем самым обеспечивает работоспособность резцов при повышенных температурах.

Однако получение таких материалов требует значительного увеличения давления спекания (свыше 7 ГПа) и температуры (1900-2200 °С), что существенно удорожает себестоимость производства. Поэтому снижение технологических режимов

синтеза и увеличение за счет этого сроков эксплуатации аппаратов высокого давления (АВД) также является одной из приоритетных задач в области синтеза ПСТМ на основе КНБ.

Исходные материалы, методики получения и исследования исходных порошков и синтезированных композиционных материалов

В качестве основы сверхтвердых композитов в наших исследованиях использовали микропорошки cBN с размерами частиц 1–10 мкм, синтезированные из гексагонального нитрида бора (ГНБ) в системе Mg–B–N, а также наноструктурные субмикропорошки cBN с размерами частиц до 1 мкм. Все порошки cBN были синтезированы в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси. Нитрид титана (TiN), нитрид алюминия (AlN), карбонитрид титана (TiCN), нитрид кремния (Si₃N₄) и их композиции, применяемые в качестве связующих и легирующих добавок, получены в Институте структурной макрокинетики РАН (г. Черноголовка) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Смешивание композиционных шихт производили в аттриторе в среде этилового спирта в течение 15 мин. Использовали порошки гексагонального нитрида бора (hBN) производства ПАО «Запорожабразив» (Украина) с содержанием гексагональной фазы 97–98 % с размерами частиц от 5 до 100 мкм.

Кроме порошков cBN и hBN в работе использовали наноструктурный порошок wBN взрывного синтеза с размером зерен размером около 0,1–0,3 мкм производства Запорожского абразивного комбината. Общее содержание нитрида бора в исходном порошке wBN составляет 98,0–98,9 % при содержании собственно wBN в пределах 95,5–96,1%.

Механическую активацию порошков hBN осуществляли в аттриторе вертикального исполнения при скорости вращения импеллера 500 и 700 об/мин.

Модифицирование исходных порошков wBN и cBN проводили путем их химико-термической обработки, которая заключается в осаждении на поверхность и диффузионном насыщении поверхностного слоя частиц порошка элементами, взаимодействующими с BN в условиях термобарического спекания.

Термобарическое спекание композиционных сверхтвердых материалов осуществляли в аппаратах высокого давления (АВД) типа «наковальня с лункой» в диапазоне 2,0–8,0 ГПа в области 800–2200 °С. В качестве среды, передающей давление, служил контейнер из литографского камня, внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом [2,3]. Для оценки давления в камере синтеза при комнатной температуре использовали метод калибровки, основанный на сопоставлении усилия прессы и давления полиморфного превращения в реперном веществе. В качестве реперов при давлении до 10 ГПа использовали висмут (Bi). Измерение температуры осуществляли без приложения давления с помощью хромель-алюмелевой термопары. Для управления заданными параметрами спекания (длительность и мощность нагрева, а также усилие нагружения) применяли контроллер, разработанный на базе PC-совместимой промышленной рабочей станции.

Рентгеновские исследования полученных материалов выполнены на дифрактометре фирмы «Bruker» D8 ADVANCE в Cu-K_α излучении в автоматическом режиме съемки. Фазовый анализ проведен ПО EVA с применением базы рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Полуколичественный фазовый анализ (S-Q) проводился с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio). Определение периода кристаллической решетки, размеров кристаллитов, каждой структурной составляющей выполнено в программном обеспечении Diffrac «TOPAS».

Структурные исследования образцов проводили с помощью оптического микроскопа Микро-200 (ПО «Планар») и на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 (ОДО «МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме.

Микротвердость полученных образцов измерялась на микротвердомере «ПМТ-3» в соответствии с ГОСТ 9450-76 при нагрузке 200 г.

Испытания режущих свойств полученных материалов проводили, согласно ГОСТ 18097–93, по методике «Методические указания по ускоренным испытаниям инструментов из новых сверхтвердых материалов» на токарно-винторезном станке 16К20. Пластины из композитов на основе КНБ крепили к державке резца механическим способом. Испытания режущих свойств проводили в режиме непрерывного резания на заготовках из стали ШХ 15 диаметром 23 мм и длиной 109 мм, закаленной до HRC 57–60 ед. Режимы резания: продольная подача 0,1 мм/об, глубина резания 0,2 мм (0,1 мм на сторону), скорость резания 175 м/мин.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Спекание ПСТМ из микро- и наноструктурного КНБ с добавками наноструктурных тугоплавких соединений (компонентов), полученных методом СВС. Ранее установлено [1,8], что для получения сверхтвердых композиционных материалов (КМ) на основе сBN, применяемых в металлообработке, достаточно эффективными связующими соединениями являются микропорошки нитридов титана и алюминия. Определены границы температурного диапазона, в пределах которого целесообразно проводить спекание порошковых композиций для получения режущего инструмента в пределах 1600–1900 оС при давлениях спекания 4,5–5,5 ГПа. Полученный в результате проведенных экспериментов сверхтвердый КМ обладает удовлетворительной стойкостью при обработке чугунов на операции фрезерования, однако при лезвийной обработке закаленных сталей материал имеет недостаточную износостойкость.

Наличие в составе композита микро- и наноразмерных компонентов тугоплавких соединений, механо- и термоактивационная обработка реакционной шихты служат предпосылками для повышения эксплуатационных свойств сверхтвердых КМ по сравнению с известными материалами типа «Композит 01», «Композит 05», «Композит 07», «Киборит» за счет увеличения твердости и износостойкости [7,8].

Спекание субмикropорошков сBN и композиционных нанопорошков TiN – AlN. Свойства СКМ в значительной степени определяются качеством исходных компонентов, в первую очередь, используемого порошка сBN. Обычно для получения композиционных материалов применяют микропорошки сBN, дробленые из крупнозернистых порошков или спеков до размера зерен менее 40 мкм, которые затем классифицируют на фракции. В настоящей работе микро- и субмикropорошки сBN получали непосредственно в процессе синтеза из ГНБ. На рисунке 1 показан внешний вид синтезированных субмикropорошков сBN.

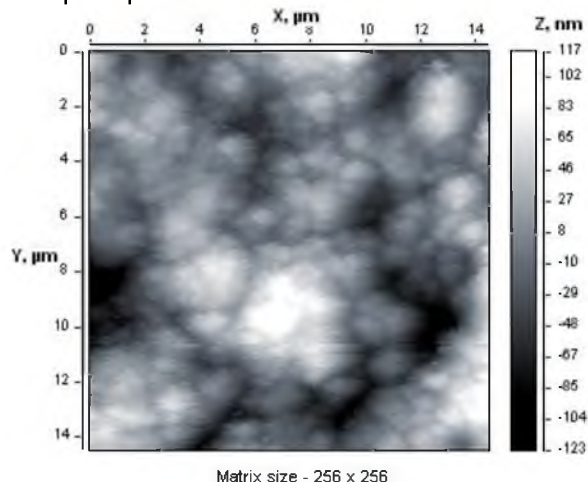


Рисунок 1 – Структура субмикropорошка сBN после химической очистки

На рисунке 2,а,б приведены изображения нанопорошков TiN и AlN, синтезированных в Институте структурной макрокинетики и материаловедения РАН (г. Черноголовка), которые использовались в экспериментах по получению КМ.

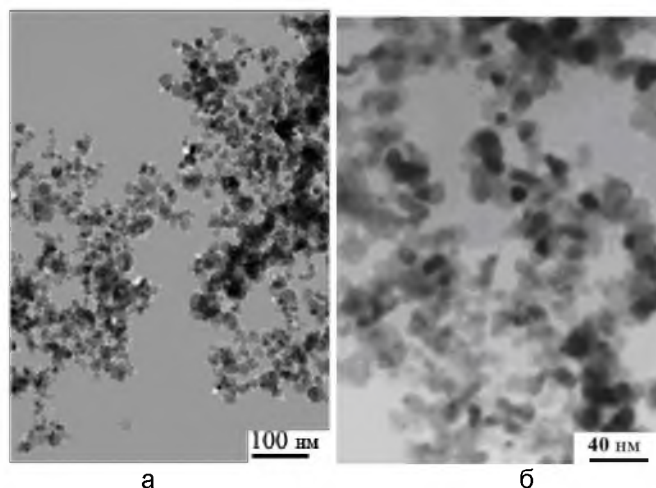


Рисунок 2 – Нанопорошки TiN (а) и AlN (б)

Вначале готовили шихту, состоящую из субмикророшка cBN и нанопорошков в системе TiN–AlN (в соотношении 50:50 и 80:20 мас.% TiN и AlN соответственно). Спекание проводили в диапазоне 4,5–7,7 ГПа при температурах 1450–1800 °С в течение 20 с. На рисунке 3,а,б показана структура образцов, полученных из состава шихты 70 мас. % cBN + 30 мас.% TiN–AlN (50:50 мас.%) при 1650 °С и давлениях 5,5 (рис.3,а) и 7,7 ГПа (рис.3,б).

