

tysku i temperature [Analysis of the interactions in the Cu–Ti–diamond and Co–W–diamond systems in wetting diamond polycrystals and infiltration of UDD diamond nanopowder at high pressure and temperature] *Sverkhтвердые материалы. – Journal of Superhard materials, 1*, 33–39 [in Ukrainian]

7. Yamamoto, Y., Imai, T., Tanabeet, K., et al. (1997). The measurement of thermal properties of diamond. *Diamond and Related Materials, Vol. 6, 8*, 1057–1061.
8. Beliaiev, A.S., Chernobai, V.S., Podoba, Ya.O., Syrota Yu.V. (2015) Vplyv zernystosti almaznoho poroshku na teploprovodnist' almazovmisnykh kompozytiv [The influence of granularity of a diamond powder on the thermal conductivity of diamond composites] *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnolohiia eho izhotovleniia i primeneniia. – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications, 18*, 345–351 [in Ukrainian]

УДК 669.018.25

Ю. Ю. Румянцева, асп.¹; **В. Н. Бушля**, проф.²; **А. Ю. Ошовская**, студ.³;
В. З. Туркевич, акад. НАН України¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2,
04074 м. Київ, E-mail: yrumianceva@gmail.com

²Division of Production and Materials Engineering, Lund University, Paradisgatan 2 Box 188, 221
00 Lund, Sweden, E-mail: volodymyr.bushlya@iprod.lth.se

³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, E-mail: AnastasiaOshovskaya@gmail.com

АРМУВАННЯ МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ МІКРОВОЛОКНАМИ КАРБІДУ КРЕМНІЮ

Надтверді матеріали – відома група матеріалів для різання металу. Ці матеріали є більш ефективними, енергозберігаючими та екологічними порівняно з традиційними інструментами. Надтверді матеріали мають не тільки найвищий рівень твердості (твердість алмазу – 80–100 ГПа, твердість cBN – 40 ГПа), а й відмінні механічні, термічні, оптичні, акустичні, електричні та хімічні властивості. На жаль, ці різальні матеріали мають і деякі недоліки: тенденцію до окислення, графітизації та незадовільний рівень тріщиностійкості. Одним із відомих способів підвищення в'язкості руйнування та довговічності інструменту є армування мікрОВОлокнами. Армування мікрОВОлокнами широко використовувалося для інших груп матеріалів для різання, але наразі в літературі немає інформації про армування мікрОВОлокнами матеріалів на основі cBN. Отже, у цій роботі було використано цей принцип зміцнення для створення нового надтвердого матеріалу на основі cBN, TaN та Al за рахунок додавання мікрОВОлокон з карбїду кремнію.

Ключові слова: cBN, мікрОВОлокна SiC, тріщиностійкість

Вступ

Аналіз основних напрямів розвитку різального інструменту показує, що вдосконалення матеріалів йшло у напрямку покращення таких характеристик як твердість, теплостійкість та зносостійкість при одночасному зниженні тріщиностійкості, міцності на

згин та ударної в'язкості [4]. Проте, як відомо, бажаний напрям розвитку матеріалів різального інструменту – одночасне покращення усіх вищевказаних властивостей [5]. Особливо актуальною ця проблема є для надтвердих матеріалів, що мають високу міцність та теплостійкість (наприклад, теплостійкість цих матеріалів становить близько 1473–1500 К порівняно з теплостійкістю сталей – 500–900 К та твердих сплавів – 1100–1400 К), завдяки чому теоретично можна обробляти широкий діапазон матеріалів. Проте незадовільний рівень ударної в'язкості та тріщиностійкості у поєднанні зі схильністю до окиснення та графітизації в процесі експлуатації суттєво обмежує як спектр матеріалів, що можуть бути оброблені, так і тривалість терміну експлуатації різального інструменту на основі надтвердих матеріалів (зокрема на основі кубічного нітриду бору).

Аналіз літературних даних показав, що тріщиностійкість – одна з основних характеристик матеріалу, підвищення якої приводить до збільшення строку служіння різального інструменту. Покращення тріщиностійкості матеріалів на основі кубічного нітриду бору зазвичай досягається за рахунок коректного вибору технології виробництва, оптимізації технологічних параметрів та хімічного складу композитів.

