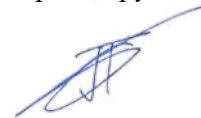


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМ. А.А. БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Павлов Степан Сергеевич

**СВЕРХТВЕРДЫЕ РЕЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА КЕРАМИЧЕСКОЙ
НАНОСВЯЗКЕ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА
БОРА — ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ**

Специальность 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор, Юрков Андрей Львович

Москва – 2026 г.

Содержание

Введение	4
Глава 1 Аналитический обзор	11
1.1. Характеристика режущих изделий в промышленности	11
1.2. Классификация сверхтвердых материалов	13
1.3. Кристаллическая структура сверхтвердых материалов	15
1.4. Способы получения кубического нитрида бора (cBN)	17
1.4.1. Структура кубического нитрида бора	17
1.5. Синтез кубического нитрида бора	21
1.5.1. Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD)	23
1.5.2. Метод синтеза при высоком давлении и температуре (HPHT)	24
1.6. Структура поликристаллического кубического нитрида бора (PcBN)	25
1.6.1. Связующая фаза в композитах PcBN	25
1.6.2. Формирование композиционного материала на основе PcBN	27
1.7. Связь структуры и свойств в режущих изделиях PcBN	45
1.7.1. Свойства режущих пластин PcBN без связующих компонентов	45
1.7.2. Влияние размера зерен cBN на прочность композитов PcBN	46
1.7.3. Влияние формы частиц cBN на прочность композитов PcBN	47
1.7.4. Влияние пористости на прочность материалов PcBN	47
1.7.5. Роль микроструктурной однородности в формировании прочностных характеристик материалов на основе PcBN	48
1.7.6. Закономерности распределения шихтовых компонентов в матрице PcBN	49
1.7.7. Износ режущих изделий из PcBN	50
1.7.8. Способы получения режущих изделий на основе cBN	51
1.7.9. Влияние измельчения карбидных и нитридных компонентов на формирование твердых растворов	54
1.7.10. Предварительное спекание связующих компонентов в PcBN	57
1.8. Исследование влияния связующих компонентов и содержания cBN на срок службы режущих пластин	61
1.9. Анализ механизмов износа и повышения стойкости режущих изделий на основе PcBN с PVD-покрытием	63
1.10 Выводы по аналитическому обзору	65
Глава 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	67
2.1. Определение гранулометрического состава порошков	67
2.2. Оптическая микроскопия	67
2.3. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	68
2.4. Рентгенофазовый анализ (РФА)	68
2.5. Подготовка поверхности образцов	68
2.6. Определение свойств готового материала	68
2.7. Определение объемной усадки	69
2.8. Определение твердости по Виккерсу	69
2.9. Определение трещиностойкости	69
2.10. Математическая обработка экспериментальных данных	70

Глава 3 Характеристика исходных порошковых материалов	71
3.1 Характеристика компонентов шихтовой смеси	71
3.2 СЭМ исходных компонентов шихтовой смеси	73
3.3 Рентгенофазовый анализ порошковых компонентов	76
3.4 Измельчение карбонитрида титана ($Ti(C, N)$)	79
3.5 Выводы	82
Глава 4 Технологические особенности получения режущих изделий на основе cBN при спекании со всесторонним сжатием	83
4.1 Составы композиционных материалов на основе cBN	83
4.2 Технология приготовления шликера из многокомпонентной шихты	84
4.3 Технология получения композиционных материалов на основе cBN при спекании на 6-осном квазиизостатическом прессе	86
4.4 Стадии формирования микроструктуры в PcBN	90
4.5 Выводы	92
Глава 5 Исследования готовых композиционных материалов с низким и высоким содержанием cBN	94
5.1 Микроструктура экспериментальных композитов	94
5.2 Рентгенофазовый анализ исследуемых составов	95
5.3 Элементный анализ поверхности экспериментальных материалов	99
5.4 Определение свойств исследуемых составов	103
5.5 Объемные эффекты и химические реакции при спекании PcBN	104
5.6 Исследование твердости и трещиностойкости экспериментальных материалов	105
5.7 Исследование закона Мейера для экспериментальных материалов	110
5.8 Расчет истинной твердости исследуемых материалов по модели PSR	111
5.9 Результаты механических испытаний исследуемых составов	112
5.10 Выводы	117
Глава 6 Некоторые особенности изготовления режущих изделий на основе кубического нитрида бора, влияние PVD-покрытия на износостойкость режущих изделий	120
6.1 Покрытие $TiAlN$ на режущих изделиях из cBN	120
6.2 Твердость и трещиностойкость режущих пластин с покрытием $AlTiN$	123
6.3 Износостойкость напайных режущих пластин исследуемого состава	125
6.4 Выводы	126
Заключение	128
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	132
Приложение А	148
Приложение Б	149
Приложение В	150

Введение

Актуальность темы исследования. Кубический нитрид бора (сBN) относят к числу сверхтвердых материалов. По твердости он уступает только алмазу. Даже при высоких температурах сBN имеет небольшую тенденцию к обратному полиморфному превращению в графитоподобный гексагональный нитрид бора (hBN). Важным преимуществом кубического нитрида бора по сравнению с алмазом является его малая химическая активность при обработке высоколегированных сплавов на основе железа в диапазоне температур 800 – 1000 °С, что дает возможность проводить металлообработку при высоких скоростях резания.

Однако, в настоящее время большой процент чистовой обработки закаленных жаростойких сталей и сплавов по-прежнему выполняется обычными твердосплавными резцами с низкой скоростью резания (около 40 м/мин, срок службы инструмента около 30 мин). Результатом этого является низкая производительность и, как следствие, высокая стоимость деталей. В стране существует острая потребность в разработке новых режущих изделий на основе сBN, которые могут работать с большей производительностью и увеличенным сроком эксплуатации.

С одной стороны, применение сверхтвердых материалов на основе сBN позволяет интенсифицировать механообработку инструментальных сплавов (что является общемировой тенденцией), с другой стороны, применение отечественных материалов может решить вопросы импортозамещения.

Степень разработанности темы. Кубическая модификация нитрида бора впервые синтезирована американским физико-химиком Робертом Венторфом в 1957 году. В 1974 году Венторфом и Хиббсом были разработаны режущие пластины на основе сBN для механической обработки труднообрабатываемых материалов (промышленное название – «боразон»).

Одной из технологических особенностей получения высокоплотных композитов на основе поликристаллического кубического нитрида бора (PcBN) является применение 6-осного квазиизостатического прессования. Необходимость использования сверхвысоких давлений (7 – 8 ГПа) и высоких температур (1650 –

1800 °C) при синтезе чистого кубического нитрида бора обусловлена фундаментальной трудностью – преобладанием прочных ковалентных связей в структуре cBN, как и в алмазе, что исключает возможность эффективного уплотнения традиционными методами. Хотя получение полностью самосвязанных материалов на основе cBN теоретически осуществимо в лабораторных условиях, их промышленное производство ограничено исключительной дороговизной и сложностью эксплуатации оборудования при экстремальных параметрах синтеза. Поэтому в мировой практике производят режущие изделия из PcBN со специальными добавками, которые активируют процесс спекания при относительно низких давлениях и температурах, обеспечивая приемлемую экономическую эффективность.

Для обеспечения высокой твердости и трещиностойкости режущих изделий на основе cBN необходимо получение бездефектной высокоплотной микроструктуры композита. Этого можно достигнуть комплексным подходом: формирование однородного гранулометрического состава шихтовой смеси, подбор связующих добавок и создание условий для интенсивного уплотнения в процессе спекания, чему способствует уменьшение объема конечного продукта синтеза.

Решение этих задач при создании режущих пластин на основе cBN является актуальным и требует значительной технологической и материаловедческой проработки. Важной проблемой является потребность в импортозамещении режущего инструмента ведущих зарубежных производителей.

Цель работы – разработка технологических параметров, регулирование микроструктуры, а также повышение показателей износостойкости сверхтвердых режущих изделий на основе кубического нитрида бора (cBN).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- изучить влияние параметров измельчения, ультразвукового смешения и распылительной грануляции исходных компонентов шихтовой смеси на уплотнения и конечные свойства режущего материала разных классов;

- исследовать прохождение физико-химических процессов между кубическим нитридом бора и связующими добавками в процессе спекания при сверхвысоком давлении;

- изучить влияние объемного содержания в исследуемых материалах основной фазы – кубического нитрида бора, а также воздействие тугоплавких добавок на характеристики твердости и трещиностойкости материалов;

- установить зависимость между свойствами разработанных материалов разных составов и износостойкостью готовых режущих изделий;

- выпустить опытные партии монолитных и паяных токарных пластин из разработанных материалов;

Научная новизна:

1. Установлены закономерности химического взаимодействия и фазообразования при получении композитов на основе кубического нитрида бора в системе «сBN – TiC – TiN – Ti(C, N) – Al». Доказано, что большинство химических реакций, протекающих при спекании между нитридом бора и алюминием с образованием нитрида и борида алюминия, сопровождаются отрицательными объемными эффектами, что оказывает существенное влияние на процессы уплотнения материала.