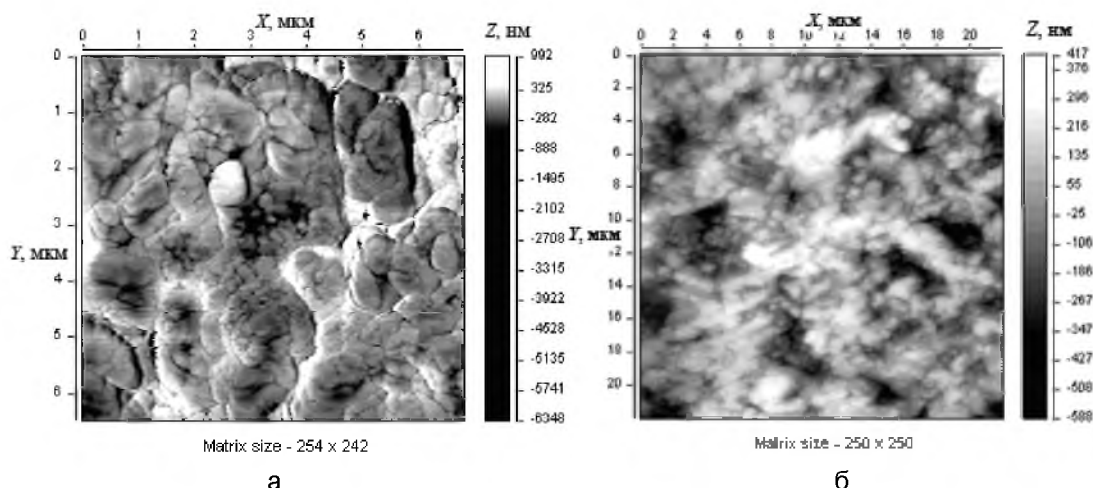


Рисунок 3 – АСМ – структура образцов композитов на основе cBN и 30 мас.% TiN – AlN (50:50), полученных при 1650 °С и давлениях 5,5 (а) и 7,7 ГПа (б)

Приведенные данные, а также анализ структуры образцов показали, что сверхтвердый материал, полученный с применением субмикророшка cBN и наноразмерных тугоплавких компонентов в диапазоне 4,5–5,5 ГПа, характеризуется пористостью 2–10 %. При этом износ режущей кромки резцов на основе полученного материала при резании закаленной до 60 ед. HRC стали ШХ-15 превысил 0,3 мм, что значительно уступает материалу «Композит 05», испытанному в аналогичных условиях.

Исследования режущих свойств композиционных материалов, спеченных при 7,7 ГПа и обладающих более высокой плотностью, показали, что износ режущей кромки резцов на основе разработанного материала составил 0,10–0,12 мм, а время обработки до полного износа режущей кромки увеличилось на 20 мин по сравнению с материалом, полученном при более низком давлении.

Спекание микророшков cBN и TiCN с размерами частиц 1–10 мкм с добавкой нанопорошков TiCN. Были проведены исследования по спеканию сверхтвердого КМ на основе микророшков cBN и TiCN с размерами частиц 1–10 мкм с добавкой нанопорошков TiCN. Приготовлена серия образцов с содержанием TiCN в количестве

10–90 мас. %. Образцы получали при давлении 7,7 ГПа в области 1900–2100 °С. В результате спекания под давлением изготовлены цилиндрические блоки диаметром 4,5 и высотой 6,0 мм. Ниже на рисунке 4 приведены структуры полученных образцов различных составов.

Из анализа структуры материала с различным содержанием TiCN следует, что наиболее однородной структурой обладают образцы с содержанием карбонитрида титана в количестве 20–50 мас. %. При более высоком содержании наблюдается появление трещин.

В таблице 4 приведены значения микротвердости и износа задней режущей кромки резцов на основе КМ в системе cBN–TiCN в зависимости от содержания TiCN. Установлено, что наибольшая микротвердость у спеченного материала достигается при содержании TiCN в шихте в количестве 20 мас. %. В этом случае значение микротвердости изменяется от 3800 кг/мм² для фазы TiCN до 8200 кг/мм² для сверхтвердой фазы. Со значениями микротвердости хорошо коррелируют показатели износа резцов при обработке закаленной до 60 ед. HRC стали ШХ-15.

Фазовый анализ спеченных в оптимальных условиях образцов cBN–TiCN показал наличие в них кроме cBN и TiCN гексагонального BN (S-Q~0,5 %), образовавшегося в результате обратного превращения из cBN, а также CaCO₃ (S-Q~0,5 %), поступившего в реакционную зону из контейнера на основе литографского камня.

Из результатов экспериментов видно, что резцы на основе КМ cBN–TiCN с содержанием TiCN 10–30 мас. % обладают износостойкостью при резании закаленных до 60 ед. HRC сталей (в частности, ШХ-15) в пределах 0,08–0,32 мм. С увеличением содержания TiCN твердость и износостойкость резцов снижаются.

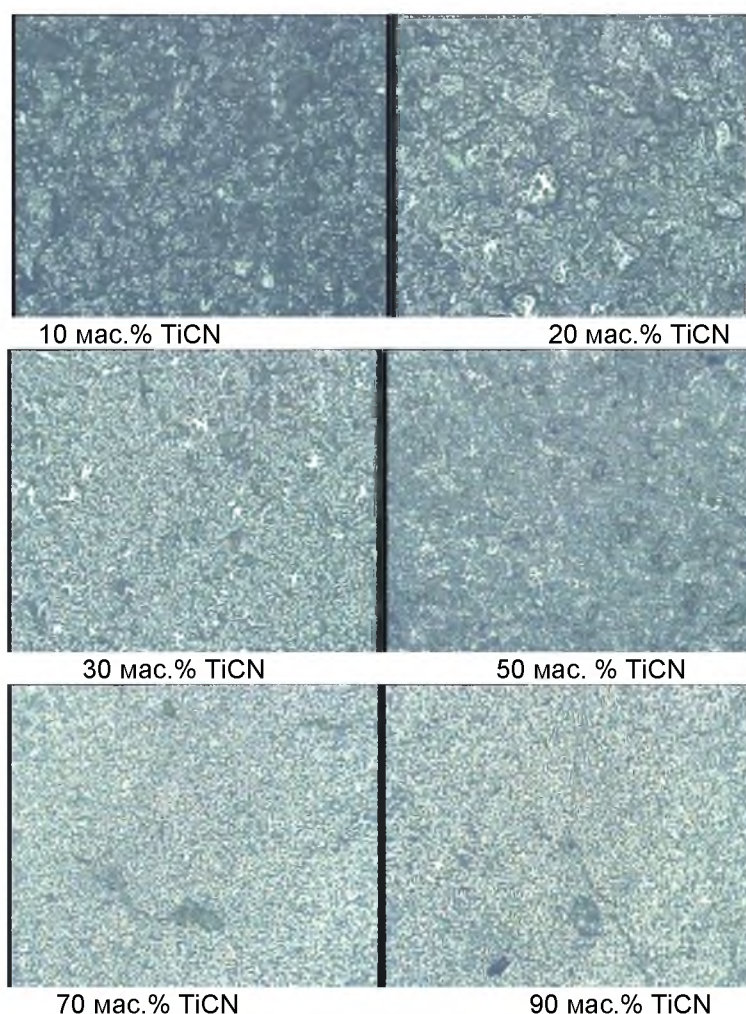


Рисунок 4 – Микроструктура образцов составов cBN– (10 – 90 мас. %) TiCN, полученных при давлении 7.5 ГПа в области температур 1900 – 2100 °С (x 400)

Таблица 4 – Зависимость микротвердости и износа задней режущей кромки резцов от содержания TiCN

Содержание TiCN, мас. %	10	20	30	50	70	90
Микротвердость, кг/мм ² :						
фаза BN _{куб}	3000	8200	2540	2500	2820	2700
фаза TiCN	2300	3800	2140	2200	2640	2200
Износ задней режущей кромки, мм	0,18	0,08	0,32	0,36	0,46	раскол

Получены образцы сверхтвёрдого КМ из шихты, содержащей 95 мас.% микропорошков cBN и 5 мас. % наноструктурного TiCN нестехиометричного состава (TiC_{0,5}N_{0,5}). Одну партию образцов спекали под давлением 5,5 ГПа в области 1750–1950 °С в течение 20 с, другую партию получали при давлении 7,7 ГПа в диапазоне 1800–2100 °С в течение 15 с. В таблице 5 представлены данные зависимости плотности синтезированных композитов от температуры спекания.