У цій роботі з метою покращення тріщиностійкості матеріалу на основі кубічного нітриду бору було проведено армування вихідної композиції мікрОВОЛОКНАМИ карбїду силїцію. Зазвичай армування матеріалів мікрОВОЛОКНАМИ приводить до збільшення тріщиностійкості завдяки реалізації різних механізмів зміцнення, що стають можливими завдяки надзвичайно високій міцності мікрОВОЛОКОН порівняно з міцністю матеріалу у звичайному стані (міцність на розрив карбїду кремнію у вигляді мікрОВОЛОКОН досягає 11000 МПа, що значно вище за міцність на розрив того ж карбїду кремнію в об'ємному стані – 344 МПа) [6, 7]. Методом отримання композитів було обрано метод високотемпературного спікання у апараті типу «тороїд», який дає змогу досягти майже теоретичних значень міцності спечених матеріалів.

Експериментальна частина

Під час виконання цієї роботи як вихідні матеріали використовували порошки кубічного нітриду бору, алюмінію, нітриду танталу таких фракцій: порошки кубічного нітриду бору – 2–6 мкм, нітриду танталу – 5–7 мкм, алюмінію – 1 мкм. Довжина армуючих мікрОВОЛОКОН карбїду кремнію становила приблизно 15–25 мкм, діаметр мікрОВОЛОКОН – 0,8–1 мкм. Подрібнення та змішування порошків проводили у млині планетарного типу Fritsch Pulverisette 7 [8] у середовищі ізопропілового спирту.

Для подрібнення порошку нітриду танталу було проведено 2 обертальних однохвилинних цикли на швидкості 1100 об./хв., пауза між якими становила 10 хвилин для попередження самозапалення порошку. Після цього було проведено змішування порошку нітриду танталу з порошками нітриду бору та алюмінію за таких параметрів: швидкість обертання – 650 об./хв., час обертання – 20 хв. Щоб запобігти подрібненню мікрОВОЛОКНА карбїду кремнію були змішані з отриманою сумішшю за допомогою ультразвукового змішування. Так було виготовлено 4 суміші порошків на основі кубічного нітриду бору з 0, 5, 10 та 15 об. % вусів карбїду кремнію. Вміст кубічного нітриду бору у всіх зразках становив 50 об.%, алюмінію – 5 об.% для усіх зразків [9]. Як зв'язку використовували нітрид танталу, який, згідно з літературними даними, є хімічно інертним до кисню та 3d-перехідних металів до температур 500–700 °С, а за температур 1100–1350 °С утворює плівку оксинітриду танталу, що попереджує подальше окиснення матеріалу [10]. Після отримання вищевказаних сумішей порошків було здійснено їхнє попереднє пресування за тиску 80–90

МПа у графітові тиглі з метою подальшого відпалу у середовищі аргону та високотемпературного спікання у апаратах високого тиску (АВТ) типу «тороїд».

Для усіх спечених зразків було проведено вимірювання таких механічних властивостей: густини (вимірювалася за допомогою звичайного та гідростатичного зважування); модуля Юнга (вимірювався методом ультразвукового вимірювання за допомогою Digital ultrasonic thickness gage 38 DL Plus) [4, 11]; твердості та тріщиностійкості (вимірювалися за допомогою інденування пірамідою Віккерса). Перед проведенням мікроскопії та інденування зразки попередньо полірувалися алмазною суспензією (на кожному кроці полірування розмір часток алмазу у колоїдній суспензії поступово зменшували від 9 до 1 мкм), після чого для досягнення дзеркального блиску поверхні зразків було використано колоїдний розчин з частками оксиду кремнію (розмір часток становив 0,4 мкм). Мікроструктуру усіх зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу Hitachi SU8010 Cold Field Emission. Фазовий склад досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу з використанням дифрактометру Stoe Stady MP у $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні. Мікротвердість визначали за Віккерсом як середнє значення двох інденувань за навантаження 9,8 Н, тріщиностійкість – як середнє значення чотирьох інденувань за навантаження 24,5 Н упродовж 15 с.