2. Определено, что измельчение тугоплавких компонентов связки, ультразвуковое смешение в петролейном эфире (ПЭ) и гранулирование пресс-порошков методом распыления добавок карбида, нитрида, карбонитрида титана и алюминия для шихтовой смеси в системе «сBN – TiC – TiN – Ti(C, N) – Al» ведет к повышению твердости с 43 до 47 ГПа, трещиностойкости с 5,9 до 6,5 МПа $\times$ м^{0,5} и снижению износа с 199 до 87 мкм в материале со средним содержанием сBN (65 об. %), за счет формирования равномерной мелкозернистой структуры;

3. Показано, что твердость материалов системы «сBN – TiC – TiN – Ti(C, N) – Al» уменьшаются с ростом нагрузки на индентор («масштабный эффект при вдавливании»): при 0,5 – 5 кгс она снижается с 112 до 55 ГПа (82 об. % сBN), с 75 до 42 ГПа (65 об. % сBN) и с 46 до 35 ГПа (45 об. % сBN). Для исследованных

материалов системы предложены методы оценки различий в механических свойствах приповерхностных и внутренних слоев;

4. Разработано покрытие состава AlTiN толщиной 2 – 3 мкм, которое повышает трещиностойкость с 6,2 – 7,1 МПа×м^{0,5} для материала без покрытия (содержание cBN – 65 об. %) до 8,9 – 9,7 МПа×м^{0,5} для материала того же состава, но с покрытием за счет снижения распространения радиальных трещин и уменьшает износ режущего инструмента при обработке закаленной стали с 974 до 75 мкм.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что совокупность методов интенсификации приготовления исходной шихтовой смеси (измельчение с совместным введением добавок, ультразвуковое диспергирование и распылительная грануляция) способствует формированию равномерной мелкозернистой структуры готовых композитов на основе кубического нитрида бора.

Создан и апробирован экспериментальный сверхтвердый композиционный материал с содержанием cBN 65 об. %, который обеспечивает достижение оптимального баланса между высокой твердостью – 47 ГПа, повышенной трещиностойкостью – 6,5 МПа×м^{0,5} и высоким показателем износостойкости – 87 мкм (износ пластины при продольном чистовом точении с ударом закаленной стали марки ШХ-15).

Установлены количественные зависимости твердости композитов системы «cBN – TiC – TiN – Ti(C, N) – Al» от нагрузки на индентор (с 112 до 55 ГПа для состава с 82 об. % cBN, с 75 до 42 ГПа для 65 об. % cBN и с 46 до 35 ГПа для 45 об. % cBN в диапазоне нагрузок на индентор 0,5–5 кгс), а также в разработке методов оценки различий механических свойств приповерхностных и внутренних слоев исследованных материалов.

Разработано износостойкое покрытие на основе AlTiN толщиной 2 – 3 мкм, нанесенное методом физического осаждения из газовой фазы (PVD), для режущих пластин со средним содержанием cBN (65 об. %). Практическая ценность подтверждена результатами испытаний на продольное чистовое точение стали

марки «ШХ-15», где наблюдается подавление хрупкого разрушения кромки режущей пластины и увеличение стойкости при длительной обработке, что позволяет интенсифицировать режимы резания.

Результаты работы внедрены в производственную деятельность ООО «Микробор»: выпущена опытно-промышленная партия монолитных и напайных режущих пластин, разработан и внедрен технический регламент на их изготовление.

Методология и методы исследования.

Гранулометрический состав исходных порошков и их дисперсность определяли методом лазерной дифракции на анализаторе частиц «Fritsch ANALYSETTE 22 MicroTec plus». Исследование морфологии исходных порошков, а также анализ структуры и качества отполированной поверхности полученных композитов выполняли на оптическом микроскопе «OLYMPUS BX51». Измерения параметров износа и топографии поверхности проводили с использованием измерительной системы «Alicona InfiniteFocusSL» (Австрия). Исследование микроструктуры композитов (или исходных порошков) выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Thermo Scientific Quattro SEM» (США) с ETD-детектором Эверхарта – Торнли вторичных электронов. Фазовый состав был рассчитан полуколичественным методом RIR (Reference Intensity Ratio — коэффициент эталонной интенсивности) с использованием программного комплекса WinXPow (программы Match!) на дифрактометре «STOE STADI MP» с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Измерения твердости по Виккерсу проводили на микротвердомере «EMCO-Test, DuraScan-70» в соответствии со стандартом ASTM E384 при нагрузках от 0,5 до 5 кгс, определение трещиностойкости (K_{Ic}) по методу индентирования, рассчитываемой на основе длины радиальных трещин, образующихся у углов отпечатка. Свойства материалов (кажущаяся плотность, открытая пористость, водопоглощение) определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-2014.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности химического взаимодействия и фазообразования при получении композитов на основе кубического нитрида бора в системе «сBN – TiC – TiN – Ti(C, N) – Al», согласно которым большинство реакций проходящих во время процесса спекания между нитридом бора и алюминием с образованием нитрида и борида алюминия сопровождаются отрицательными объемными эффектами, что существенно влияет на процессы уплотнения материала;

2. Влияние технологических факторов (измельчение тугоплавких компонентов связки, ультразвуковое смешение в петролейном эфире и гранулирование пресс-порошков методом распыления) на формирование равномерной мелкозернистой структуры шихтовой смеси в системе «сBN – TiC – TiN – Ti(C, N) – Al», что обеспечивает для материала со средним содержанием сBN (65 об. %) повышение твердости с 43 до 47 ГПа, трещиностойкости с 5,9 до 6,5 МПа $\times$ м^{0,5} и снижение износа с 199 до 87 мкм;

3. Оценка влияния состава исходных связующих компонентов, объемного содержания основной фазы – сBN и способа спекания композита на основе PсBN на микроструктуру, фазовый состав и физико – механические свойства композитов, в частности, влияние нагрузки на твердость (масштабный эффект при вдавливании), интерпретируемую в рамках модели пропорционального сопротивления образца (PSR) и закона Мейера;

4. Конструктивно-технологическое решение в виде изготовления монолитных и напайных режущих пластин со средним содержанием сBN без покрытия и модифицированных износостойким PVD-покрытием AlTiN толщиной 2 – 3 мкм с повышенной стойкостью при обработке закаленных сталей.

Степень достоверности результатов. Результаты исследований в диссертационной работе подтверждены различными стандартными методами оценки керамических материалов. Полученные результаты не противоречат известным научным данным по схожим исследованиям. Для всех полученных измерений установлена погрешность методов.

Апробация работы

Основные научные положения и результаты исследования были доложены на следующих конференциях: XVI Международная конференция «Современные проблемы машиностроения», г. Томск, 27.11 – 01.12.2023; VIII Всероссийская научно-практическая молодежная конференция с международным участием «Современные технологии композиционные материалы», г. Уфа, 13-14.04.2023; IX Всероссийская научно-практическая молодежная конференция с международным участием, г. Уфа, 25.04.2024; XXI-II Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 15–18.10.2024, 11–14.11.2025; XXXVIII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2024», сентябрь 2024 г; международная конференция огнеупорщиков и металлургов, Москва, 2024 – 2025 г.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 15 научных работ, в том числе 1 работа в рецензируемом научном издании, включенном в международную базу цитирования Chemical Abstracts, 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов научных исследований.

Личный вклад автора заключается в формулировке цели и задач, планировании и осуществлении экспериментальных исследований, включая анализ литературных данных и выбор методик исследований; интерпретация результатов и формулировка выводов; подготовка научных публикаций и докладов по результатам работы.

Объем и структура диссертации. Структура научно-квалификационной работы включает следующие разделы: введение, шесть основных глав, выводы и список литературы. Объем работы составляет 152 страницы текста, содержит 24 таблицы и 79 иллюстраций. Список литературы состоит из 138 наименований.

Глава 1 Аналитический обзор

1.1. Характеристика режущих изделий в промышленности

Твердая токарная обработка закаленных сталей стала возможной благодаря разработке и внедрению более прочных инструментов с высокой абразивной стойкостью и высокой теплопроводностью. Разработка поликристаллического кубического нитрида бора (PcBN) и керамики в качестве сверхтвердых режущих инструментов позволила обрабатывать эти стали близко к размерному допуску. Из-за устойчивости к термическим и механическим ударам, керамика на основе оксида алюминия, армированная карбидом титана ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$), подходит для чистовой непрерывной резки. Режущие инструменты из PcBN подходят как для непрерывной, так и для прерывистой резки в зависимости от марки режущих инструментов на основе cBN во время чистовых и черновых операций, за счет их превосходной вязкости разрушения, хороших показателей твердости при высоких температурах, а также слабых химических взаимодействий в железосодержащих сплавах [1].

Керамические композиты на основе оксида алюминия широко используются для обработки легированных сталей с твердостью 34 – 66 HRC, но они имеют такие недостатки, как: низкая прочность на излом, ударная вязкость и стойкость к тепловому удару. Это приводит к «выкрашиванию» режущей кромки инструмента и дальнейшему его разрушению. Все эти факторы делают их непригодными для прерывистой резки [2].

Помимо химической стабильности PcBN при температурах ниже 1200 °C, режущие пластины из этого материала рекомендуются для непрерывной и прерывистой резки чугунов и сталей с твердостью от 50 до 65 HRC во время черновых и чистовых операций [3].

При твердом точении режущий инструмент подвергается воздействию сил резания, которые концентрируются на относительно небольшой площади контакта на передней и боковой поверхности. Стружка также скользит по передней поверхности, а обработанная поверхность трется о боковую поверхность режущего инструмента. На контактных поверхностях развиваются высокие температуры.

Режущий инструмент подвергается механическим и термическим ударам, когда он входит и выходит из реза. Таким образом, режущие инструменты изнашиваются, что приводит к их разрушению. Также, теряется драгоценное время на смену инструмента, тем самым влияя на конечную изготовленную деталь.

Конечная часть обработки зависит от типов вставок, состояния станка, производительности и методов обработки, а также от подготовки кромок, где для обработки закаленных сталей обычно рекомендуется усиление кромок с фаской (угол – 20 градусов) [4]. Правильный выбор материала и геометрии инструмента, а также условий резания позволяет предотвратить пластическую деформацию и механические поломки. Однако полностью избежать поломки инструмента из-за постепенного износа невозможно.

Во время высокоскоростной обработки режущие инструменты также подвергаются высоким нагрузкам. Идеальный материал для режущего изделия обычно сочетает в себе такие свойства, как высокая твердость, прочностью и химической стабильностью. На рисунке 1.1 показаны свойства широко распространенных режущих изделий в отношении твердости и прочности. Однако, не существует идеального материала для режущих изделий, который был бы разработан для удовлетворения всех трех требований одновременно. Для того чтобы объединить некоторые из упомянутых характеристик, используются износостойкие покрытия на режущих изделиях [5].