Таблица 5 – Зависимость плотности композитов от температуры спекания

№ п/п	Состав, мас. %	Давление синтеза, ГПа	Температура синтеза, °С	Время синтеза, с	Плотность, г/см ³	Относит. плотность, %
1.	95 cBN + 5 TiC _{0,5} N _{0,5}	5,5	1750	20	3,351	95,0
2.	95 cBN + 5 TiC _{0,5} N _{0,5}	5,5	1850	20	3,371	95,3
3.	95 cBN + 5 TiC _{0,5} N _{0,5}	5,5	1950	20	3,383	95,7
4.	95 cBN + 5 TiC _{0,5} N _{0,5}	7,8	1800	15	3,481	98,4
5.	95 cBN + 5 TiC _{0,5} N _{0,5}	7,8	1800	45	3,459	97,8
6.	95 cBN + 5 TiC _{0,5} N _{0,5}	7,8	1900	15	3,500	99,0
7.	95 cBN + 5 TiC _{0,5} N _{0,5}	7,8	1900	15	3,471	98,2
8.	95 cBN + 5 TiC _{0,5} N _{0,5}	7,8	2000	15	3,520	99,5
9.	95 cBN + 5 TiC _{0,5} N _{0,5}	7,8	2100	15	3,536	99,9

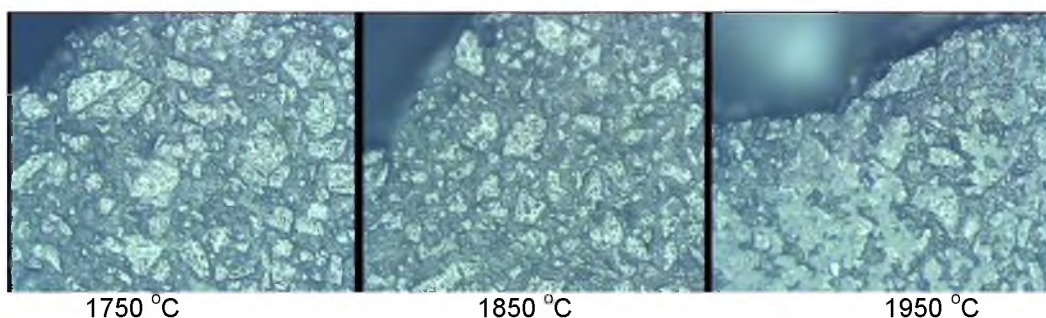


Рисунок 5 – Микроструктура кромки образцов составов cBN(размер зерен менее 40 мкм) – 5 мас. % TiCN, полученных при давлении 5,3 ГПа в области температур 1750 – 1950 °С (x 400)

Из полученных данных следует, что с повышением давления и температуры спекания плотность образцов увеличивается. При давлении 7,7 ГПа и температуре спекания 2100 °С значение плотности спеченного КМ приближается к расчетному, а его относительная плотность составляет 99,9%. Износ задней режущей кромки режущего элемента на основе образца СКМ, спеченного при оптимальных технологических параметрах спекания, составил 0,06 мм при точении стали ШХ-15 в условиях прерывистого резания. Данное значение на 25 % ниже величины износа инструмента из СКМ с добавками микропорошков TiCN, и его можно сравнить с износостойкостью резцов из материалов на основе cBN, синтезированных в условиях прямых фазовых превращений в BN.

Таким образом, спекание КМ на основе субмикропорошков cBN и нанопорошков тугоплавких соединений – нитридов титана и алюминия необходимо осуществлять при давлениях 7,7 ГПа. При более низких давлениях спекания в диапазоне 4,5–5,5 ГПа материал не обладает достаточной плотностью, что значительно снижает износостойкость инструмента на его основе.

В результате структурных исследований КМ на основе микропорошков cBN и TiCN с добавкой нанопорошков TiCN установлено, что при содержании в реакционной шихте микропорошков TiCN в пределах 20–50 мас. % образцы материала характеризуются наиболее однородной структурой. Установлено, что наибольшая микротвердость у спеченного материала достигается при содержании карбонитрида титана в шихте в количестве 20 мас. %. В этом случае значение микротвердости изменяется от 3800 для фазы TiCN до 8200 кг/мм² для сверхтвердой фазы. Со значениями микротвердости хорошо коррелируют показатели износа резцов при обработке закаленной до 60 ед. HRC стали ШХ-15.

Использование в качестве связующего наноструктурных порошков TiCN нестехиометричного состава (TiC_{0,5}N_{0,5}) позволило получить при оптимальных технологических режимах композиционный материал с относительной плотностью 99,9%. Износ режущего элемента данного СТКМ составил 0,06 мм при точении стали ШХ-15 в условиях прерывистого резания. Полученное значение выше на 25 % износостойкости инструмента из сверхтвердого КМ, в котором применяли добавки микропорошков TiCN. Его можно сравнить с износостойкостью таких сверхтвердых материалов на основе cBN, как «Композит 01» и «Композит 02», синтезируемых в условиях прямых фазовых превращений в BN [14].

Спекание субмикropорошков cBN с нанопорошками TiN. В качестве наполнителя для КМ использовали композиции нанопорошков нитрида титана и нитрида кремния, синтезированные методом СВС. Образцы получали из реакционной шихты, состоящей из микро- и нанопорошков cBN с размерами частиц менее 1 мкм (основная фракция 500/300 нм) и нанопорошков TiN в количестве 20–40 мас. %, которые перед спеканием подвергались механической активации в атриторе в течение 15 мин в среде этилового спирта. Спекание проводили при давлении 7,7 ГПа в области температур 800–2150 °С в течение 20 с.

Были исследованы образцы, полученные спеканием при указанных параметрах составов шихты cBN с 15 и 60 мас. % TiN. В таблице 6 приведены данные рентгеновского анализа полученных в результате спекания образцов. Из таблицы 6 видно, что периоды кристаллических решеток образцов имеют тенденцию к уменьшению периода кристаллической решетки cBN и увеличению его в нитриде титана в интервале температур от 800 до 2150 °С.

Таблица 6 – Параметры кристаллических решеток cBN и TiN в зависимости от температуры спекания

Содержание в шихте TiN мас. %	Давление спекания, ГПа	Температура спекания, °С	Период решетки cBN, нм	Объем решетки cBN, нм ³	Период решетки TiN, нм	Объем решетки TiN, нм ³
14,9	7,7	-	0,36178	0,047351	0,42480	0,076657
14,9	7,7	800	0,36178	0,047351	0,42439	0,076435
14,9	7,7	1400	0,36170	0,047320	0,42446	0,076581
14,9	7,7	2150	0,36147	0,047230	0,42475	0,076630
61,2	7,7	-	0,36168	0,047312	0,42438	0,076430
61,2	7,7	800	0,36174	0,047336	0,42438	0,076430
61,2	7,7	1400	0,36158	0,047273	0,42442	0,076452
61,2	7,7	2150	0,36157	0,047269	0,42452	0,076506

Анализ данных таблицы 6 показал, что объем элементарной ячейки cBN с ростом температуры спекания образцов с 14,9 мас. % TiN уменьшился на 0,25 %, а с 61,2 мас. % – уменьшился на 0,1 %. Соответственно, объем ячейки нитрида титана увеличился на 0,25 % и 0,1 %.

Увеличение объема элементарной ячейки нитрида титана может быть следствием следующих причин: 1) если исходный порошок нестехиометричен (подрешетка азота содержит структурные вакансии), то в процессе термической обработки азот из любого азотсодержащего источника заполняет эти вакансии; 2) при

отсутствии структурных вакансий, когда в подрешетке азота происходит замещение углеродом из любого источника; 3) если исходный порошок представляет собой оксинитрид титана, то при спекании может происходить замещение кислорода азотом или углеродом. Уменьшение объема элементарной ячейки cBN при спекании с нитридом титана по порядку величины соизмеримо с тем, которое происходит при спекании с карбидом титана, что объясняется процессами массопереноса кислорода с образованием твердого раствора $V(N, O)_{\text{куб}}$. Возможно, и в данном случае мы имеем место с диффузией кислорода в КНБ из $Ti(N, O)$.

Спекание субмикророшков cBN с нанопорошками тугоплавких соединений, полученными в системе Si_3N_4 -AlN методом СВС. В качестве связующих компонентов при получении образцов КМ использовали композиции нанопорошков нитрида алюминия и нитрида кремния, также синтезированные методом СВС. Образцы получали из реакционной шихты, состоящей из микро- и нанопорошков cBN с размерами частиц менее 1 мкм (основная фракция 500/300 нм), wBN с размерами частиц менее 1 мкм и композиционных нанопорошков в системе AlN- Si_3N_4 в количестве 20 – 40 мас. %. Образцы спекали как из не активированной шихты, так и из шихты после механической активации в атриторе в среде этилового спирта. Спекание проводили при давлении 5,0 -5,5 ГПа в области температур 1450–1750 °С в течение 20 с. Для исследования микроструктуры плоские поверхности образцов подвергали алмазному шлифованию, а для выявления АСМ-структур анализировали сколы композитов.

Анализ КМ после спекания показал, что высота образцов из шихты, подвергнутой активации, была ниже, чем для КМ из не активированной шихты в зависимости от состава на 0,5-1,2 мм. Плотность образцов, полученных из активированных порошков, в среднем была выше на 5 % по сравнению с не активированными. Ниже в таблице 7 приведены результаты спекания материала. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде.