Аналіз отриманих результатів

Аналіз залежності вимірювань відносної густини зразків від вмісту мікрволокон карбїду кремнію (рис. 1) показав, що збільшення вмісту мікрволокон призводить до погіршення ущільнюваності зразків.

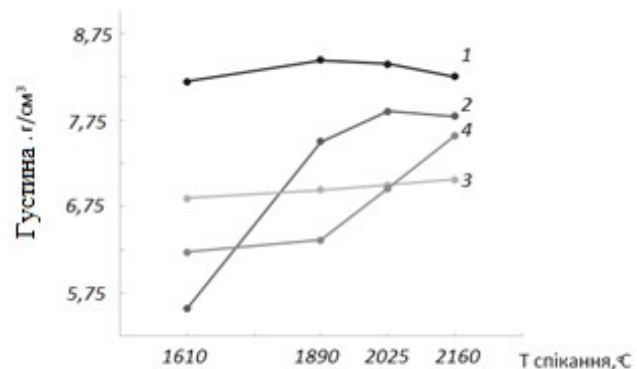
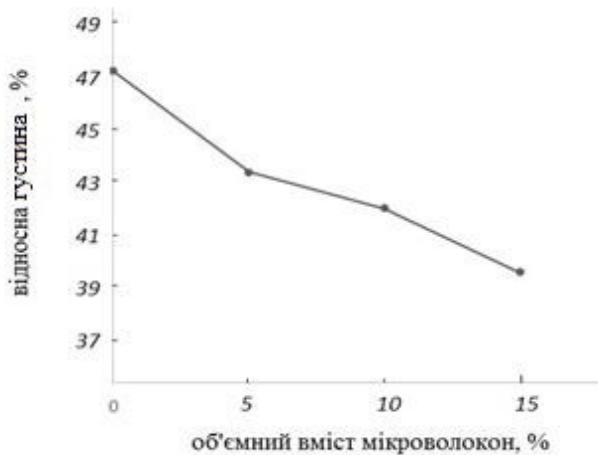


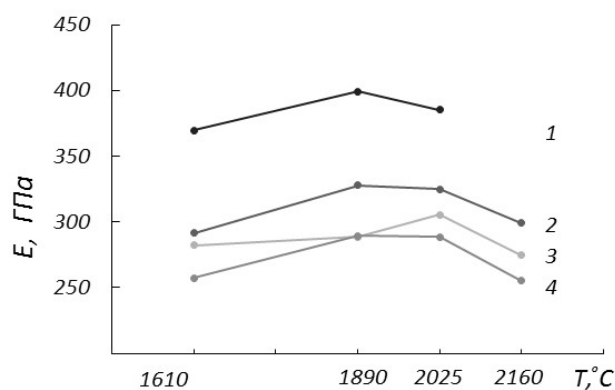
Рис. 1. Залежність відносної густини зразків від об'ємного вмісту мікрволокон карбїду кремнію

Рис.2. Залежність густини зразків з різним вмістом мікрволокон на основі кубічного нітриду бору (1 – 0 об.%; 2-5 об. %; 3 – 10 об. %; 4 – 15 об. %) від температури спікання

Аналіз густини зразків з різним вмістом мікрволокон карбїду кремнію показав, що додавання мікрволокон призводить до зменшення густини, що узгоджується з

теоретичними даними [12], проте зразки з різним вмістом мікрОВОЛОКОН мають різний характер кривих ущільнення у цьому температурному інтервалі (рис. 2).

Аналіз залежності модуля Юнга від вмісту армуючих мікрОВОЛОКОН та температури спікання показав, що введення мікрОВОЛОКОН карбїду кремнію до складу основного матеріалу призводить до суттєвого зменшення модуля Юнга. Це можна пояснити поганою ущільнюваністю матеріалу з мікрОВОЛОКНАМИ через надзвичайно високу міцність мікрОВОЛОКОН у поєднанні з розвиненою поверхнею мікрОВОЛОКОН [13], а також досить низькими значеннями модуля Юнга нітриду танталу (близько 60 ГПа).



