

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 4 2015
СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК

УДК 621.762:536.75

В. Т. СЕНЮТЬ

**СПЕКАНИЕ СВЕРХТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МИКРО- И СУБМИКРОПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА
И НАНОСТРУКТУРНЫХ НИТРИДОВ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ**

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

Рассмотрены сверхтвердые композиционные материалы на основе микро- и субмикророшкков кубического нитрида бора и наноструктурных тугоплавких нитридов титана, алюминия и карбонитрида титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Изучены некоторые физико-механические и эксплуатационные характеристики композитов в зависимости от их состава и технологических режимов спекания под высоким давлением.

Ключевые слова: сверхтвердые композиционные материалы, кубический нитрид бора, наноструктурные нитриды титана и алюминия.

V. T. SENYUT

**SINTERING OF SUPERHARD COMPOSITE MATERIALS BASED ON MICRO- AND SUBMICRON POWDERS
OF CUBIC BORON NITRIDE AND NANOSTRUCTURED NITRIDES OF TITANIUM AND ALUMINUM**

*The Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: vsenyut@tut.by*

Superhard composite materials on the basis of micro- and submicron powders of cubic boron nitride and nanostructured refractory nitrides of titanium, aluminum and titanium carbonitride obtained by the method of self-propagating high temperature synthesis are considered. Some physical, mechanical and operating parameters of the composites depending on their composition and technological modes of sintering under high pressure are studied.

Keywords: superhard composite materials, cubic boron nitride, nanostructured nitrides of titanium and aluminum.

Введение. Сверхтвердые композиционные материалы (СКМ) на основе кубического нитрида бора (сBN) в настоящее время широко используют в лезвийном инструменте для предварительной и окончательной обработки чугунов, полустойкой и чистой обработки закаленных сталей, твердых и труднообрабатываемых сплавов взамен традиционных твердосплавных и минералокерамических инструментов, а также вместо абразивных кругов при шлифовании. При этом улучшается качество обработанной поверхности, так как исключается появление микротрещин, прижогов, шаржирование абразивом; повышается производительность обработки за счет резкого увеличения скорости резания [1]. Физико-механические свойства СКМ зависят как от состава, качества и содержания входящих в материал компонентов, так и от технологических режимов их получения.

Ранее установлено [2], что для получения СКМ на основе сBN, применяемых в металлообработке, достаточно эффективными связующими соединениями являются микророшкки нитридов тугоплавких соединений – титана и алюминия. Определены границы температурного диапазона, в пределах которого целесообразно проводить спекание порошковых композиций для получения режущего инструмента в пределах 1600–1900 °С при давлениях спекания 4,5–5,5 ГПа. Полученный в результате проведенных экспериментов СКМ 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 СКМ по сравнению с известными материалами типа «Композит 01», «Композит 05», «Композит 07», «Киборит» за счет увеличения твердости и износостойкости [3].

Материалы, методики и аппаратура исследования. В качестве основы сверхтвердых композитов служат микропорошок cBN с размерами частиц 1–10 мкм, синтезированный из гексагонального нитрида бора (ГНБ) в системе Mg–B–N, а также субмикропорошок cBN с размерами частиц в диапазоне 0,5–1 мкм производства Объединенного института машиностроения НАН Беларуси. Нитрид титана (TiN), нитрид алюминия (AlN) и их композиции, а также карбонитрид титана (TiCN), применяемые в качестве связующих и легирующих добавок, получены в Институте структурной макрокинетики РАН (г. Черноголовка) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4]. Смешивание композиционной шихты производили в атриторе в среде этилового спирта в течение 15 мин.

Термобарическое спекание СКМ осуществляли в аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» в диапазоне 4,5–7,7 ГПа в области 1750–2100 °С в течение 15–45 с. В качестве среды, передающей давление, служил контейнер из литографского камня, внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом [1, 2]. Для оценки давления в камере синтеза при комнатной температуре использовали метод калибровки, основанный на сопоставлении усилия пресса 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 промышленной рабочей станции [1].

Структурные исследования спеченных образцов проводили на полированных шлифах с помощью оптического микроскопа «Микро-200» при увеличении 400. Дополнительно микроструктуру СКМ изучали на атомно-силовом микроскопе ND 206 в контактном режиме. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре общего назначения ADVANCE 8 фирмы BRUCKER в CuK_α -монохроматизированном излучении, вторичная монохроматизация осуществлялась пиролитическим графитом с вращением образца в собственной плоскости. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 2 Н. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде.