Приведенные данные, а также анализ структуры образцов (рис.6), полученных из шихты, не подвергавшейся механической активации, показали, что большинство композитов, в которых использовали наноразмерные компоненты, не обладают достаточной для КМ плотностью при данных параметрах спекания. Для повышения свойств сверхтвердого материала на основе КНБ с наноструктурными компонентами необходимо либо повышать давление и температуру спекания, либо использовать модифицированные исходные нанопорошки, что в сочетании с механической активацией шихты позволит значительно улучшить качество реакционного спекания КМ.

Таблица 7 – Зависимость плотности и содержания hBN в КМ от состава и режимов спекания

№ п/п	cBN, мас. %	Si_3N_4 -AlN (50:50), мас. %	Si_3N_4 -AlN (80:20), мас. %	P, ГПа	T, °C	t, с	Содержание hBN, %	Плотность образцов, %
1	60	40	-	5,0	1650	20	4,5	91,0
2	60	40	-	5,5	1750	20	3,5	94,0
3	70	30	-	5,0	1650	20	3,0	93,0
4	70	30	-	5,5	1750	20	1,5	95,0
5	80	20	-	5,0	1650	20	2,0	92,0
6	80	20	-	5,5	1750	20	1,0	93,0
7	60	-	40	5,5	1650	20	4,0	94,0
8	60	-	40	5,5	1750	20	3,0	95,5
9	70	-	30	5,5	1650	20	2,5	95,0
10	70	-	30	5,5	1750	20	2,0	96,5
11	80	-	20	5,5	1650	20	3,0	95,5
12	80	-	20	5,5	1750	20	1,5	97,0
13	60	40	-	5,5	1450	20	0,5	97,5
14	60	-	40	5,5	1650	20	0,5	98,0

Продолжение таблицы 7

15	70	30	-	5,5	1450	20	0,5	98,0
16	70	-	30	5,5	1650	20	0,5	99,0
17	80	20	-	5,5	1450	20	0,5	99,5
18	80	-	20	5,5	1650	20	0,5	98,5

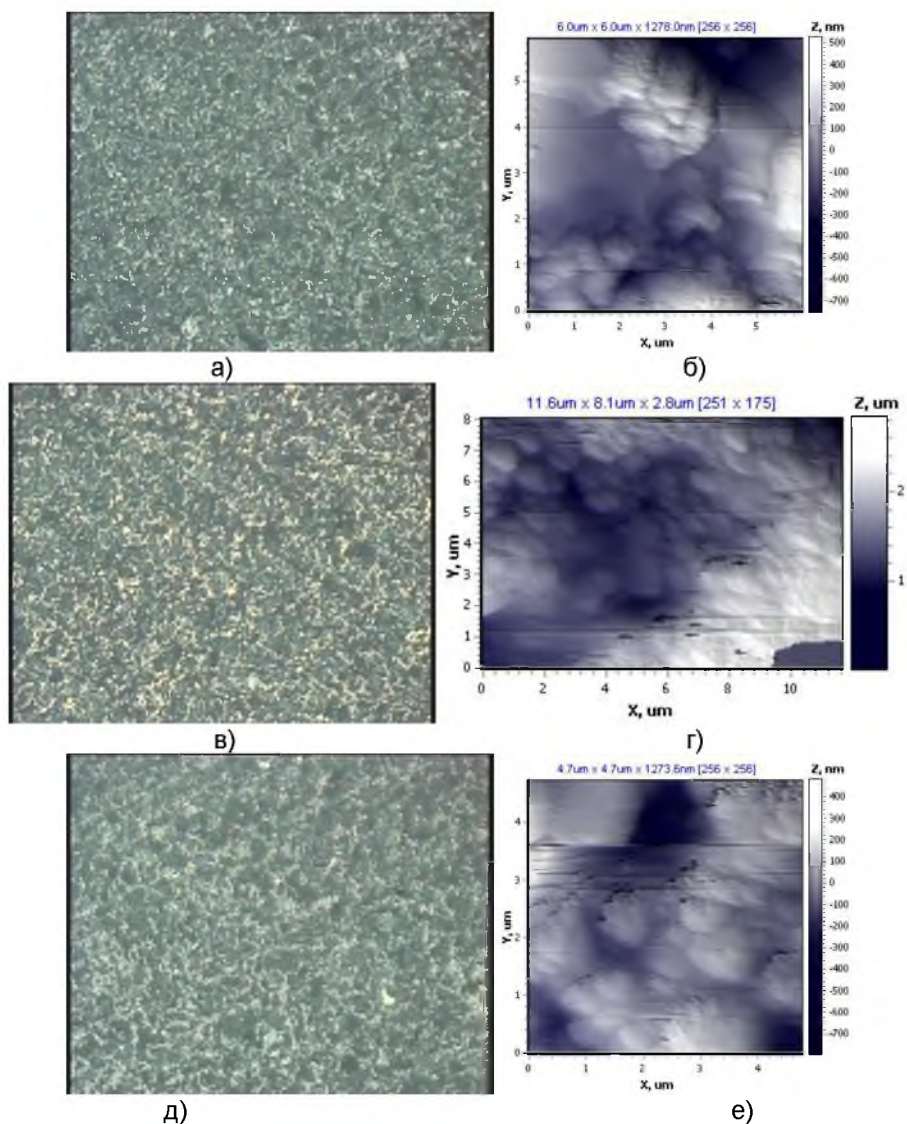


Рисунок 6 – Микроструктура образцов на основе и $\text{AlN-Si}_3\text{N}_4$, полученных при давлении 5 ГПа: а, б – 80 мас. % cBN + 20 мас. % $\text{AlN-Si}_3\text{N}_4$ (50/50); в, г – 60 мас. % cBN + 40% $\text{AlN-Si}_3\text{N}_4$ (20/80); д, е – 60 мас. % cBN + 40% $\text{AlN-Si}_3\text{N}_4$ (50/50)

Разработка метода химико-термического модифицирования компонент шихты для синтеза композиционного материала. Высокие дисперсность, связанная с ней удельная поверхность и значительная доля поверхностных атомов предполагают существование определенных особенностей спекания ультрадисперсных (субмикронных) и нанопорошков cBN при высоких давлениях и температурах. Так же как и в случае порошков наноалмазов [2,15] следует ожидать, что модифицирование химического состава поверхности BN, доля поверхностных атомов которых может достигать 1–20 % от общего числа атомов, составляющих кристаллит, будет оказывать подавляющее влияние на процессы спекания и консолидации cBN. Целенаправленно изменяя (модифицируя) поверхность высокодисперсных порошков cBN можно придавать им свойства, отсутствующие у них первоначально.

С помощью модифицирования достигается новый функциональный и фазовый состав поверхности, снижается количество примесей, адсорбированных и

хемосорбированных кислородсодержащих групп, унифицируется состав поверхности, изменяется характер поверхности с гидрофильной на гидрофобную и наоборот, летучие поверхностные примеси заменяются на нелетучие.

В работе проводили модифицирование сBN из газовой фазы путем отжига в защитной или восстановительной атмосфере, а также из газовой фазы путем их химико-термической обработки, которая заключается в диффузионном насыщении поверхностного слоя частиц порошка различными элементами. Для получения композиционных материалов на основе порошков сBN используются в основном тугоплавкие металлические порошки и их соединения. В связи с этим в работе исследовалась возможность нанесения металлических покрытий на порошки сBN. Процесс нанесения тугоплавких элементов осуществлялся путем газотранспортных реакций в защитной атмосфере на основе диссоциированного аммиака в диапазоне температур 600–1000 °С. Было установлено, что содержание связующего, нанесенного на поверхность порошка по данному методу, можно варьировать в широких пределах в зависимости от изотермической выдержки от 1–2 до 10–40 мас. %.

Было проведено газофазное модифицирование порошков сBN вольфрамом (W), бором (B), титаном (Ti), алюминием (Al), а также модифицирование двумя элементами – (B-W), (B-Ti), (Al-B). При совместном модифицировании сBN двумя элементами на порошках происходит осаждение только одного металла, упругость паров которого при данной температуре выше. Поэтому модифицирование двумя элементами проводили отдельно. Установлено, что температура осаждения металла повышается с ростом температуры его плавления. Проведенный рентгеноструктурный анализ наноструктурных порошков сBN после их модифицирования отметил образование боридов вольфрама, титана и алюминия, причем наиболее интенсивно бориды образуются при температурах 900–1000 °С. Борирование порошков проводили при температуре 1000 °С. Исследуемые композиционные порошки обладали насыпной плотностью 0,7–0,8 г/см³, но при приложении давления до 1 ГПа плотность прессовок на основе модифицированных порошков увеличивалась до 1,3–1,6 г/см³ в зависимости от вида порошка. На рисунке 7 представлен внешний вид исходных порошков сBN после газофазного модифицирования бором и титаном.