а

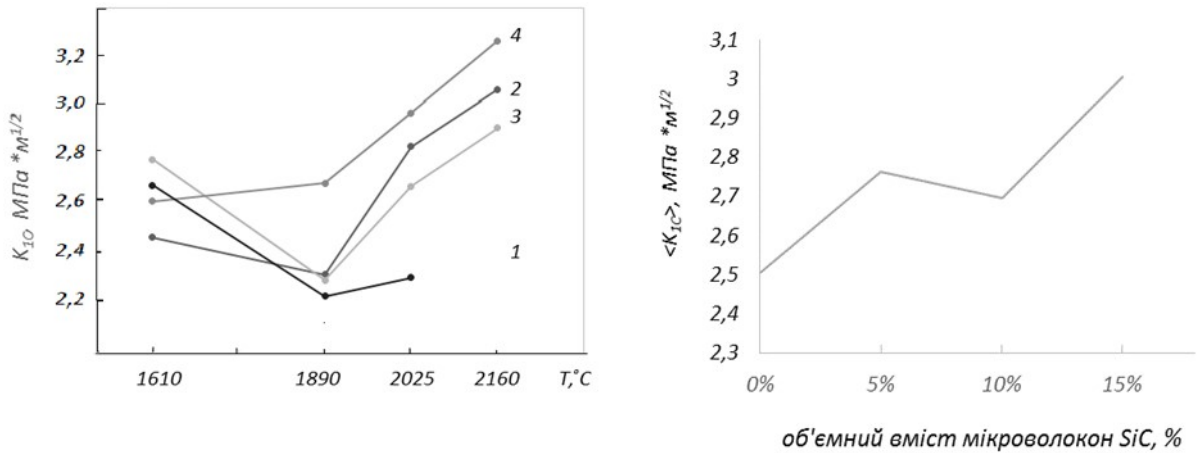
б

Рис. 3. Залежність значень модуля Юнга для зразків на основі cBN з різним вмістом мікрОВОЛОКОН карбїду кремнію від температури спікання (а); зовнішній вигляд зруйнованого зразка (складу 50% cBN, 45% TaN, 5% Al) (б)

Модуль Юнга зразка без додавання мікрОВОЛОКОН (а також усі характеристики, що залежать від модуля Юнга), спеченого за температури 2160 °C, не вимірювався через те, що цей зразок розсипався (рис. 3, б). Отже, на основі цього факту попередньо можна зробити висновок, що введення мікрОВОЛОКОН карбїду кремнію призводить до зміцнення зразків [4].

Мікротвердість зразків визначалася методом Віккерса за стандартною формулою $HV=1,854 \cdot P/d^2$ та коливалася в межах 22–45 ГПа. Для вимірювання тріщиностійкості використовували режим поляризації на мікроскопі Alicona.

Результати вимірювань показали, що за підвищення температури спікання тріщиностійкість спадає для матеріалу, неармованого мікрОВОЛОКНАМИ. Натомість для армованих мікрОВОЛОКНАМИ матеріалів спостерігається зростання значень тріщиностійкості за умови підвищення температури спікання (рис 4, а). При цьому середні значення тріщиностійкості зростає зі збільшенням вмісту мікрОВОЛОКОН SiC (рис. 4, б).