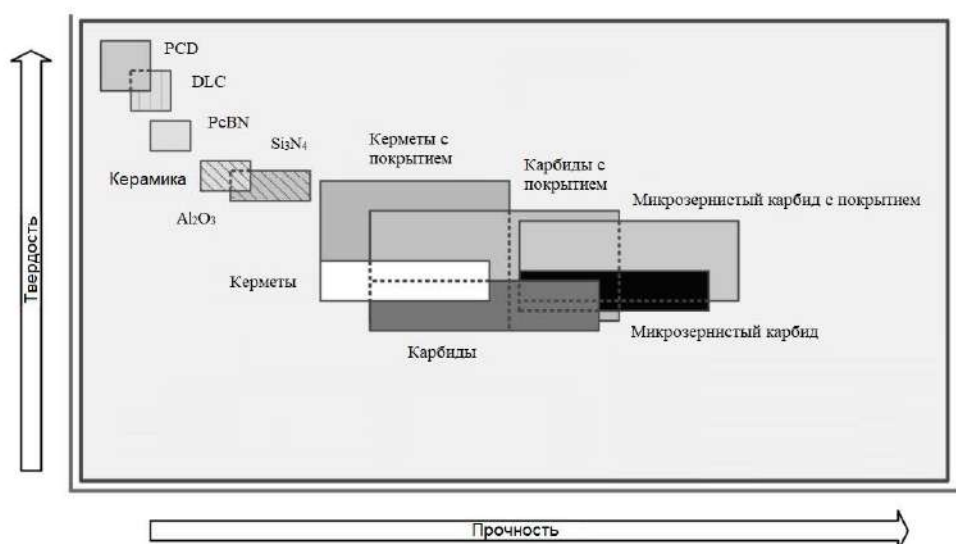


Рис. 1.1 – Материалы режущих изделий в зависимости от твердости и прочности [6]

Существует несколько операций механической обработки, такие как: фрезерование, точение, протяжка, сверление и нарезание резьбы. Для выполнения этих операций используются изделия из следующих материалов: карбиды, PCD, керметы, керамика и PcBN [4]. Карбиды, керамика и PcBN используются чаще из-за их преимуществ по сравнению с алмазом и керметами. Алмаз не используется при обработке закаленной стали из-за его высокого сродства к черным материалам, особенно при достижении высоких скоростей резания [7]. Керметы обладают недостатком, основанным на относительно низкой абразивной износостойкости по сравнению с PcBN и керамикой.

1.2. Классификация сверхтвердых материалов

В современных литературных источниках существуют различные интерпретации материалов по твердости. Сверхтвердыми являются материалы, у которых твердость выше природного корунда (20 ГПа) [8].

На рисунке 1.2 представлена пирамида твердости по Новикову [9]. Он также предположил, что сверхтвердые материалы имеют твердость не менее 20 ГПа.

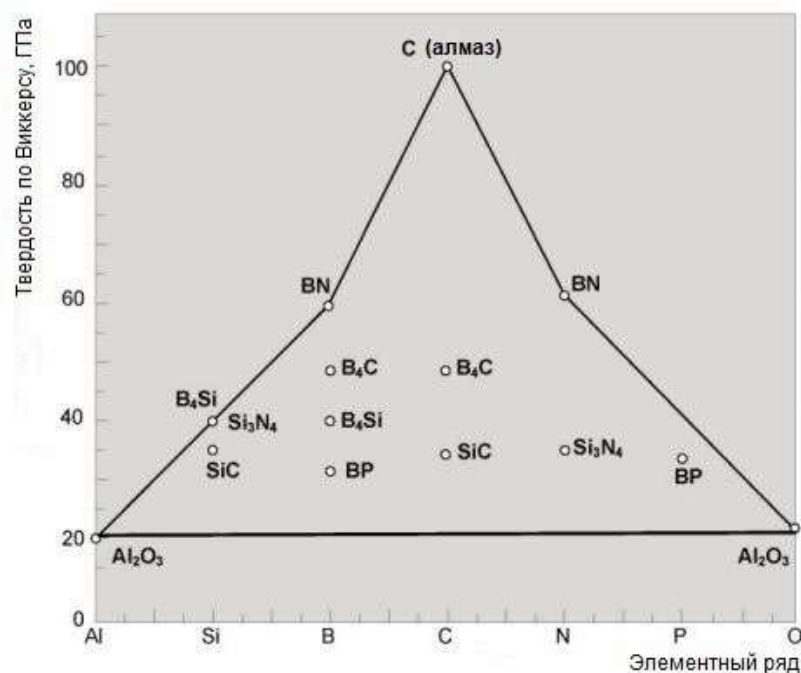


Рис. 1.2 – Пирамида твердости по Новикову [9]

Пирамида твердости показывает, что сверхтвердые материалы представляют собой соединения неметаллов третьей, четвертой, пятой и шестой групп второго и третьего периодов таблицы Менделеева (т.е. бора, углерода, азота, кремния, фосфора и кислорода), например: cBN, B₄C, BP, Si₃N₄.

Несколько авторов пытались иначе описать классификацию сверхтвердых материалов. Вепрек [10] разделил сверхтвердые материалы на внутренние и внешние. Венторф и др. [11] классифицировали материалы по группам твердости: обычные, твердые и сверхтвердые. В последнюю группу были включены только алмаз и cBN.

Тем не менее, в настоящее время нет фактической классификации, в которой эти материалы были бы организованы в определенные группы твердости. Тем не менее, можно организовать сверхтвердые материалы, включив большинство групп материалов с твердостью H_V выше 20 ГПа. Таким образом, эти материалы представляют собой поликристаллический кубический нитрид бора (PcBN), монокристаллический cBN (sc-cBN), поликристаллический алмаз (PCD), монокристаллический алмаз (SCD), наноструктурированные материалы (NTM), нитриды и бориды [11].

На рисунке 1.3 изображена классификация материалов в зависимости от показателей твердости по Виккерсу (ГПа). Материалы относящиеся к свехтвердым, как правило, представляют собой компакты, синтезированные при очень высоком давлении и температуре [12].



Рис.1.3 – Классификация материалов по твердости Виккерса Н_v [13]

В настоящее время все больше научного интереса сосредоточено на исследовании наноструктурированных материалов, нитридов и боридов. Данный интерес связан с увеличением спроса на поиск более дешевого решения для производства сверхтвердого материала. Для этой цели исследуются элементы и их совокупности, не требующие сложного производства [13]. Основными примерами таких комопонентов являются соединения легких элементов, состоящие из бора, углерода, азота и кислорода ($BCXN$, BCX , γB_{28} , B_6O) [14].

1.3. Кристаллическая структура сверхтвердых материалов

Необходимо дать краткое представление о микроструктуре и ее поведении при пластической деформации сверхтвердых материалов. Для этого необходимо предварительно ознакомиться с обзором кристаллографических концепций. Прежде всего, каждое твердое тело имеет атомную организацию, определяемую как кристаллическая решетка [15], химическая связь которой разворачивает эту структуру, если говорить о сверхтвердых материалах, образованных ионными связями. Тем не менее, существует исключение в виде алмаза и кремния, которые

имеют ковалентные связи и высокую твердость H_V , в то время как другие материалы с ковалентной связью часто имеют более низкую твердость.

Кроме того, поскольку твердость (H_V) измеряется через пластическую деформацию поверхности, с точки зрения микроструктуры можно определить пластическую деформацию для монокристаллов, которая представляет собой движение дефектов, либо точечных, либо линейных, в зависимости от температуры (T), напряжения (σ) и скорости деформации ($\dot{\epsilon}$) [16]. Таким образом, некоторые важные факторы при изучении твердости включают низкую подвижность дислокаций, высокую долю упаковки или большое количество дислокаций в кристаллической решетке. Кроме того, ее корреляция с микроструктурой сверхтвердых материалов сильно влияет на пластическую деформацию монокристаллов [17].

Движение линейных дефектов или, точнее, подвижность дислокаций также определяется механизмом деформации, известным как деформация скольжения. Это основной механизм пластической деформации микроструктур. Он основан на движении частиц между плоскостями скольжения в кристаллической структуре [15]. Кристаллическая структура играет ключевую роль, так как её свойства определяются расположением атомов, что, в свою очередь, способствует увеличению количества возможных направлений скольжения. Следовательно, чем больше направлений, тем больше плоскостей скольжения для деформации кристалла.

На рисунке 1.4 представлены общие структуры кристаллических решеток. Эти структуры являются объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК). Эти две кристаллические структуры имеют больше систем скольжения, которые позволяют больше деформироваться при комнатной температуре. Однако гексагональные плотноупакованные решетки (ГПУ) имеют ограниченные системы скольжения, что затрудняет их деформацию при комнатной температуре. Тем не менее, чем выше температура, тем ниже устойчивость к деформации. С другой стороны, движение дислокаций в поликристаллических структурах намного сложнее. В этом случае направление

скольжения меняется из-за аллотропии решетки, которая представляет собой неравномерно распределенные атомы по всей структуре. Следовательно, поликристаллические структуры могут выдерживать большую пластическую деформацию по сравнению с монокристаллическими [15].



Рис. 1.4 – Распределение атомов в различных материалах [15]

Некоторые примеры сверхтвердых материалов — алмаз и cBN с кубической структурой, представляют собой гранецентрированную кристаллическую решетку.

1.4. Способы получения кубического нитрида бора (cBN)

1.4.1. Структура кубического нитрида бора

Нитрид бора (BN) существует в трех основных кристаллических фазах: гексагональной (hBN), кубической (cBN) и вюрцитной (wBN) [18]. Наибольшее практическое значение имеют первые две. Гексагональная модификация (hBN) — сравнительно мягкий материал, структурно и по свойствам аналогичен графиту. В решетке hBN атомы B и N связаны sp^2 -гибридными связями. Формируют слои с чередующейся укладкой AaAa (атомы бора одного слоя проецируются на атомы азота соседнего). Кубическая фаза (cBN), напротив, кристаллизуется в структуре типа сфалерита (цинковой обманки) и обладает алмазоподобными свойствами. Эта структура кубическая плотноупакованная, причем оба типа атомов имеют 4-кратную координацию, и половина тетраэдрических позиций элементарной ячейки заняты. Природа химической связи sp^3 -гибридизованная.