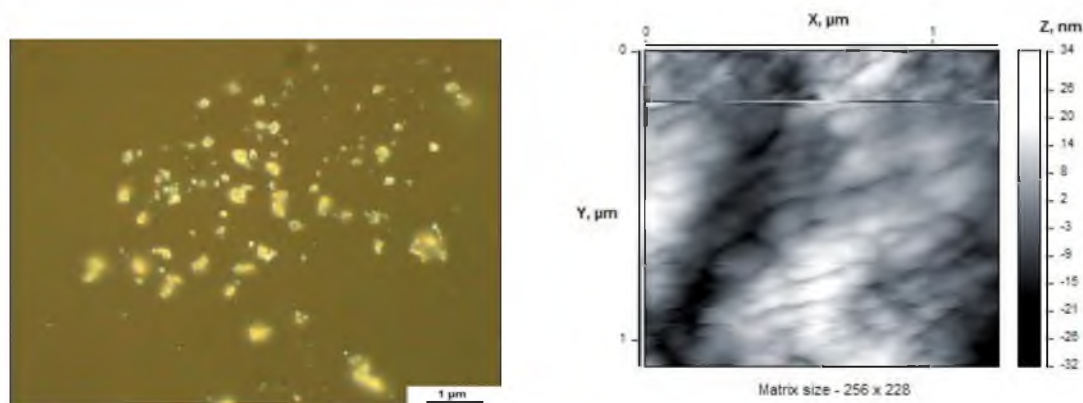


Рисунок 7 – Внешний вид нанопорошков сBN: а – модифицированного бором (x1000); б – модифицированного титаном (АСМ топография)

Кроме того, после модифицирования порошки дополнительно подвергались р,Т обработке при давлениях до 2 ГПа с последующим размолотом спеков с целью получения агрегатов микронного диапазона зернистостей, но с сохранением наноструктуры порошка. Результаты структурных исследований полученных частиц представлены на рисунке 8.

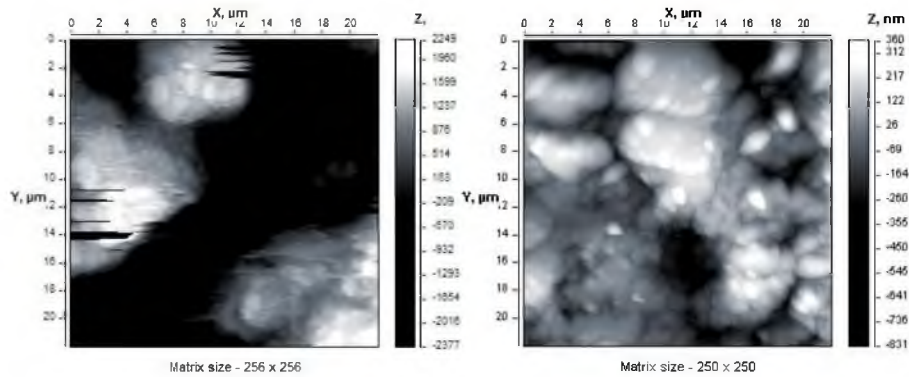


Рисунок 8 – Внешний вид наноструктурного порошка сBN после спекания и размола (АСМ-топография): а – модифицированного в системе (Al-B); б – модифицированного в системе (W-B)

Изучение особенностей композиционных материалов на основе наноструктурного (ультрадисперсного) сBN до и после модифицирования. Изучали компактируемость наноструктурированных немодифицированных порошков сBN с размером исходных частиц 0,1-0,2 мкм. Порошки были получены из механоактивированного порошка hBN [16]. Термобарическую обработку порошков проводили на аппарате высокого давления типа «тороид», рассчитанном на давления до 8,0 ГПа. Давления, при которых выполняли эксперименты, составляли 4,5–6,0 ГПа. Перед термобарической обработкой из исходного порошка изготавливали заготовки. Прессование заготовок из ультрадисперсного сBN осуществляли в стальной пресс-форме без использования связующего. Диаметр заготовок составил 5 мм, высота заготовок – 6 мм. Усилие прессования составило 300 МПа.

В результате было установлено, что при указанном давлении спекание материала с наиболее высокими характеристиками происходит в диапазоне температур 1600–2200°C. При более высоких температурах наблюдается обратный фазовый переход сBN в гексагональную модификацию, при более низких температурах нет качественного спекания образцов. По данным атомно-силовой микроскопии размер частиц сBN в полученном материале составил 0.8–1,0 мкм. На основе образовавшихся частиц формируются более крупные обособленные агрегаты размером 2–4 мкм. Рекристаллизация подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа. На рисунке 9 представлена структура полученного материала.

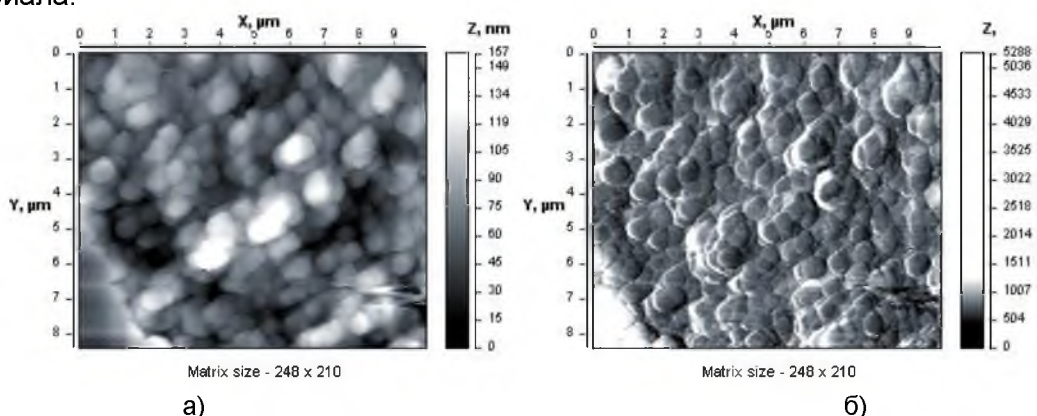


Рисунок 9 – АСМ-изображения структуры излома поликристаллов. а)- топография, б) картина распределения сил трения

Из анализа изображений можно заключить, что связь между отдельными частицами сBN недостаточно прочная, наблюдаются зоны локального уплотнения, отмечается достаточно высокая (свыше 10 %) микро- и нанопористость. Механические свойства полученных образцов оказались не высокими: образцы характеризуются повышенной хрупкостью, легко крошатся, их микротвердость составляет 10–12 ГПа, ударная вязкость $4-5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-1/2}$.

Полученные образцы размалывали в планетарной мельнице и проводили повторную термобарическую обработку продуктов размола при тех же параметрах.

Анализ изображений полученных поликристаллов показал, что материал состоит из зерен размером 4–8 мкм, обладающих субструктурой на уровне 1 мкм. При этом крупных монокристаллических зерен на основе первичных частиц ультрадисперсного cBN в образце отмечено не было, что может свидетельствовать о заторможенности процессов собирательной рекристаллизации. Крупные зерна характеризуются отсутствием пористости, не было отмечено и образования гексагонального нитрида бора. Данные образцы обладают более высокой механической прочностью по сравнению с поликристаллами, полученными в результате прямого спекания наноструктурированных порошков cBN. Микротвердость материала составила порядка 20-25 ГПа, ударная вязкость увеличилась до 9-10 МПа·м^{-1/2}. На рисунке 10 представлена изображение структуры излома поликристаллов, полученных по схеме: термобарическое спекание–размол–повторное термобарическое спекание.

Из приведенных данных видно, что микротвердость образцов и его ударная вязкость увеличивается с уменьшением пористости и размеров пор. При этом размеры зерен и размеры субзерен остаются во всех случаях примерно одинаковыми, т.е. механические характеристики полученных при данных технологических режимах материалов практически не зависят от субструктуры зерен и определяется их общей пористостью.

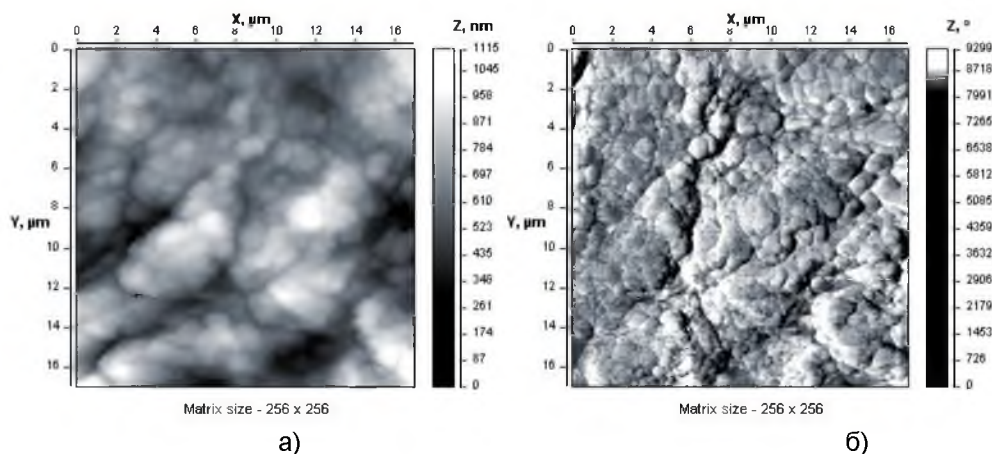


Рисунок 10 – АСМ-изображения структуры излома поликристаллов cBN после спекания–размола–повторного термобарического спекания. а)- топография, б) картина распределения сил трения

Из приведенных данных видно, что микротвердость образцов и их ударная вязкость снижается с увеличением размера пор. При этом размеры зерен и размеры субзерен остаются во всех случаях примерно одинаковыми, т.е. микротвердость материала практически не зависит от субструктуры зерен и определяется их общей пористостью.