Испытания режущих свойств проводили, согласно ГОСТ 18097–93, по методике «Методические указания по ускоренным испытаниям инструментов из новых сверхтвердых материалов»

на токарно-винторезном станке 16К20. Пластины СКМ 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 57–60 ед. HRC. 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.

Свойства СКМ в значительной степени определяются качеством исходных компонентов, в первую очередь, используемого порошка cBN. Обычно для получения композиционных материалов применяют микропорошки cBN, дробленые из крупнозернистых порошков или спеков до размера зерен менее 40 мкм, которые затем классифициру-

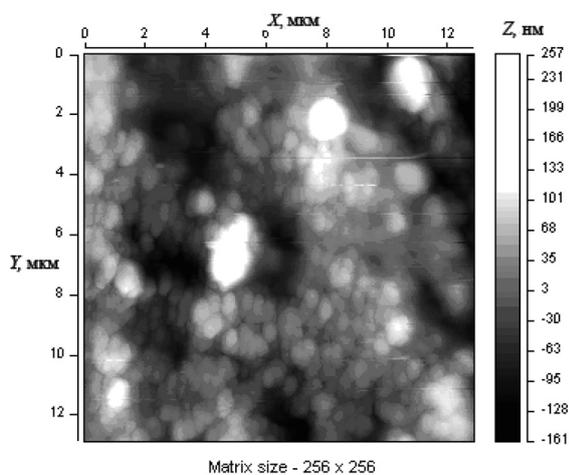


Рис. 1. Структура субмикропорошка cBN после химической очистки

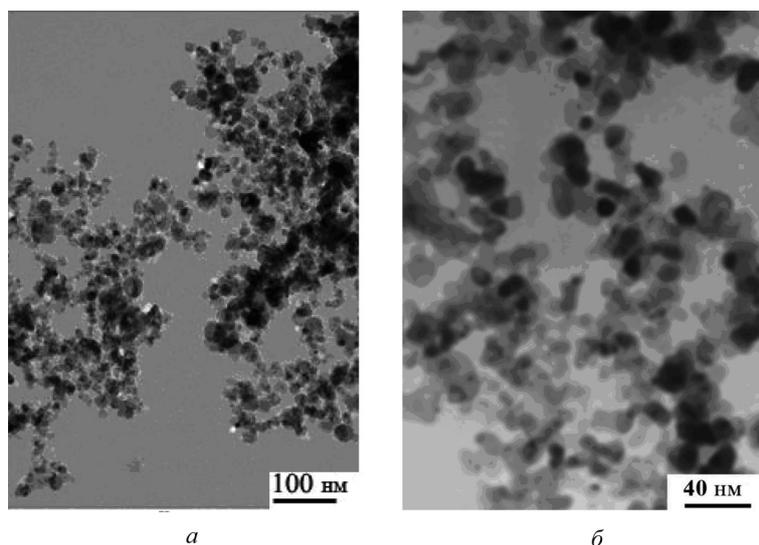


Рис. 2. Микрофотографии нанопорошков TiN (а) и AlN (б)

ют на фракции. В настоящей работе микро- и субмикророшки cBN получали непосредственно в процессе синтеза из ГНБ.

На рис. 1 показан внешний вид синтезированных субмикророшков cBN после химической очистки от остаточного графитоподобного BN и катализатора.

На рис. 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 СКМ.

На первом этапе работы готовили шихту, состоящую из субмикророшка cBN и композиционных нанопорошков 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. В табл. 1 приведены результаты экспериментов.

Т а б л и ц а 1. Результаты спекания образцов СКМ на основе субмикророшка cBN с добавками нанопорошков TiN–AlN

cBN, мас. %	TiN–AlN (50:50), мас.%	TiN–AlN (80:20), мас.%	<i>P</i> , ГПа	<i>T</i> , °С	<i>t</i> , с	Содержание ГНБ, %	Плотность образцов, %
60	40	–	4,5	1650	20	4,5	90,0
60	40	–	5,5	1800	20	3,5	95,0
70	30	–	4,5	1650	20	3,0	92,0
70	30	–	5,5	1800	20	1,5	96,0
80	20	–	4,5	1650	20	2,0	94,0
80	20	–	5,5	1800	20	1,0	93,0
60	–	40	4,5	1650	20	4,0	96,0
60	–	40	5,5	1800	20	3,0	97,5
70	–	30	4,5	1650	20	2,5	98,0
70	–	30	5,5	1800	20	2,0	98,5
80	–	20	4,5	1650	20	3,0	97,5
80	–	20	5,5	1800	20	1,5	98,0
60	40	–	7,7	1450	20	0,5	98,5
60	–	40	7,7	1650	20	0,5	99,0
70	30	–	7,7	1450	20	0,5	99,0
70	–	30	7,7	1650	20	0,5	99,0
80	20	–	7,7	1450	20	0,5	99,5
80	–	20	7,7	1650	20	0,5	98,5