В гексагональной структуре атомы B и N образуют плоскости (0001), которые представляют собой гексагональные кольца. Кольца очень прочные (за счет ковалентной связи), в то же время как связи между атомными плоскостями очень

слабые (связь Ван-дер-Ваальса). Гексагональный нитрид бора является электроизолятором и имеет белый цвет. Нитрид бора также может быть найден в вюрцитном типе при высоком давлении. Он имеет поликристаллическую структуру, которая обеспечивает превосходные режущие свойства [19].

Фаза кубического – BN характеризуется тетраэдрической координацией атомов бора и азота. Данная модификация синтезируется из hBN методом прямого фазового превращения в условиях высоких давлений и температур (НРНТ). Структуру cBN можно рассматривать как две взаимопроникающие гранецентрированные кубические (ГЦК) подрешетки, каждая из которых содержит только один тип атомов и смещена на $1/4 \langle 111 \rangle$. Если бы все атомы были химически идентичны, структура решетки была бы эквивалентна алмазу. Связь в cBN – ковалентная, но слегка ионная по своей природе, что отвечает за наличие продольных оптических и поперечных оптических фононных мод в спектрах инфракрасного поглощения и рамановского рассеяния нитрида бора. Наконец, подобно форме алмаза лонсдейлита, метастабильный вюрцитовый нитрид бора (wBN) также имеет sp^3 -связь и гексагональную структуру (рис. 1.5).

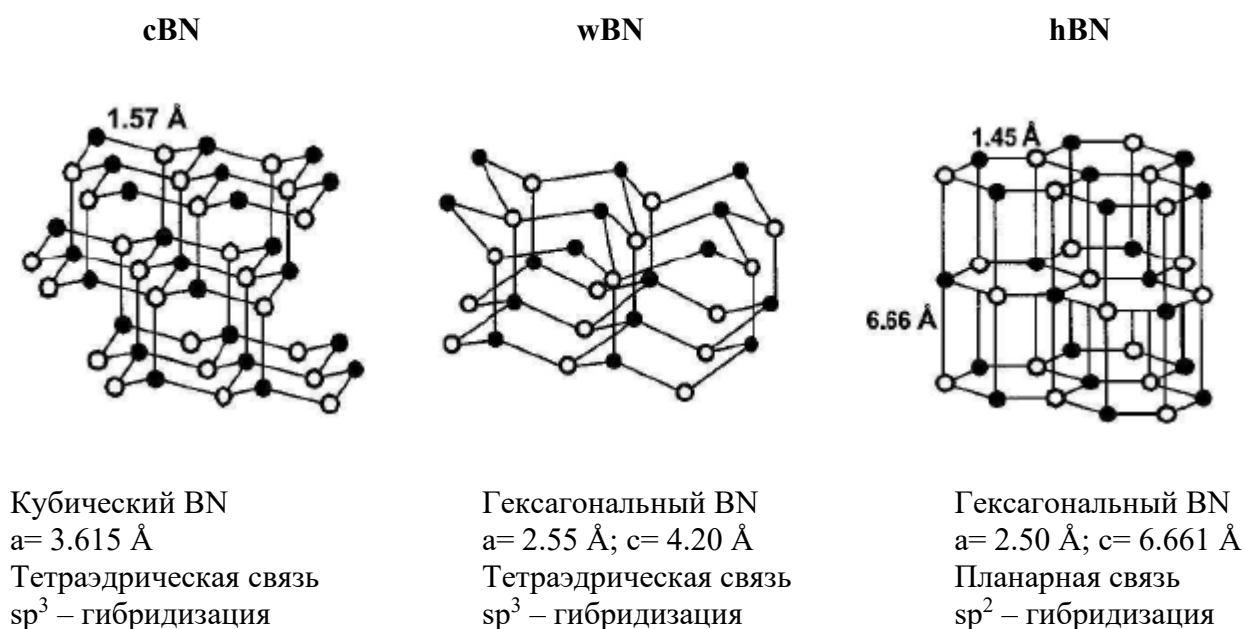


Рис. 1.5 – Кристаллическая структура c-BN, w-BN и h-BN [20]

Структура hBN вместе со структурами графита, алмаза и cBN показана на рисунке 1.6. Рисунок 1.7 сопоставляет кристаллическую структуру цинковой обманки с вюрцитом. Опять же, природа связи в данном аллотропе BN — sp^3 .

Упаковка анионов в этой структуре гексагональная плотноупакованная, по сравнению с кубической плотноупакованной для цинковой обманки.

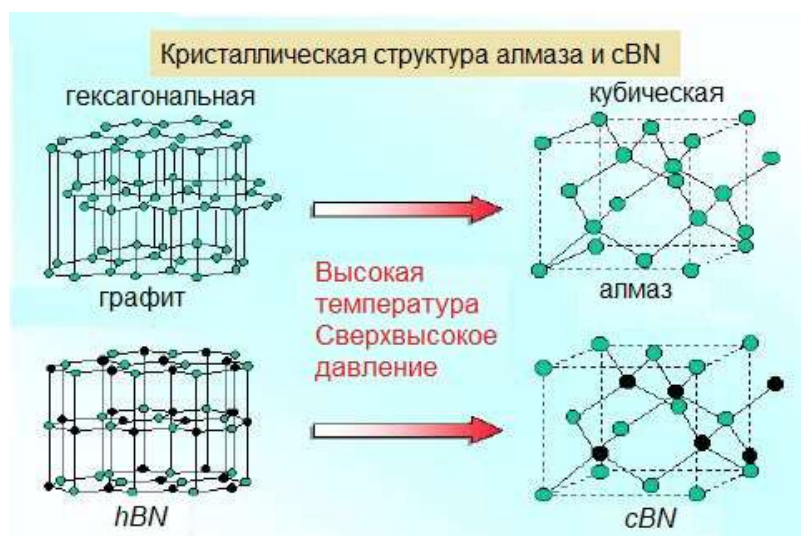


Рис. 1.6 – Структура графита, алмаза, hBN и cBN

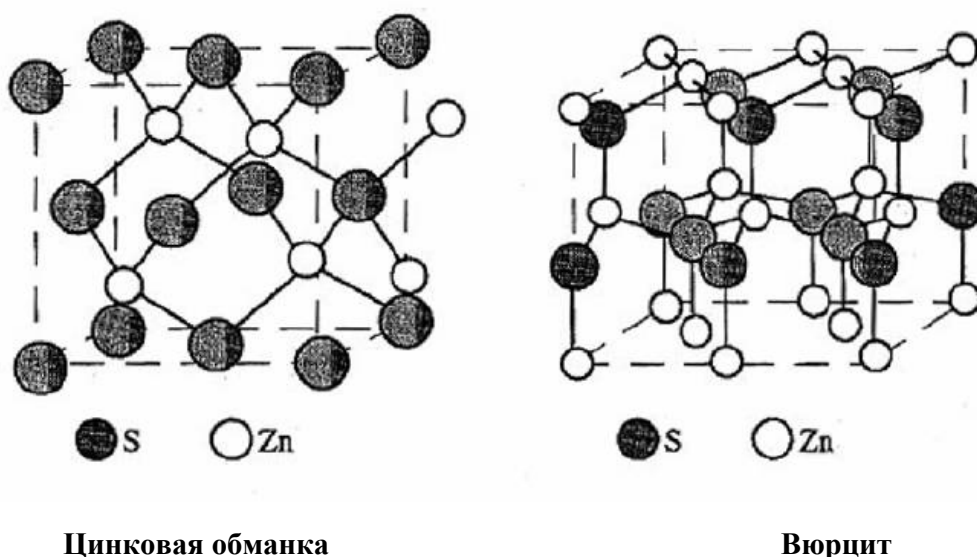


Рис. 1.7 – Сравнение кристаллических структур цинковой обманки и вюрцита

Хотя нитрид бора обычно кристаллизуется в графитоподобной форме, в 1957 г. было установлено, что условия высокого давления и температуры (НРНТ), аналогичные синтезу алмаза, пригодны для преобразования hBN в cBN. Эта модификация, коммерческий продукт компании General Electric и называется «боразон» (структурно обозначают как z-BN (цинковая обманка)) [11], синтезируется при давлении выше 5,5 ГПа и температуре > 2000 °С. Как алмаз, так и cBN обладают уникальными свойствами: высокая твердость, теплопроводность и химическая стабильность, которые обуславливают их широкое

промышленное применение. Однако алмаз непригоден для обработки черных металлов из-за химического взаимодействия на горячей кромке, которое приводит к критическому износу инструмента [11], тогда как cBN лишен этого недостатка.

Кубический нитрид бора имеет твердость и теплопроводность, уступающие только алмазу. Кроме того, он обладает низкой вязкостью разрушения K_{Ic} и хорошей термической и химической стабильностью. Его можно применять при температурах до $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13]. Этот факт обусловлен его высокой теплопроводностью – $\lambda(\text{cBN}) = 1300\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ [21]. Он имеет низкую реакционную способность с железом и его сплавами. В Таблице 1.1 представлены значения механических свойств следующих материалов: cBN, алмаза и поликристаллического алмаза (PCD). Последний относится к материалам, который получают спеканием алмазного порошка с кобальтовой связкой при HPHT-условиях.