Материалы с более высокими свойствами был получен при компактировании модифицированных порошков cBN. Проводились эксперименты по спеканию поликристаллов из композиционных порошков cBN –Ti, cBN –W [17] (рис.11,12). Микротвердость компактов, полученных в оптимальных условиях, составила до 35 ГПа при ударной вязкости до 13 МПа·м^{-1/2}, что выше, чем у материалов на основе немодифицированных порошков cBN. Проводили также повторное компактирование наноструктурных порошков BN, модифицированных в системах (Al-B) и (W-B). Термобарическую обработку осуществляли в условиях термодинамической стабильности кубической модификации нитрида бора.

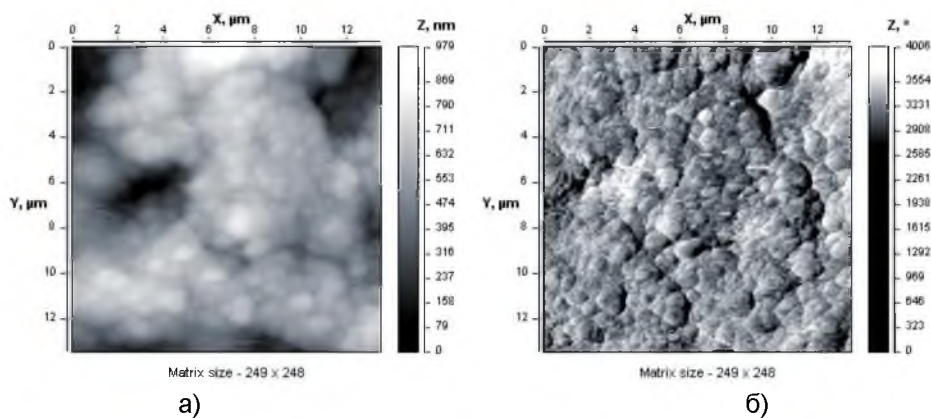


Рисунок 11 – АСМ-изображения структуры излома поликристаллов сBN - Ti .
а) - топография, б) картина распределения сил трения

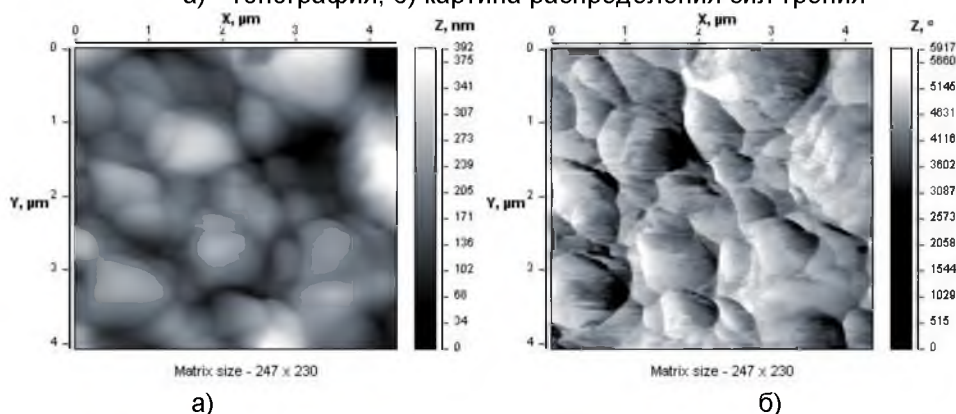


Рисунок 12 – АСМ- изображения структуры излома поликристаллов сBN - W. а) - топография,
б) картина распределения сил трения

Анализ полученных изображений позволяет заключить, что размер структурных составляющих (зерен) у поликристаллов из модифицированных порошков ниже, чем у немодифицированных вследствие образования по границам зерен сBN боридов и нитридов, тормозящих рост зерен сBN.

При использовании технологических режимов спекания, отличных от оптимальных, в образцах наблюдается либо повышенная пористость (более 10 %), либо происходит рекристаллизация частиц сBN с образованием крупных зерен сBN (рис.13). Наоборот, в образцах, полученных в оптимальных условиях, (например в системе сBN–Al), формируется тугоплавкий борид алюминия AlB_2 , подавляется образование hBN, сохраняется высокодисперсная структура порошка сBN (рис.14, а, б).

Проводили термобарическое спекание полученных модифицированных субмикронных порошков сBN в условиях высоких давлений (2,0–5,5 ГПа) и температур (1400–2100°C) по разработанной ранее методике. В результате структурно-фазовых исследований установлены оптимальные режимы термобарического спекания разработанных порошковых шихт. Для сBN, модифицированного двумя компонентами – алюминием и вольфрамом, оптимальная температура спекания находится в пределах 1850–1900°C при давлениях 5,0–5,5 ГПа; для сBN, модифицированного тремя элементами – алюминием титаном и бором, 1650–1700°C при давлениях 4,0–4,5 ГПа. При температурах спекания выше указанных значений при давлениях 4,0–5,5 ГПа в материале фиксируется появление гексагональной модификации BN, которое сопровождается значительным снижением плотности поликристаллов с 3,4 г/см³ до 3,2–3,0 г/см³ в зависимости от длительности изотермической выдержки.

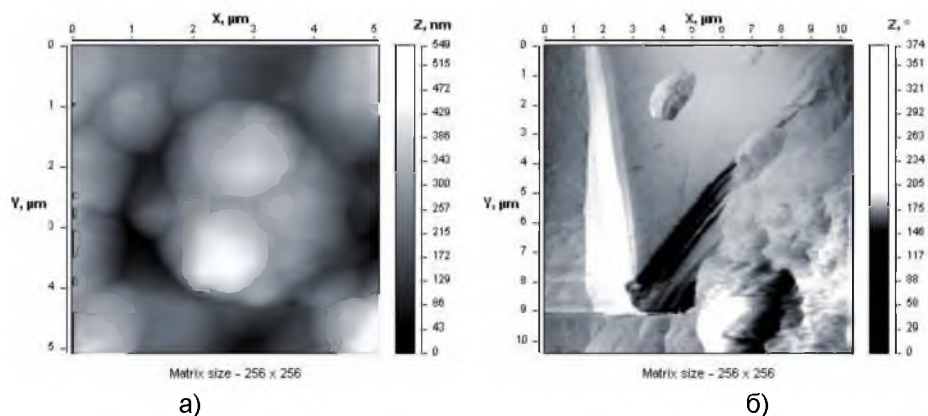


Рисунок 13 – Структура излома поликристалла на основе наноструктурного порошка cBN-Al (10%): а – начальная стадия рекристаллизации cBN; б– крупное зерно cBN, образовавшееся в результате рекристаллизации

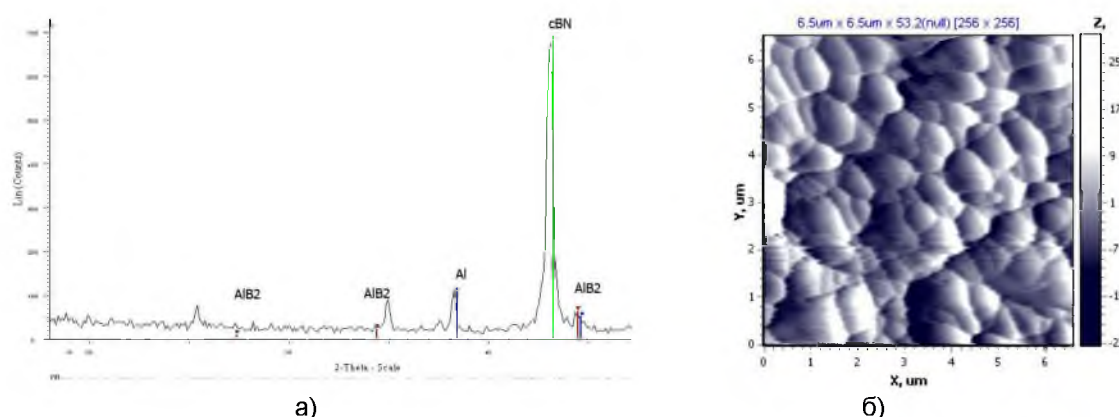


Рисунок 14 – Структура излома поликристалла на основе наноструктурного порошка cBN каталитического синтеза дисперсностью 100-500 нм, модифицированного Al: а– участок дифрактограммы; б– структура поверхности излома, режим трения

Получение композитов на основе cBN с мультимодальной структурой. В качестве исходных порошков использовали микропорошки cBN размером 3-10 мкм, субмикропорошки КНБ каталитического синтеза с размерами 0,3-0,5 мкм, а также порошок вюрцитного нитрида бора (ВНБ) взрывного синтеза с размерами частиц в пределах 0,3 - 5 мкм производства Запорожского абразивного комбината. Спекание порошков осуществляли в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» под давлением 5,5–6,0 ГПа. Перед спеканием порошки подвергались высокотемпературному отжигу при 900–950 °С в парах галогенидов алюминия (Al) с целью формирования диффузионного покрытия зерен порошков КНБ и ВНБ.