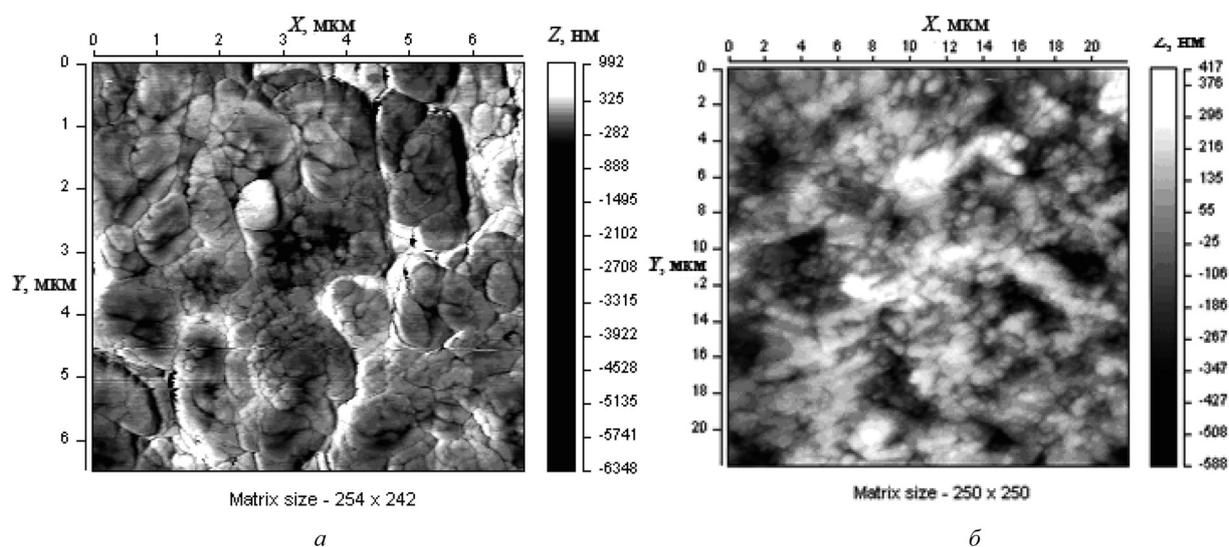


Рис. 3. АСМ-структура образцов композитов на основе сВN и 30 мас.% TiN–AlN (50:50), полученных при 1650 °С и давлениях 5,5 (а) и 7,7 ГПа (б)

На рис. 3, а, б показана структура образцов, полученных из состава шихты 70 мас. % сВN + 30 мас.% TiN –AlN (50:50 мас.%) при 1650 °С и давлениях 5,5 (рис. 3, а) и 7,7 ГПа (рис. 3, б).

Приведенные данные, а также анализ структуры образцов показали, что композиты СКМ, полученные с применением субмикropорошка сВN и наноразмерных тугоплавких компонентов в диапазоне 4,5–5,5 ГПа, характеризуются 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 СКМ, полученным при более низком давлении.

На втором этапе проведены исследования по спеканию СКМ на основе микropорошков сВN 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.

Установлено, что наиболее однородной структурой обладали образцы с содержанием TiCN 20–50 мас. %. При более высоком содержании TiCN в спеченном материале наблюдается появле-