Таблица 1.1 Свойства cBN, PCD и алмаза [22]

Свойства	Алмаз (натуральный)	PCD	cBN
Плотность (г/см^3)	3.5	4.0	3.48
Трещиностойкость ($\text{МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$)	3.4	8	5
Твердость по Кнупу (ГПа)	57 – 104	50	43 – 46
Модуль Юнга (ГПа)	964	810	680
Тепловое расширение ($10^{-6}\cdot\text{К}^{-1}$)	1.5 – 4.8	4.6	4.9
Теплопроводность 20 $^{\circ}\text{C}$ ($\text{Вт/м}\cdot\text{К}$)	500 – 2000	760	100 – 600

Атомная плотность cBN на 54,7 % выше, чем у hBN, и всего на 4,3 % ниже, чем у алмаза. Высокая атомная плотность и сильные химические связи cBN обеспечивают вторую по величине твердость и свойства, аналогичные алмазу. Некоторые свойства cBN превосходят свойства алмаза. Кубический BN является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $6,2 \pm 0,2\text{ эВ}$. Легирование cBN примесями Si (n-тип) и Be (p-тип) обеспечивает управление типом проводимости, что является сложной задачей для алмаза. Сочетание этих характеристик с высокой термической стабильностью и теплопроводностью открывает перспективы применения cBN в высокотемпературных и

высокочастотных электронных устройствах. Ширина запрещенной зоны cBN делает его перспективным материалом для детекторов и светодиодов глубокого ультрафиолетового (УФ) диапазона. Реализация таких электронных устройств, требует высококачественного сырья с контролируемым уровнем дефектов и примесей. В связи с этим, совершенствование методов синтеза монокристаллических пленок из cBN, а также создания устройств на их основе, является критически важным направлением.

1.5. Синтез кубического нитрида бора

Синтез cBN из порошка hBN методом HPHT широко исследовался. Учитывая уникальные свойства cBN, основной фокус был направлен на механизм превращения hBN в cBN, в отличие от обратного процесса. Для инициирования перехода cBN в hBN требуется преодоление активационного барьера в определенных P-T – условиях. Как установлено в работе [23], граница равновесия фаз указывает на графитизацию cBN лишь при 1227 °C и атмосферном давлении. Прямое превращение hBN в cBN происходит минимум при 8 ГПа и 2727 °C, причем требуемое давление возрастает при снижении температуры. Следовательно, нагрев cBN при $P < 8$ ГПа приводит к необратимому переходу в hBN [24]. Равновесная граница hBN/cBN определена в области 3 – 6 ГПа и 1200 – 2200 °C [25]. Исследования перехода cBN в hBN при атмосферном давлении не выявили признаков превращения после 48-часовой выдержки при 1100 °C. Авторы [25] успешно произвел нанокристаллы BN при 480 °C и давлении окружающей среды, используя VBr_3 и Li_3N в качестве катализаторов.

Согласно актуальным данным [26], cBN синтезировали из Mg_3BN_3 при высоком давлении – 4 ГПа и температуре – 1800 °C, а также методом пиролиза $Ca_3B_2N_4$ (4 – 6,5 ГПа, 1800 °C). Авторы [27] исследовали фазовое превращение cBN в hBN при нормальном давлении. Фазовый переход cBN в hBN осуществляется при 1000 – 1800 °C под влиянием двух факторов – размера зерна cBN и наличия оксида бора в исходном материале. Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показывают, что фазовое превращение осуществляется либо газовой фазой, либо в объеме материала [27].

Промышленный синтез алмаза и cBN осуществляется методом HPHT. Схематическое представление процессов получения PCD и cBN в данных условиях приведены на рисунке 1.8. В исследовании, проведенном авторами [28], минимальное давление для синтеза cBN составляло 4 ГПа, что на 1 ГПа ниже, чем в традиционном каталитическом процессе.

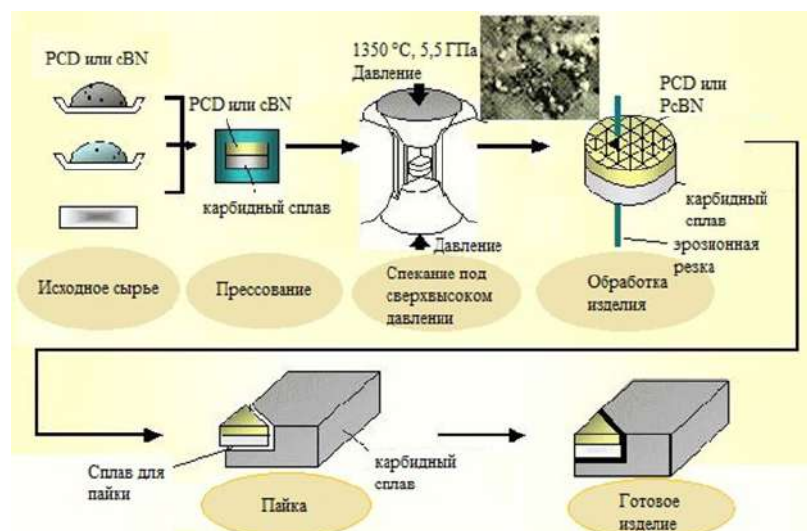


Рис. 1.8 – Схематические процессы синтеза и получения продуктов PCD или cBN с использованием сверхвысоких давлений и температур

Авторы [29] осаждали пленку нитрида бора с содержанием cBN более 85 %, где была достигнута скорость роста около 70 нм/мин. Пленки нитрида бора были синтезированы на кремниевых подложках методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) с использованием струи постоянного тока с радиочастотным смещением в системе Ar-N₂-BF₃-H₂.

На рисунке 1.9 показаны фазовые диаграммы полиморфных переходов для углерода и нитрида бора при высокой температуре и давлении.

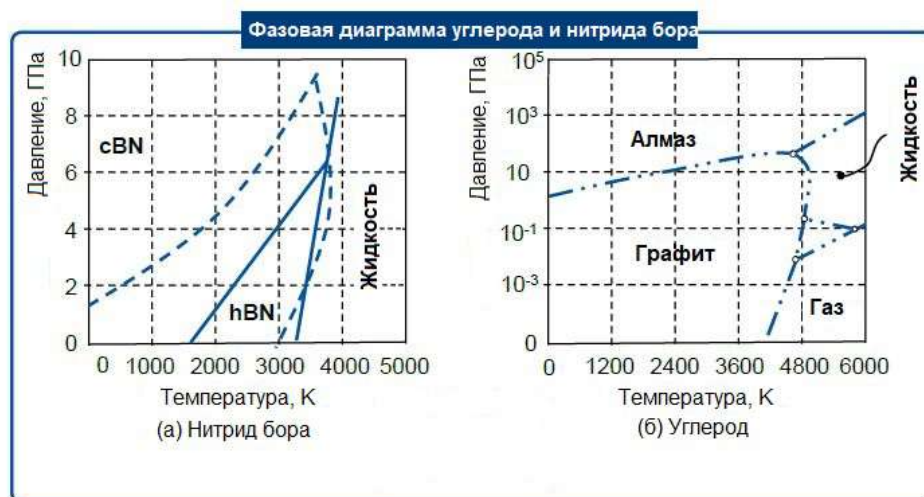


Рис. 1.9 – Фазовая диаграмма нитрида бора (а) [31] и углерода (б) [32] (Фазовые диаграммы полиморфных переходов нитрида бора и углерода)

Эти значения необходимы для достижения состояния фазового превращения, при котором атомы реорганизуются. Чтобы сделать это возможным, используются такие процессы, как взрывные/детонационные методы, лазерная абляция, высокоэнергетическая шаровая мельница, синтез при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ) и химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [30]. В данной диссертационной работе большое внимания уделяется методу НРНТ из-за его распространенного применения при синтезе сверхтвердых материалов на основе cBN.

1.5.1. Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD)

Этот процесс определяется как осаждение материала на нагретую поверхность посредством химической реакции в паровой фазе [33]. Поскольку для синтеза сверхтвердых материалов требуется высокая температура и давление, обычно используются два типа методов: термические CVD или плазменные CVD [34].

Что касается производства cBN, его можно производить плазменной техникой электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР) при температуре 675 °С. Также это достигается с помощью термического CVD с использованием диборана и аммиака, разбавленного водородом при температуре 800 °С. Эта техника определяется как химическое осаждение из паровой фазы горячей нитью (HFCVD). Как сообщает Пирсон, при достижении температуры подложки $800 \leq T \leq 1000$ °С достигается

скорость осаждения (Γ) $0,5 \leq \Gamma \leq 1$ мкм/ч [33]. Оборудование, обычно используемое для HFCVD, показано на рисунке 1.10 (б).

1.5.2. Метод синтеза при высоком давлении и температуре (HPHT)

Рисунок 1.10 (а) иллюстрирует установку для спекания по технологии высокого давления и температуры (HPHT). Обычно для температурной обработки методом HPHT используется ленточное, тороидальное, BARS и кубическое оборудование. Наиболее распространенным и основным является BARS-300. Кроме того, особый интерес представляют ячейки, в которые помещается композиционный материал при спекании методом HPHT, поскольку он претерпевает фазовое превращение, перегруппировку зерен и жидкофазное течение связующих компонентов [35].

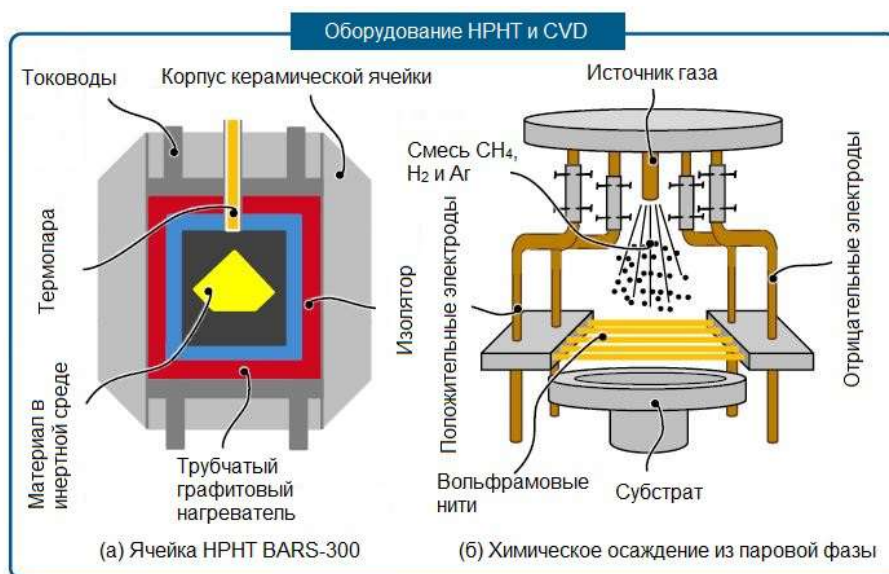


Рис. 1.10 – Оборудование для процессов (а) HPHT [35] и (б) CVD [34]

Регулируя термобарические условия процесса (давление и температура), а также состав основного/связующего компонентов, можно целенаправленно получать материал с требуемыми характеристиками для конкретных применений.