Перед спеканием микропорошков кубического VN в условиях высоких давлений и температур было проведено их газофазное химико-термическое модифицирование алюминием. Использовали 3 фракции микропорошков КНБ 5/3, 7/5 и 10/7 мкм.

Затем готовили шихту на основе вюрцитного VN, модифицированного алюминием. Алюминий в процессе высокотемпературного отжига частично переходит в наноструктурные бориды и нитриды алюминия, а также оксид алюминия переменного состава, что дополнительно способствует дисперсному упрочнению и измельчению структуры синтезируемых поликристаллов. Кроме того, в процессе отжига в защитной (восстановительной) атмосфере осуществляется активация порошка вюрцитного VN и происходит рафинирование поверхности его частиц. На основе рентгеноструктурных исследований установлено, что после спекания ВНБ частично сохраняется, а частично переходит в КНБ. Модифицирование проводили при температуре 900 °С в течение 1–1,5 ч. Содержание алюминия при модифицировании в реакционной шихте составило 10 % мас. Al. После осаждения покрытия композиционную шихту ВНБ – алюминий спекали в АДВ в области стабильности плотных фаз VN. На рисунке 15 показана структура материала после спекания в условиях фазового превращения ВНБ – КНБ.

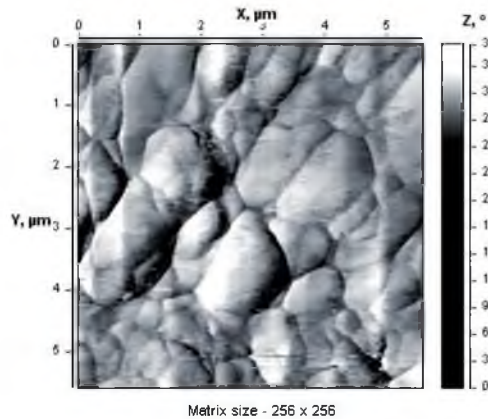


Рисунок 15 – АСМ–изображение микроструктуры спеченного композита, полученного из вюрцитного BN, модифицированного алюминием

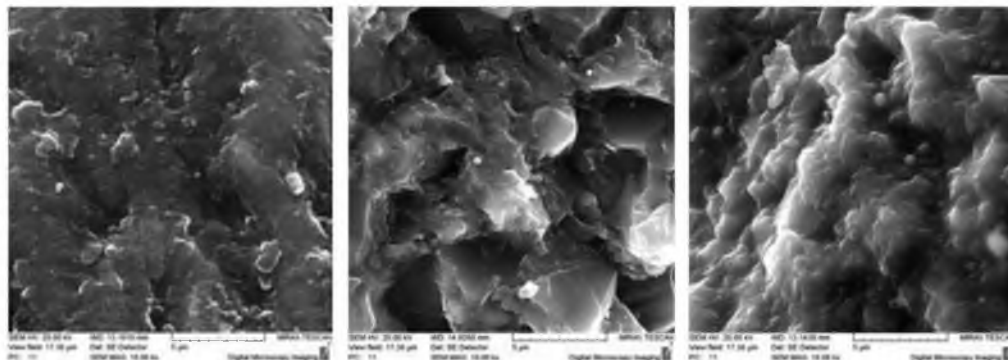
В результате экспериментов была определена область давлений и температур, при которых наблюдается полное превращение ВНБ в кубический BN, характеризующийся высокодисперсной наноструктурой. Исследования фазового состава, проведенные с помощью рентгеноструктурного анализа, показали отсутствие гексагонального и вюрцитного нитридов бора в полученном материале.

На основе полученных экспериментальных данных проводили спекание композиционного материала на основе композиционной шихты, содержащей 85 мас. % смеси микропорошков КНБ различных фракций и 15 мас. % микропорошка ВНБ, модифицированных алюминием. Параметры синтеза были следующие: давление синтеза 5,5 ГПа, температура – 2100 °С.

Термодинамические условия спекания были подобраны таким образом, чтобы произошло полное превращение вюрцитного BN в КНБ. Фазовый анализ установил, что в результате образовался многофазный продукт, в котором содержится порядка 85 мас. % КНБ, тугоплавкие соединения AlB_2 и AlN – остальное. Композиционный материал имеет высокодисперсную структуру, в которой мелкие кристаллы тугоплавких соединений и КНБ, полученного из вюрцитного BN, цементируют более крупные частицы исходного КНБ. На рисунке 16 представлена морфология излома сверхтвердых композитов с мультимодальной структурой на основе шихты КНБ+ВНБ+Al в зависимости от зернистости КНБ. В таблице 8 приведены значения микротвердости и трещиностойкости полученных сверхтвердых композитов в зависимости от зернистости порошка КНБ.

Таблица 8 – Микротвердость и трещиностойкость сверхтвердых композитов с мультимодальной структурой из шихты КНБ+ВНБ+Al в зависимости от зернистости КНБ

Зернистость КНБ, мкм	10/7	7/5	5/3
Микротвердость, ГПа	33-35	37-40	46-48
Коэффициент трещиностойкости $K_{1с}$, МПа · м ^{1/2}	11-13	12-14	14-15



а)

б)

в)

Рисунок 16 – Морфология излома сверхтвердых композитов с мультимодальной структурой на основе шихты КНБ+ВНБ+Al в зависимости от зернистости КНБ

Для сравнения в аналогичных условиях осуществляли спекание под давлением материалов на основе одной фракции КНБ без добавок ВНБ.

Микротвердость и трещиностойкость полученных сверхтвердых композитов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Микротвердость и трещиностойкость сверхтвердых композитов с мультимодальной структурой из шихты КНБ в зависимости от зернистости КНБ

Зернистость КНБ, мкм	10/7	7/5	5/3
Микротвердость, ГПа	22-25	30-32	38-42
Коэффициент трещиностойкости $K_{1с}$, МПа · м ^{1/2}	7–9	9–11	8–10

Из анализа полученных данных видно, что микротвердость и трещиностойкость сверхтвердых композитов с мультимодальной структурой, полученных в оптимальных условиях спекания, выше на 30–40%, чем у композитов на основе только лишь одной фракции порошка КНБ.

Применение инструмента из наноструктурного КНБ. Технология изготовления композиционных материалов на основе нано- и ультрадисперсных порошков КНБ различных модификаций – новое и достаточно перспективное направление в инструментальном производстве, требующее дальнейшего развития и расширения областей применения полученных материалов. При этом одной из основных областей использования таких СТМ традиционно является металлообработка.

Режущие свойства композитов на основе наноструктурных порошков плотных модификаций ВН (КНБ+ВНБ) при обработке закаленных сталей определялись для стандартных пластин диаметром 6,3 мм, высотой 3,18 мм (в соответствии со стандартом ISO 1832). Для инструмента, оснащенного неперетачиваемыми композиционными пластинами, наиболее удобным при испытаниях является критерий износа по задней поверхности, а именно ширина фаски износа. Достоинством рассматриваемого критерия является легкость его измерения с помощью простых приборов.

Испытаний композитов проводили в соответствии с ГОСТ 18097-93 «Методические указания по ускоренным испытаниям инструментов из новых сверхтвердых материалов. Минстанинструментпром». Для испытаний были изготовлены резцы, оснащенные неперетачиваемыми пластинами цилиндрической формы на основе наноструктурных порошков КНБ, модифицированных титаном. Стойкостные испытания проводились на операции точения закаленной стали ХВГ (HRCэ – 52...56) при скорости резания $V=100$ м/мин, подаче $S=0,05$ мм/об и глубине резания $t=0,5$ мм. Передний угол $\gamma=-50$, задний угол $\alpha=50$. На эксплуатационные свойства влияет температура спекания композита. Результаты испытаний композита, спеченного при различных температурах, представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Влияние температуры спекания на режущие свойства композиционного материала

	Температура спекания, °С		
Износ по задней поверхности, мм	1650	1750	1850
	0,22	0,105	0,08

На основании полученных результатов испытаний было установлено, что лучшие эксплуатационные свойства показали образцы композиционных режущих пластин с содержанием порошка кубического нитрида бора 60 мас. %. При этом увеличение доли КНБ свыше приведенного значения приводит к ухудшению режущих свойств инструмента. Лучшие показатели зафиксированы при температуре спекания $T=1850$ °С.