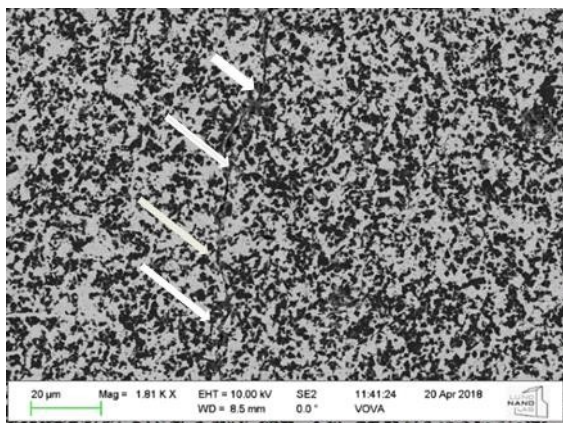


а

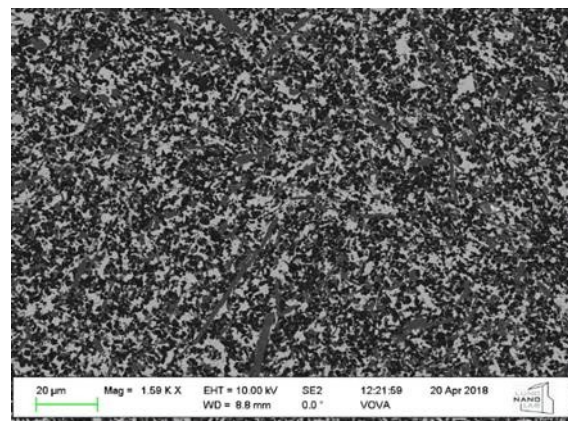
б

Рис. 4. Залежність тріщиностійкості для зразків на основі cBN з різним вмістом мікрОВОЛОКОН карбиду кремнію (1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%) від температури спікання (а) та середніх значень тріщиностійкості від об'ємного вмісту мікрОВОЛОКОН (б)

Аналіз мікроструктур показав, що поверхня неармованих зразків має мікротріщини навіть за температури спікання 1610 °C (рис. 5, а), тоді як на поверхні армованих зразків не спостерігається мікротріщин навіть для зразків, спечених за температури 2025 °C (напрямок розповсюдження тріщини у матеріалі показано стрілками на рис. 5, б). Це підтверджує доцільність армування зразків на основі кубічного нітриду бору мікрОВОЛОКОНАМИ карбиду кремнію. Мікроструктура усіх зразків рівномірна, з гарним розподілом часток, що вказує на правильний вибір параметрів змішування вихідних порошків.



а



б

Рис. 5. Мікрострутури зразків, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа Hitachi SU8010 Cold Field Emission для неармованого мікрОВОЛОКОНАМИ зразка, спеченого за температури 1610 °C (а), та для армованого 5% мікрОВОЛОКОН SiC зразка, спеченого за температури 2025 °C (б)

Для більш детального вивчення явищ, що відбуваються у цій системі, також було зроблено знімки мікроструктур при більш високому збільшенні. (рис. 6)

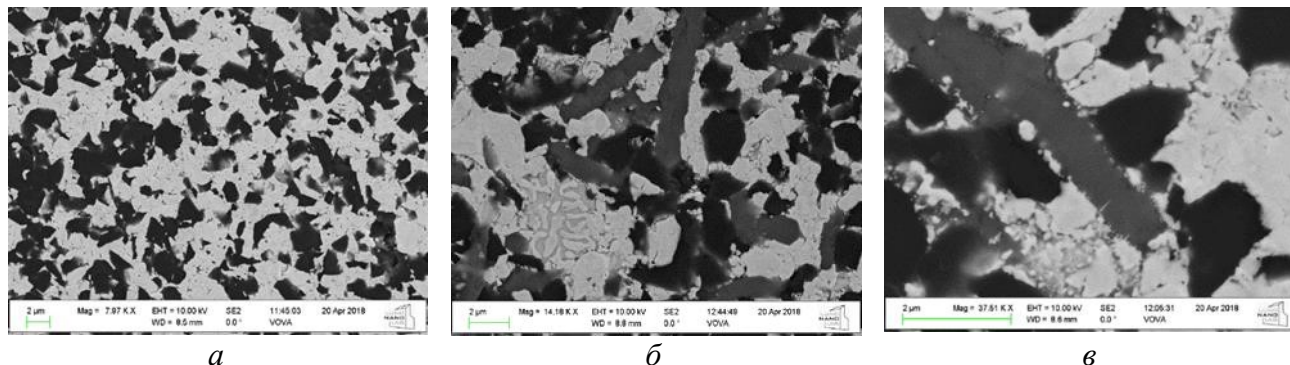


Рис. 6. Мікроструктури зразків, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа Hitachi SU8010 Cold Field Emission для неармованого мікрОВОлокнами зразка, спеченого за температури 1610 °C (а), та для армованого 5% мікрОВОлокном SiC зразка, спеченого за 2025 °C (б, в)

Аналіз отриманих мікроструктур показав, що температурний вплив ініціює хімічну взаємодію між матеріалом матриці (кубічним нітридом бору) та зв'язкою (нітридом танталу), що призводить до утворення дибориду танталу.