1.6. Структура поликристаллического кубического нитрида бора ($PcBN$)

Поликристаллическая структура определяется как твердая область, состоящая из множества зерен, хаотично ориентированных и разделенных границами раздела фаз [36]. Пример такой структуры показан на рисунке 1.11.

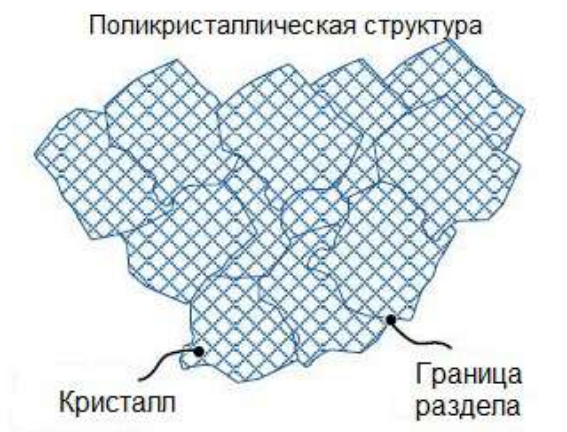


Рис. 1.11 – Поликристаллическая структура композитов [36]

Для получения материала на основе cBN с поликристаллической структурой существуют два основных способа: прямое преобразование и преобразование в присутствии связующих компонентов. Прямое преобразование представляет собой переход из hBN в cBN модификацию с помощью процесса НРНТ без связующих компонентов [37]. Напротив, другим методом является спекание, при котором связующие компоненты вводятся в cBN . Алюминий, кобальт, никель или титан являются наиболее часто используемыми элементами в качестве связующих для активации спекания. Эти элементы влияют на применение полученных материалов на основе cBN . Более того, этот процесс спекания регулируется тремя параметрами: зерновой состав исходных компонентов смеси, величина давления и температуры спекания [38].

1.6.1. Связующая фаза в композитах $PcBN$

Как упоминалось ранее, $PcBN$ широко используется в режущих инструментах и обработке черных металлов благодаря своей стабильной химической активности. Он устойчив к химическому воздействию до $1500 - 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кубический нитрид бора также используется в электронике, особенно в полупроводниках, из-за его высокой теплопроводности. Его покрывают алюминиевыми сплавами методом

химического осаждения из паровой фазы или золотом методом напыления. Также нитрид бора используется для получения полупроводников n- или p-типа, при легировании его кремнием или бериллием. Исследователи [39] описали метод выращивания полупроводниковых кристаллов cBN. Легированные кристаллы cBN могут использоваться в качестве диодов с n- и p-переходом при высоких температурах.

К чистому cBN добавляют соединения, которые находятся в IV-VI группах периодической таблицы. Эти компоненты используются в качестве связующих. Выбор этих элементов обусловлен двумя причинами. С одной стороны, большой интерес проявляется к применению cBN в индустрии режущих инструментов (высокоскоростная резка). С другой стороны, процесс производства изделий из cBN без связующих компонентов, является дорогостоящим и ограниченным по количеству получаемого материала [40]. Поэтому распространенными компонентами, обнаруженными в связующих фазах, являются алюминий (Al), титан (Ti), нитрид титана (TiN), нитрид титана-алюминия (TiAlN), карбид титана (TiC), кобальт (Co), никель (Ni) или вольфрам (W) [41].

Как указано в ISO 513, инструменты из cBN классифицируются по трем группам в зависимости от содержания cBN: группа BL (низкое содержание cBN), BH (высокое содержание cBN) и BC (высокое содержание cBN с покрытием). [42]. Из слов авторов [41], инструменты группы BL состоят на 45–65 % из чистого cBN с размером зерна менее 2 мкм и керамического связующего (например, TiC или TiN). Несмотря на более низкую теплопроводность (λ) связки по сравнению с зернами cBN, в материале достигаются отличные характеристики износостойкости и долгий срок службы режущих изделий [43].

Нитрид титана (TiN) обычно используется в качестве связующего из-за его высокой температуры плавления, твердости H_v , термодинамической стабильности и стойкости к химическому воздействию. Авторы утверждают [44], что при сочетании cBN с TiN увеличивается вязкость разрушения K_{Ic} . Режущие изделие, изготовленное из композита состава cBN-TiN, обычно применяется в операциях по резке сплавов на основе никеля [41].

Материалы группы ВН представляют собой изделия с содержанием сBN более 80 % и размером зерна в диапазоне $d_g = 0,5 - 10$ мкм в сочетании с металлическим связующим (W-Co) или керамической фазой на основе Al или Ti [45]. Как показано на рисунке 1.12, ВН – группа имеет лучшие термические и механические свойства по сравнению с ВЛ. Как сообщают авторы [43], материалы относящиеся к ВН – группе, является наиболее рекомендуемым производителями инструментов для обработки труднообрабатываемых сплавов.

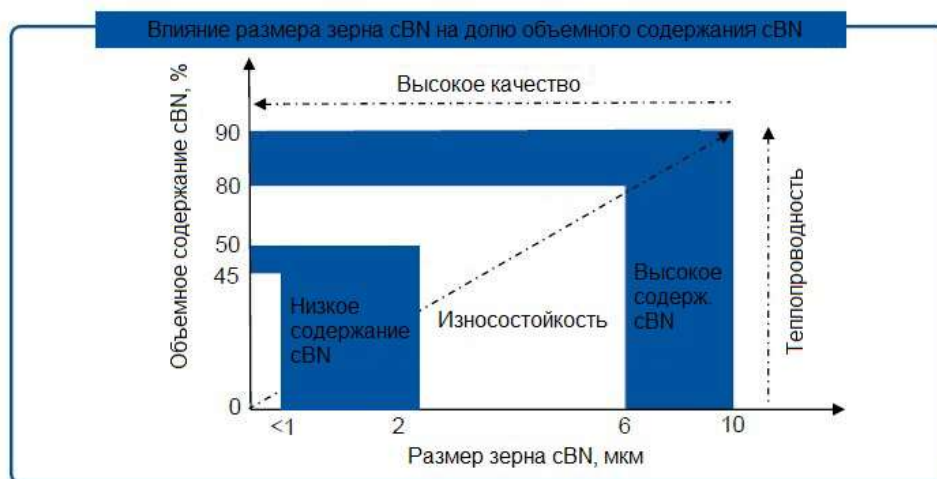


Рис. 1.12 – Влияние размера зерна сBN (мкм) на долю содержания сBN (%) [41]

Наконец, группа ВС в основном сосредоточена на снижении износа и повышении твердости H_V с целью увеличения срока службы инструмента и производительности при использовании более высоких скоростей резания [46]. Обычно инструменты из сBN покрываются TiN, TiAlN, нитридом алюминия-хрома (AlCrN) или оксидом алюминия в процессе физического осаждения из паровой фазы (PVD), создавая слой толщиной около 5 мкм [47].

1.6.2. Формирование композиционного материала на основе PcBN

Формирование PcBN осуществляется реакционным спеканием частиц сBN и связующего. Данный процесс сопровождается химическим взаимодействием и фазовыми переходами на границе зерен сBN – связки. Как указывают авторы [48], скорость этих превращений возрастает пропорционально увеличению площади межфазной поверхности.

Процесс спекания таких материалов вызывает деформацию и усадку композита. Компоненты смеси в композите имеют разную скорость деформации и

усадки. Поэтому вокруг каждой частицы возникает разное поле остаточных напряжений. Равноосные или сферические частицы имеют тенденцию уменьшать локальные области высоких напряжений. Однако мелкие частицы, полученные путем дробления равноосных зерен, способствуют однородному распределению напряжений вокруг каждой частицы [48]. Свойства продуктов, образующихся в композитах RcBN после спекания, определяются конечной микроструктурой и фазами. В таблице 1.2 показаны свойства основных компонентов и образующихся фаз. Установлено, что рост размера зерен cBN снижает прочность композитов RcBN. При этом сверхтонкие частицы склонны к агломерации, ухудшающей конечную микроструктуру. Поэтому достижение высокой гомогенности фаз в cBN-материалах является критически важным [49].

Таблица 1.2 Основные фазы, который образуются при спекании материалов RcBN [50]

	cBN	AlN	TiB ₂	TiN	TiC
Кристаллическая структура	Кубическая	Гексагональная	Гексагональная	Кубическая	Кубическая
Плотность, г/см ³	3,48	3,26	4,52	5,22-5,44	4,92
Температура плавления, °C	2700	2300	3197	2930	3065
Твердость по Кнупу, ГПа	47	12	26.5	19	28-35
Модуль Юнга, ГПа	700-800	318	434-540	370	450
Коэффициент теплового расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	3,2	3,9	8,1	8	8,6
Теплопроводность, Вт/м ⁻¹ ·К ⁻¹	150-700	200	80	25	33-43

Наличие пористости в композитах cBN снижает прочность, поскольку поры ведут себя как очаги возникновения трещин. Поры могут быть результатом плохого смешения и спекания исходных компонентов шихтовой смеси. Поэтому для устранения пористости важно оптимизировать условия спекания. Авторы [49] подтвердили, что использование высокого давления и температуры для спекания приводит к хорошему связыванию между фазами смеси. Крупные зерна в микроструктуре композитов cBN являются потенциальными дефектами, которые приводят к образованию трещин. Следовательно, важно, чтобы композиты содержали узкий размер частиц для повышения прочности [51].