Для сравнения качества полученных композиционных режущих пластин были проведены стойкостные испытания инструмента, оснащенного пластинами из композита на основе микропорошков КНБ К-05. В результате было установлено, что стойкость материала из наноструктурных порошков КНБ при точении стали ХВГ составляет 35 мин и превышает стойкость композита К-05 в 3 раза.

Также была изготовлена и испытана партия металлообрабатывающего инструмента, оснащенного пластинами на основе сверхтвердого КМ \varnothing 6,3 мм, закрепленными методом пайки. Пайку пластин к стальным державкам резцов производили в условиях вакуума при температуре 850 °С в течение 15 мин. Использовали припой на основе меди с добавлением 15 мас.% олова. На рис. 17 показан внешний вид полученных резцов.

Испытания режущих свойств проводили на заготовке из стали 35ХГСА, имеющей твердость HRCэ в пределах 60–62 и стали ШХ 15, закаленной до твердости 59-60. Режимы резания: подача $S=0,08$ мм/об, глубина резания $t=0,5$ мм, скорость резания – 165-180 м/мин. Оценка режущих свойств СТКМ проводилась по результатам стойкостных испытаний. Критерием служил износ задней грани 0,4 мм.

Были проведены испытания режущих свойств металлообрабатывающего инструмента с композитами состава 85 мас.% cBN, 5 мас.% – Al, связующее на основе тугоплавких соединений – остальное. Испытания режущих свойств проводили на заготовке из стали ШХ 15 \varnothing 30 мм, L100 мм. В результате визуального осмотра инструмента после точения заготовки установлено отсутствие трещин, сколов, иных повреждений рабочей кромки. Параметр шероховатости Ra поверхности обработанных деталей находится в пределах 0,32–0,63, что позволяет в ряде случаев на этапе чистовой обработки исключить операцию шлифования. Стойкость инструмента составляет при этом 35-38 мин.



Рисунок 17 – Внешний вид металлообрабатывающего инструмента с пластинами из сверхтвердого КМ, закрепленными к державкам методом пайки

Таким образом, результаты испытаний показали, что использование разработанных материалов на основе наноструктурных порошков КНБ, обладающих размером зерна менее 1000 нм и размером блоков субструктуры 50–100 нм при обработке закаленных сталей повышает скорость обработки, снижает шероховатость обработанной поверхности, что в ряде случаев позволяет исключить операцию предварительного шлифования, устранить структурные изменения в поверхностном слое деталей за счет снижения силы резания и уменьшения контактных температур.

Практическое использование проведенных исследований будет способствовать расширению областей применения, увеличению удельного веса и рациональному использованию прогрессивных инструментов в металлообработке, а также повышению производительности и качества обработки заготовок деталей машин.

Заключение

На основе выполненных исследований разработаны технологии спекания в условиях высоких давлений и температур широкой гаммы наноструктурных композиционных материалов инструментального назначения с использованием микро-, субмикро-, и наноструктурных порошков КНБ и нанопорошков тугоплавких соединений.

Показано, что получение материалов на основе субмикрпорошков cBN и нанопорошков нитрида и карбонитрида титана, нитридов кремния и алюминия необходимо осуществлять при давлениях 7,7 ГПа. При более низких давлениях

спекания в диапазоне 4,5–5,5 ГПа полученные материалы не обладают достаточной плотностью, что значительно снижает износостойкость инструмента на их основе.

Использование в качестве связующего наноструктурных порошков TiCN нестехиометричного состава ($TiC_{0,5}N_{0,5}$) позволило получить при оптимальных технологических режимах композиционный материал с относительной плотностью 99,9%. Износ режущего элемента данного СТКМ составил 0,06 мм при точении стали ШХ-15 в условиях прерывистого резания. Полученное значение выше на 25 % износостойкости инструмента из СКМ, в котором применяли добавки микропорошков TiCN. Его можно сравнить с износостойкостью таких сверхтвердых материалов на основе cBN, как «Композит 01» и «Композит 02», синтезируемых в условиях прямых фазовых превращений в BN.

Разработаны процессы химического модифицирования микро-, нано- и ультрадисперсных порошков плотных (вюрцитной и кубической) фаз BN. По новым технологическим процессам спекания и синтеза в условиях высоких давлений и температур получены композиционные и поликристаллические сверхтвердые материалы с высокодисперсной структурой и минимальным количеством связующих и активирующих добавок, в которых не отмечено присутствия гексагонального и вюрцитного нитридов бора. Такие материалы характеризуются повышенной на 30–40% твердостью и трещиностойкостью по сравнению с композитами на основе одной фракции микропорошков КНБ.

Внедрение предлагаемых разработок позволит снизить объемы закупаемого дорогостоящего зарубежного инструмента, уменьшить стоимость отечественного металлообрабатывающего инструмента за счет удешевления технологии синтеза режущих элементов из плотных модификаций нитрида бора. Полученные композиты целесообразно использовать для изготовления материалов инструментального назначения для лезвийной обработки закаленных сталей и чугунов, керамики, наплавленных и напыленных жаростойких покрытий, а также для получения абразивного инструмента. Потенциальными потребителями разрабатываемого инструмента являются инструментальные и машиностроительные предприятия.

Список литературы:

1. Инструменты из сверхтвердых материалов / Г. П. Богатырева [и др.]; под ред. Н. В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005.– 555 с.
2. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П.А. Витязь, В.И. Жорник, А.Ф. Ильющенко, В.Т. Сенють, А.И. Комаров, А.П. Корженевский, А.В. Ивахник / Под общ.ред. П.А.Витязя. – Минск: Бел.наука, 2013.– 381 с.
3. Витязь П.А., Грицук В.Д., Сенють В.Т. Синтез и применение сверхтвердых материалов. – Минск: Беларус. навука, 2005.– 359 с.
4. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1975.– 315 с.
5. Твердосплавные инструменты в процессах механической обработки / Под. Ред. Н.В. Новикова и С. А. Клименко. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2014.–318 с.
6. Витязь, П.А. Технологии производства инструментов с пластинами из наноструктурных сверхтвердых материалов / П.А. Витязь, В.Т. Сенють, И.В. Валькович, М.Л. Хейфец // Процеси механічної обробки в машинобудованні. Збірник наукових праць / Відпов. ред. Г.М. Виговський, к.т.н., проф. Житомир: ЖДТУ, 2011.–№ 10.– С.88 – 98.
7. Витязь П.А., Сенють В.Т. Синтез и применение наноструктурных сверхтвердых материалов инструментального назначения // Известия НАН Беларуси. Сер.физ.-техн. наук.–2015.– № 3.–С.60-76.
8. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора. Шипило В.Б., Звонарев Е.В., Кузей А.М., Старовойтов А.С., Зайцев В.А., Горлач А.Г.; Под ред. П.А.Витязя.– Мн.: Бел.наука.– 2003.– 335 с.
9. Шульженко А.А., Клименко С.А. Поликристаллические сверхтвердые материалы в режущем инструменте. Часть 1 // Инструментальный свет. – 1999.– № 4–5.– С.14–16.

10. Klimczuk P, Figiel P, Petrusha I, Olszyna A. Cubic boron nitride based composites for cutting applications // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.–2011.–V. 44, Issue 2.– p.198 –204.
11. Беженар Н.П., Шульженко А.А., Божко С.А., Олейник Г.С. Спекание поликристаллических материалов на основе кубического нитрида бора из субмикронных порошков, содержащих фракции нанодиапазона // Физика и техника высоких давлений.– 2007.–Т. 17, №1.– С.21–31.
12. Волкогон В.М., Олейник Г.С. Влияние предварительной обработки порошка BNв прокаткой на фазовое превращение вюрцит – сфалерит при спекании гексанита – Р // Сверхтвердые материалы.– 2003.– №1.– С.22–31.
13. Петруша И.А., Шульженко А.А., Клименко С.А. и др. Деформационно-упрочненный композит на основе cBN для лезвийной обработки никелевых сплавов // Сверхтвердые материалы.– 2002.– №2.– С.15–25.
14. Сенюць В.Т. Спекание композиционных материалов на основе микро- и субмикронпорошков кубического BN и наноструктурных нитридов титана и алюминия // Известия НАН Беларуси. – 2015.– № 4.– С.35-40.
15. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками/ П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукарко, А.И. Комаров, В.Т. Сенюць.– Минск, Беларус. навука, 2011.– 527 с.
16. Сенюць В. Т., Ковалева С.А., Гамзелева Т.В. и др. Исследование структурных особенностей нитрида бора после механоактивации в атриторе и планетарной мельнице // Химия в интересах устойчивого развития.–2016.–Т.24, №2.–С.169–175.
17. Изучение структуры ПСТМ на основе ультрадисперсного порошка КНБ после модифицирования W и Ti / В.Т. Сенюць [и др.] // V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 26-29 ноября 2013 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2013.– С. 560–562.