Це підтверджується результатами рентгенофазового аналізу та теоретичними розрахунками у програмі ThermoCalc (рис. 7).

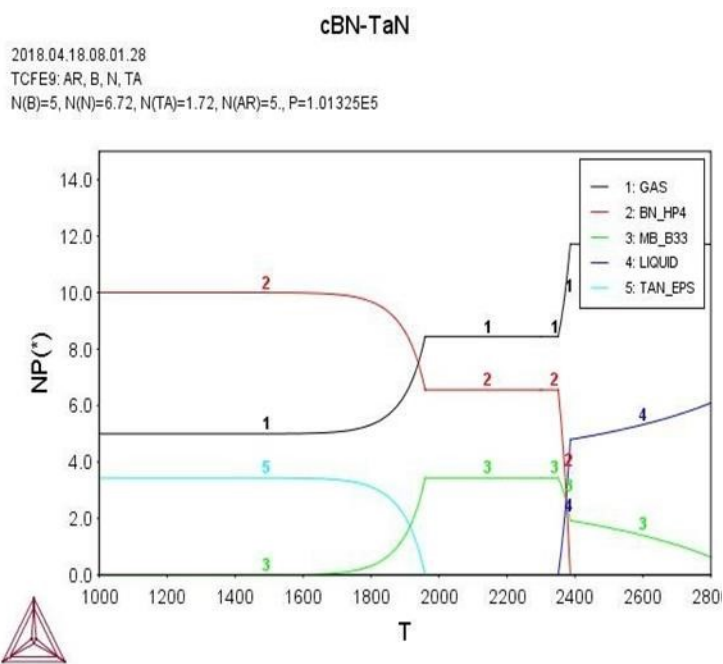


Рис. 7. Термодинамічні розрахунки продуктів реакцій, що утворюються у системі cBN–TaN під впливом тиску та температури за результатами термодинамічних розрахунків поведінки у програмі ThermoCalc

Проте аналіз загального виду мікроструктур зразків, армованих мікрОВОлокнами карбіду кремнію показав, що вплив температури спричиняє розкладання мікрОВОлокном. Незважаючи на це, тріщиностійкість зразків, армованих мікрОВОлокном карбіду кремнію, зростає навіть за температур, вищих за початок хімічного розкладання мікрОВОлокном, що вказує на доцільність армування матеріалів на основі кубічного нітриду бору мікрОВОлокнами карбіду кремнію. У зв'язку з вищезгаданими даними про взаємозв'язок між тріщиностійкістю матеріалу та тривалістю роботи різального інструменту, очікується покращення працездатності різального матеріалу на основі кубічного нітриду бору,

армованого мікрволокнами карбіду кремнію порівняно з неармованим матеріалом. Роботи у цьому напрямі сьогодні продовжуються.

Висновки

У цій роботі було здійснено армування різального матеріалу на основі кубічного нітриду бору, що складається з 50 об.% cBN, 5% Al та TaN як зв'язки, мікрволокнами карбіду кремнію в кількості 5,10 та 15% об.% SiC. Зразки було спечено за допомогою високотемпературного синтезу в апараті типу «тороїд» за тиску 7,5 ГПа. Було досліджено вплив температури спікання та об'ємного вмісту мікрволокон карбіду кремнію на твердість, густину, модуль Юнга та тріщиностійкість отриманих зразків. Аналіз результатів показав, що:

1) підвищення температури спікання для усіх зразків призводить до утворення дибориду танталу, що вказує на проходження хімічної реакції між кубічним нітридом бору та нітридом танталу;

2) модуль Юнга зменшується з додаванням мікрволокон SiC;

3) підвищення температури спікання призводить до зменшення вусів карбіду кремнію внаслідок хімічної взаємодії SiC з cBN;

4) незважаючи на попередні два пункти, одним з основних параметрів, що впливає на тривалість роботи різального інструменту є тріщиностійкість, яка зростає під час додавання мікрволокон до складу основного матеріалу і навіть збільшується з підвищенням температури спікання (див. рис.5, б). Середнє значення тріщиностійкості зростає від 2,5 (для матеріалу, неармованого мікрволокнами) до 3 МПа*м^{1/2}. Внаслідок цього очікується покращення характеристик різального інструменту на основі кубічного нітриду бору, армованого мікрволокнами, порівняно з неармованим матеріалом. Отже, це вказує на доцільність армування мікрволокнами матеріалів на основі кубічного нітриду бору у майбутньому.