Во время спекания чистого cBN трудно получить полностью плотный материал, поскольку для этого требуется очень высокое давление (около 7 ГПа). Поэтому были проведены исследования по разработке композитного материала на основе cBN следующих составов: cBN-TiN-TiB₂ [52], cBN-β-Si₃N₄ [53], cBN-TiN-AlN, cBN - Ti(C, N) [54]. В работе [55] изучались фазовое равновесие и морфологию в системах cBN-TiN и cBN-TiC. Микроструктура cBN с TiN является компактной с равномерным распределением TiN в объеме. Микроанализ химического состава показал образование тонких слоев, образованных TiB₂. Похожая микроструктура была обнаружена в RcBN, спеченном с TiC, с наличием зерен TiB₂ на границе cBN-TiC и TiC_{0,8}N_{0,2}-TiB₂. Полученные фазы были расположены в следующей последовательности: cBN/TiB₂/TiN в композитах cBN/TiN и cBN/TiB₂/TiC_{0,8}N_{0,2}/TiC в композитах cBN/TiC [55]. Исследование рентгенофазового анализа (РФА) системы cBN-TiC было опубликовано авторами [56]. В этом исследовании они подтвердили образование TiB₂ на границе cBN-TiC. Анализ электронной дифракции показал, что мелкие кристаллиты TiB₂ образовались на границе раздела фаз, а более крупные зерна образовались внутри кристаллов TiC. Климчик и др. [57] сообщили о теоретических и экспериментальных исследованиях cBN-Ti/TiN под высоким давлением и температурой. Результаты ПЭМ показали, что композиты cBN-Ti и cBN-TiN имеют схожую компактную структуру. В образце cBN-TiN была идентифицирована фаза TiB₂, и появление данной фазы не зависит от температуры отжига. В композите cBN-Ti, фазы TiB₂ и TiN образовались в большом количестве с равномерным распределением в структуре. Образование фаз TiB₂ в композитах cBN-Ti/TiN является определяющим фактором для получения высокой микротвердости.

В 1974 году группой ученых [58] разработаны режущие инструменты на основе cBN, который синтезировали методом пропитки слоя cBN сплавом Al-Co в условиях НРНТ. Параллельно была описана реакционная способность в системе cBN-Al при использовании алюминия в качестве связующего. Спекание в экстремальных термобарических условиях инициировало образование термически стабильных фаз AlN и AlB₂ в связующей матрице, выполняющих функцию

химического барьера для зерен cBN. Разработанный материал выпускается под торговым названием "Amborite" [59]. "Amborite" имеет твердость 30,8 ГПа и превосходную прочность 6,25 МПа^{0,5} благодаря присутствию как AlN, так и AlB₂. Изображение поверхности амборита, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), после механической полировки поверхности показано на рисунке 1.13. Некоторые зерна раскололись на несколько частей, что способствовало течению связующего между ними. В областях с более крупными отдельными зернами cBN видны более мелкие фрагменты [60].

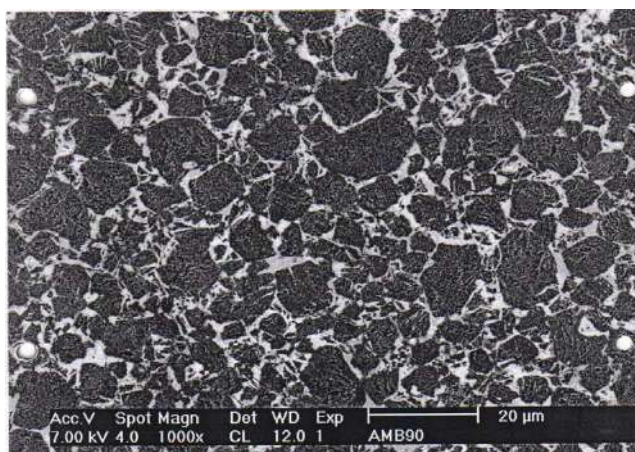
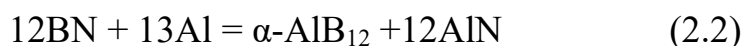


Рис. 1.13 – СЭМ-изображение полированной поверхности амборита (компания “Element Six”)

В исследовании [61] изучена кинетика спекания системы cBN-Al при экстремальных Р-Т условиях. Авторы использовали порошки cBN (1,0 – 3,0 мкм) и Al (1,0 – 4,0 мкм) при содержании cBN 50 – 90 мол. %. Рентгенофазовый анализ выявил образование AlN, AlB₂ и α-AlB₁₂ вследствие реакций компонента cBN с расплавленным Al, которые сопровождались ускоренным ростом зерен AlN/AlB₂. Эксперимент проводили при 5,75 ГПа и 1200 – 1400 °С. На основе РФА предложен следующий механизм реакций:



При низком содержании алюминия (около 10 мол. %) реакция между cBN и Al не инициируется, что подтверждено в исследовании [61]. ПЭМ-анализ выявил специфическое распределение фаз: слой AlN формируется непосредственно на границах зерен cBN, тогда как AlB₂ и α-AlB₁₂ локализуются в межзеренных областях AlN. Интенсивный рост зерен AlB₂ и AlN во время спекания, снижающий

прочность композита, был подавлен введением TiN (размер зерна 1 мкм [58]) как вторичной фазы. Данный компонент выступает буферным слоем благодаря промежуточному коэффициенту теплового расширения между cBN и Al, предотвращающий растрескивание. Составы смесей в системе cBN-TiN-Al, варьировались в диапазоне 33 – 75 об. % cBN при содержании Al 12,3–14,8 об. % [23]. Составы смесей представлены на рисунке 1.14, где показана микротвердость по Кнупу для образцов, спеченных при 1200 и 1400 °С и при 5,75 ГПа, а также нагрузке 0,5 кгс.

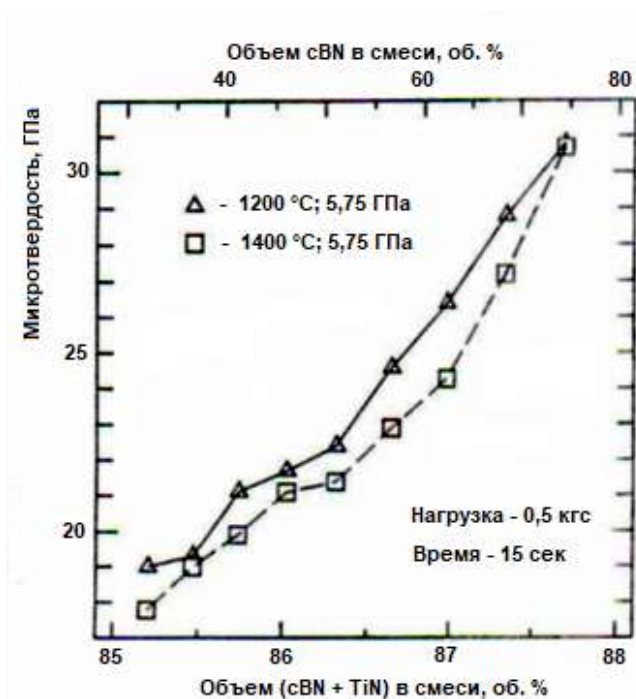


Рис. 1.14 – Микротвердость по Кнупу (ГПа) при нагрузке 0,5 кгс композита cBN-TiN-Al в зависимости от состава смеси [58]

Значения микротвердости на рисунке 1.14 растут с увеличением количества cBN в исходной смеси. Предполагается, что из-за недостатка Al при более низкой температуре синтеза остается больше непрореагированного cBN, и в результате следует ожидать более высокой микротвердости, поскольку было замечено, что микротвердость этих композитов определяется в основном количеством cBN. Однако самая высокая микротвердость 30,7 ГПа была получена независимо от температуры спекания для состава: 75 об. % cBN, 13 об. % TiN и 12 об. % Al.

Из-за добавления относительно твердых частиц TiN, микротвердость связующей фазы была увеличена, особенно в области более низких составов cBN.

В системе cBN-TiN-Al рентгенодифракционный и микроструктурный анализы показывают, что вместо AlB_2 образовался TiB_2 . Далее РФА показали, что TiB_2 и AlN образовались с почти одинаковыми количеством во всех составах.

В экспериментальной работе авторы [62] использовали в качестве исходных компонентов cBN (4 – 8 мкм, чистота > 99,9 мас. %), порошки Ti (3 - 6 мкм, чистота > 99,5 мас. %) и порошки Al (3 – 6 мкм, чистота > 99,8 мас. %), порошок W (3 – 6 мкм, чистота > 99,9 мас. %). Компоненты взвешивали в соответствии с отношением по массе каждого вещества (таблица 1.3).

Таблица 1.3 Экспериментальный состав работы [63]

	cBN, масс. %	Ti, масс. %	Al, масс. %	W, масс. %
A ₁	60	30	10	0
A ₂	60	27,75	9,25	3
A ₃	60	25,5	8,5	6
A ₄	60	23,25	7,75	9
A ₅	60	21	7	12

Смешение проводили в среде н-гептана в течении 2-х часов в барабане с футеровкой из нержавеющей стали. Затем смесь сушили в течении 6 часов при 120 °С. Далее полученную шихту охлаждали до нормальной температуры и просеивали через сито с размером ячейки 150 мкм, после чего прессовали полусухим способом. Дальнейшая сушка проводилась в высокотемпературной (960 °С) вакуумной ($1,0 \times 10^{-4}$) атмосфере, чтобы избавиться от адсорбции паров кислорода и н-гептана на поверхности материала. Образцы подвергали ТВО (термовакuumной обработке), и собирали в соответствии с рисунком 1.15. Материал спекался со следующими параметрами: давление – 5,6 ГПа, температура – 1550 °С, время выдержки – 600 с.