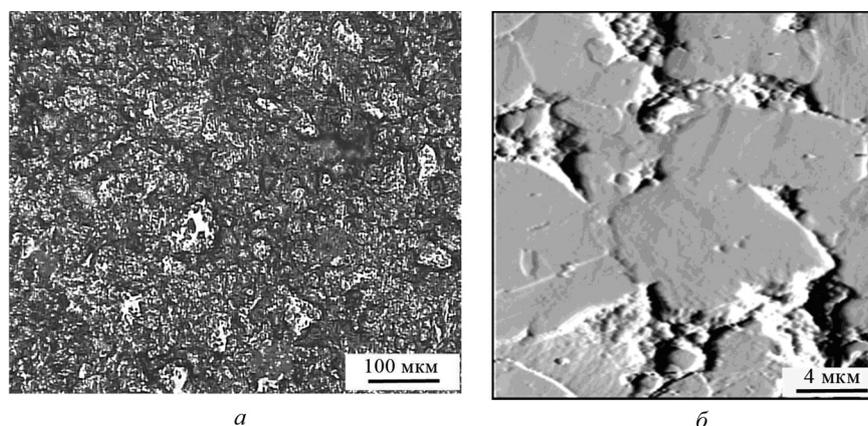


Рис. 4. Микроструктура образца СКМ на основе микropорошка сВN с содержанием TiCN 20 мас.%. а – оптическая микроскопия поверхности шлифа; б – АСМ-изображение поверхности шлифа

ние трещин. На рис. 4 приведена микроструктура поверхности шлифа спеченного образца СКМ на основе cBN с содержанием TiCN 20 мас. %.

В табл. 2 приведены значения микротвердости и износа задней режущей кромки резцов на основе СКМ 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.

Т а б л и ц а 2. Микротвердость и износ режущей кромки резцов на основе СКМ cBN – TiCN в зависимости от содержания TiCN

Параметр	Содержание TiCN, мас.%					
	10	20	30	50	70	90
Микротвердость, кг/мм ² :						
фаза cBN	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	Скалывание кромки

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 СКМ 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.

Получены образцы СКМ 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.

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 СКМ 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, его можно сравнить с износостойкостью резцов из материалов на основе cBN, синтезированных в условиях прямых фазовых превращений в BN.

Т а б л и ц а 3. Результаты спекания образцов СКМ с добавками 5 мас.% нанопорошка TiC_{0,5}N_{0,5}

Давление синтеза, ГПа	Температура синтеза, °С	Время синтеза, с	Плотность, г/см ³	Относительная плотность, %
5,5	1750	20	3,351	95,0
5,5	1850	20	3,371	95,3
5,5	1950	20	3,383	95,7
7,7	1800	15	3,481	98,4
7,7	1800	45	3,459	97,8
7,7	1900	15	3,500	99,0
7,7	1900	15	3,471	98,2
7,7	2000	15	3,520	99,5
7,7	2100	15	3,536	99,9

П р и м е ч а н и е. Состав материала 95 cBN + 5 TiC_{0,5}N_{0,5}.

Заключение. Спекание СКМ на основе субмикророшков сBN и нанорошков 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 СКМ на основе микророшков сBN и TiCN с добавкой нанорошков TiCN установлено, что при содержании в реакционной шихте микророшков 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 СКМ составил 0,06 мм при точении стали ШХ-15 в условиях прерывистого резания. Полученное значение выше на 25 % износостойкости инструмента из СКМ, где применяли добавки микророшков TiCN. Его можно сравнить с износостойкостью таких сверхтвердых материалов на основе сBN, как «Композит 01» и «Композит 02», синтезируемых в условиях прямых фазовых превращений в BN.

Автор выражает благодарность с.н.с. Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН канд. техн. наук В. В. Загоржевскому за предоставленные наноструктурные порошки тугоплавких соединений и с.н.с. Объединенного института машиностроения НАН Беларуси С. А. Ковалевой за проведение атомно-силовой микроскопии образцов.

Исследования выполнены в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы 2011–2015», задание 2.3.02.

Список использованной литературы

1. *Витязь, П. А.* Синтез и применение сверхтвердых материалов / П. А. Витязь, В. Д. Грицук, В. Т. Сенють. – Минск: Беларуская навука, 2005.
2. *Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора* / под ред. П. А. Витязя / В. Б. Шипило [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2003.
3. *Инструменты из сверхтвердых материалов*: под ред. Н. В. Новикова. – М., 2005.
4. *Амосов, А. П.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособие, под ред. В. Н. Анциферова / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. – М., 2007.
5. *Сверхтвердые композиционные материалы на основе кубического BN и нитридов титана и алюминия, полученных методом СВС. Машиностроение и техносфера XXI века* / П.А. Витязь [и др.] // Сб. тр. XXI междунар. науч.-техн. конф. в г. Севастополе 15–20 сент. 2014 г. – Донецк: МСМ, 2014. – С. 32–35.

Поступила в редакцию 10.04.2015