Сверхтвердые материалы – широко известная группа материалов для резания. Эта группа материалов отличается более высокой эффективностью при резке металла, высокой точностью, экономией энергии и большей экологичностью по сравнению с более традиционными инструментами. Сверхтвердые материалы обладают не только максимальной твердостью (твердость алмаза – 80–100 ГПа, твердость cBN – 40 ГПа), но и отличными механическими, тепловыми, оптическими, акустическими, электрическими и химическими свойствами. К сожалению, эти режущие материалы также имеют некоторые недостатки, такие как склонность к окислению, графитизации и неудовлетворительный уровень трещиностойкости. Одним из хорошо известных способов улучшения трещиностойкости и срока службы инструмента является армирование микроволокнами. Армирование микроволокнами широко использовалось для других групп режущих материалов, но в настоящее время в литературе отсутствует информация о результатах армирования микроволокнами материалов на основе cBN. Следовательно, в этой работе этот принцип армирования использовался для нового сверхтвердого материала на основе cBN, TaN и Al путем добавления микроволокон карбида кремния.

Ключевые слова: cBN, микроволокна SiC, трещиностойкость

Yu. Y. Rumiantseva, V. N. Bushlya, A. Y. Oshovska, V. Z. Turkevich

REINFORCEMENT OF MATERIAL BASED ON THE CUBIC BORON NITRIDE BY THE HELP OF SILICON CARBIDE WHISKERS

Superhard materials – well-known group of materials for metal cutting. These materials are more effective, energy saving and more environmental friendliness compared to traditional tools.. Superhard materials have not only highest level of hardness (hardness of diamond- 80–100 GPa, hardness of cBN – 40

GPa), but they have also excellent mechanical, thermal, optical, acoustic, electrical and chemical properties. Unfortunately, these cutting materials also have some disadvantages, like a tendency to oxidation, graphitization and unsatisfactory level of fracture toughness.. One of the well-known ways of improving fracture toughness and tool life is the use of whisker-reinforcement. Whisker-reinforcement was widely used for other groups of cutting materials, but nowadays literature data doesn't have any information about whisker-reinforcement of cBN-based materials. Hence, in this work this principle of reinforcement was used for novel superhard material based on cBN, TaN and Al due to the addition of silicon carbide whiskers.

Key words: cBN, SiC whiskers, fracture toughness

Литература

1. Ashby M. F. Materials selection in mechanical design. Third Edition – Elsevier, 2005. – 602 p.
2. Инструменты из сверхтвёрдых материалов / Под ред. Н.В.Новикова. – Киев: ИСМ НАН Украины, 2001. – 528 с.
3. Xia K., Langdon T. G. Review, The toughening and strengthening of ceramic materials through discontinuous reinforcement // J. Mat. Sci. – 1994. – 12. – 5219–5231.
4. Mallick, P. K. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design. – CRC press, 2007. – 638 p.
5. Naidoo, M., Raethel, J., Sigalas, I., & Herrmann. Preparation of (Ti, Ta)–(C, N) by mechanical alloying // Int. J. Refractory Metals and Hard Materials – 2012. – 35. – P. 178–184.
6. Mechanical properties of cBN–Al composite materials / A. McKie, J. Winzer, I. Sigalas et al. // Ceramic International – 2011. – 37. – N 1. – P. 1–8.
7. Сайт компании ИМС, Olympus. [Электронный ресурс]- Режим доступа: <https://www.olympus-ims.com/en/applications/elastic-modulus-measurement/>.
8. Schwartz M. M. Composite materials. Volume 1: Properties, non-destructive testing, and repair. – Prentice Hall, 1997. – 432 p.
9. Neikov O., Naboychenko S., Yefimov N. V. Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications / S. Naboychenko, I. Mourachova, V. Gopienko, I. Frishberg, D. Lotsko (Ed). – Elsevier, 2008. – 634 p.
10. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твёрдых и сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий // Успехи физических наук. – 2009. – 179, № 1. – С. 35–64.
11. Krautkrämer J., Krautkrämer H. Ultrasonic testing of materials. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. – 677 p.
12. Vepřek, S. The search for novel, superhard materials A: Vacuum, Surfaces, and Films // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1999. – 17. – N 5. – 2401–2420 p.
13. Grzesik, W., Advanced machining processes of metallic materials: theory, modelling and applications. – Elsevier Science, 2008. – 472 p.

Надійшла 30.05.18

References

1. Ashby, M. F. (1994), Materials selection in mechanical design. Third Edition. Elsevier.
2. Novikov, N. V. (Eds.) (2001). Instrumenty iz sverkhhtverdykh materialov [Tools from superhard materials]. Kiev: ISM NAN Ukrainy. [in Russian]

3. Xia K., & Langdon T. G. Review. (1994). The toughening and strengthening of ceramic materials through discontinuous reinforcement. *J. Mat. Sci.*, V. 12, 5219–5231.
4. Mallick, Pankar K. (2007). Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design. CRC press.
5. Naidoo, M., Raethel, J., Sigalas, I., & Herrmann, M. P (2012) Preparation of (Ti, Ta)–(C, N) by mechanical alloying. - *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 35, 178–184.
6. McKie, A., Winzer, J., Sigalas, I. et.al. (2011). Mechanical properties of cBN–Al composite materials. *Ceramic International*, Vol. 37, 1, 1–8.
7. Сайт компанії "IMC,Olympus". [Site of "IMC,Olympus" company] Retrieved from <https://www.olympus-ims.com/en/applications/elastic-modulus-measurement/>.
8. M.M. Schwartz. (1997). Composite materials. Volume 1: Properties, non-destructive testing, and repair. Prentice Hall.
9. Neikov, Oleg D., Murashova, I. B., et. al. (2009) *Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications*. Elsevier, ISBN: 978-1-85617-422-0.
10. Pogrebnyak A.D., Shpak A. P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. (2009) Структура і своєства твердих і сверхтвердих нанокomпозитних покриттів [Structure and properties of solid and superhard nanocomposite coatings]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Advances of Physical Sciences*. – Vol. 179, 1, 35–64 [in Russian].
11. Krautkrämer, Josef, and Herbert Krautkrämer. (1990). *Ultrasonic testing of materials*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.
12. Vepřek, S. (1999) The search for novel, superhard materials A: Vacuum, Surfaces, and Films. *Journal of Vacuum Science & Technology*, Vol. 17, 5, 2401–2420.
13. Grzesik, W.,(2008) *Advanced machining processes of metallic materials: theory, modelling and applications*. Elsevier Science.

УДК 666.792.3

К. В. Сліпченко, асп., **І. А. Петруша**, д-р техн. наук, **В. З. Туркевич**, акад. НАН України¹,
В. М. Бушля, канд. тех. наук, **Ж.-Е. Ståhl**, professor²

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
04074, Київ, Україна, kateslipchenko@gmail.com

²Лундський Університет, вул. Оле Ромерс, 1, 221 00, Лунд, Швеція

ВПЛИВ ДОБАВКИ VC-AL НА СТРУКТУРУ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ cBN

Шляхом термобаричного спікання отримано керамо-матричний композиційний матеріал на основі кубічного нітриду бору з добавками карбиду ванадію та алюмінію. Спікання проведено в умовах високого тиску (7,7 ГПа) в широкому діапазоні температур (1450–2450 °С). Об'єктом дослідження обрано три композиції з вмістом cBN 50, 60 та 65 об.%, 5 об.% алюмінію введено в суміш, як гетер кисню. У роботі представлено результати дослідження фазового складу, мікроструктури та механічних властивостей. Варіювання вмісту добавки практично не впливає на