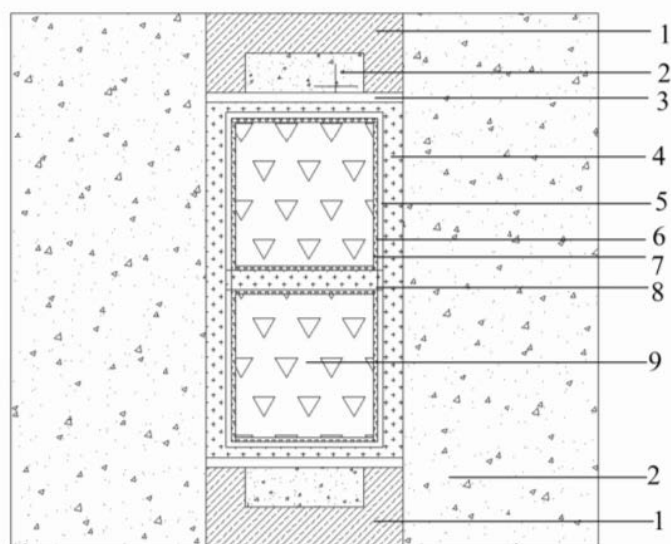


Рис. 1.15 – Сборка ячейки для спекания методом НТНР: 1 – стальное кольцо; 2 – пирофиллит; 3 – титановое кольцо; 4 – графит; 5 – кольца из углерода и хлорида натрия; 6 – магниевая капсула; 7 – молибденовая капсула; 8 – термопара; 9 – образец

Спеченные образцы из PcBN полировали до зеркальной поверхности на алмазном полировальном круге с размерностью алмазной пасты 0,5 – 5 мкм. С помощью РФА исследовали фазовый состав образцов, спеченных в разных условиях. Микроструктура, морфология зерен и поперечного сечения cBN были охарактеризованы с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией (S – 4800, Hitachi High–Technologies Corporation). Твердость измеряли на микротвердомере (МН – 6) при внешней нагрузке 3 кгс и времени выдержки 15 с (пять отпечатков на одну нагрузку).

На рисунке 1.16 представлена рентгенограмма образцов в системе $\text{cBN} - \text{Al} - \text{Ti} - \text{W}$. На данной рентгенограмме видно, что фазы синтезированного поликристаллического кубического нитрида бора менялись в зависимости от содержания вольфрама. Согласно рисунку 1.16 основными фазами, обнаруженными с помощью РФА, являются: BN , TiB_2 , TiN , Al_3Ti , AlTi_2N и W .

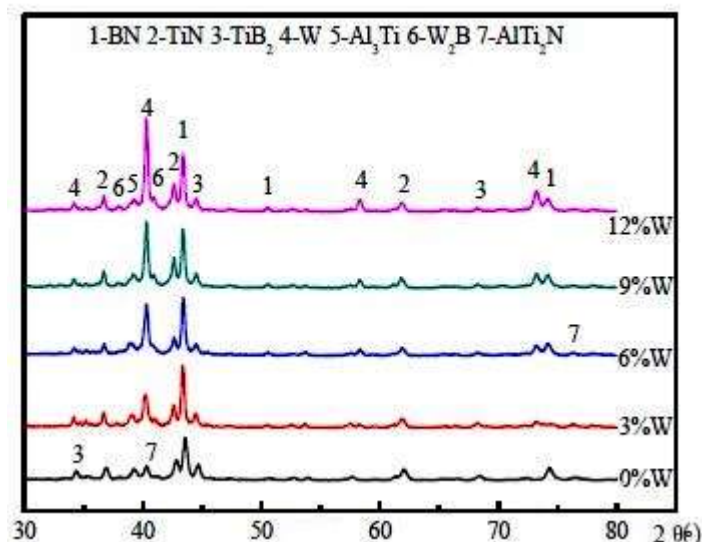


Рис. 1.16 – Рентгенограмма образцов в системе cBN – Al – Ti – W

В образцах без добавки вольфрама можно наблюдать максимальный пик, относящийся к фазе cBN. Увеличение процентного содержания вольфрама от 3 – 12 %, способствует росту его пиков на рентгенограммах.

Авторы [58] использовали связующее в системе TiN – Al во время спекания при высоком давлении и температуре. Наблюдались реакции между cBN, Al и TiN с образованием новых соединений, таких как: TiB_2 и AlN . Полученный композит обладал превосходными механическими свойствами. Таким образом, керамические добавки благоприятно влияют на рост кристаллов cBN.

В работе [64] в качестве связующих были выбраны AlN , Al и Ni. Обоснование авторов работы по выбору связки было следующее:

- 1) AlN [65] обеспечивает высокую твердость и теплопроводность, блокируя нежелательное превращение cBN в hBN;
- 2) расплавленный алюминий [66] заполняет межзеренные пустоты и активирует поверхность частиц cBN, улучшая кинетику спекания;
- 3) Ni обладает отличной смачивающей способностью, снижает хрупкость спеченных композитов на основе cBN в условиях высокой температуры и давления [67].

В качестве исходных материалов авторы [64] использовали следующие порошки: cBN марки Zhongnan Jiete Super-abrasives Co (China) с размером зерна 0,5 – 2 мкм; AlN марки Qinhuangdao Connaught High-tech Materials Development Co.

(China), размер зерна 1 – 1,5 мкм и чистотой > 99,9 %; Al марки Qinhuangdao Connaught High-tech Materials Development Co. (China), размер зерна 1 – 2 мкм и чистотой > 99,9 %; Ni марки Qinhuangdao Connaught High-tech Materials Development Co. (China), размер зерна 1 – 3 мкм и чистотой > 99,9 %. Соотношение связки и зерен cBN представлено в таблице 1.4. Связующая фаза представлена в следующей пропорции: 3:1:1 = AlN:Al:Ni.

Таблица 1.4 Процентное содержание cBN и связующего

№	cBN, масс. %	Связующее, масс. %
NA1	89	11
NA2	87	13
NA3	85	15
NA4	83	17

Исходное сырье совместно измельчали при 200 об/мин в течении 3 часов в планетарной мельнице при соотношении порошок : шары : этанол как 1:2:1,5. Сушку производили в течении 6 часов, затем полученную шихту помещали в графитовую форму (Ф 30 × 6 мм) и восстанавливали в вакуумной печи при 380 °С (рис. 1.17). Спекание композита происходил при давлении 5,5 ГПа в течении 90 с. Температура варьировалась от 1350 до 1550 °С. Спеченные образцы резали лазером на 2 прямоугольных бруска размером 24 × 4 × 6 мм и полировались до гладкой зеркальной поверхности для дальнейших испытаний.

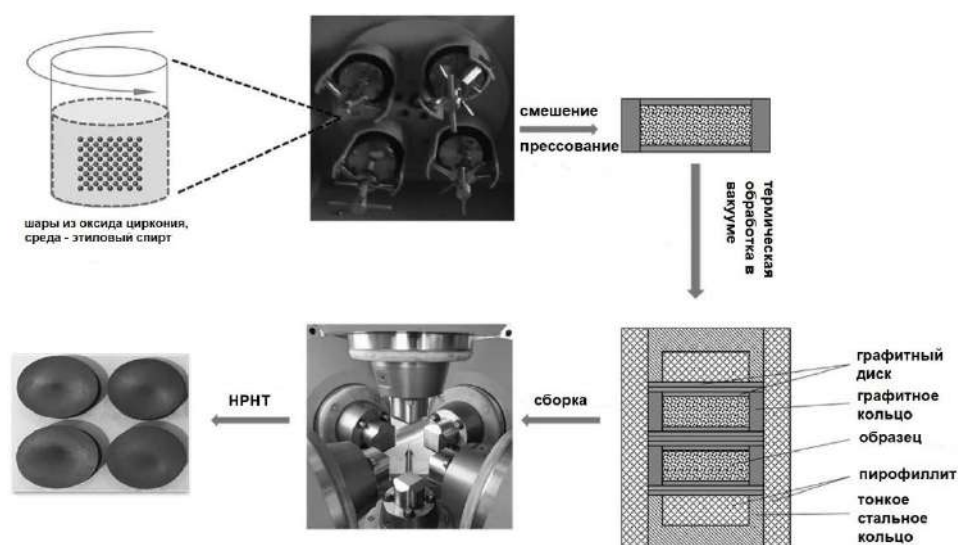


Рис. 1.17 – Процесс приготовления и синтез композитов на основе cBN

Авторы анализировали фазовые состояния системы методом рентгеновской дифракции (XRD, MAX-2500, Japan). Микроструктуру полученных образцов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, TDCLs4800, Hitachi Ltd, Япония). Прочность измеряли при помощи испытаний на трехточечный изгиб при длине пролета 20 мм и скорости нагрузки 0,5 мм/мин с помощью универсального тестера XWW (Beijing Jinshengxin Detecting Instrument Co., China). Твердость измеряли на микротвердомере Виккерса (MICROMET-5104, Japan) при давлении 49 Н (5 кгс) в течении 15 с. Твердость была рассчитана по следующей формуле 1:

$$H_v = 1,854 * \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

где P – приложенная нагрузка;

d – среднее значение глубины от глубины проникновения индентора.

Трещиностойкость (K_{1C}) была рассчитана по методу Ниахаара [68] при помощи следующего уравнения:

$$K_{1C} = 0,035 \left(\frac{H_v}{E} \right)^{-2/5} \left(\frac{c}{a} - 1 \right)^{-1/2} H_v \sqrt{a} \varnothing^{-3/5} \quad (2)$$

где E – модуль Юнга композитов на основе cBN; H_v – твердость; a – половина длины диагонали отпечатка; c – длина половины трещины от центра к вершине трещины; $\varnothing$ – коэффициент ограничений (равный трем).

На рисунке 1.18 представлены рентгенограммы синтезированных образцов на основе cBN в зависимости от температуры спекания. На рентгенограммах отчетливо наблюдаются следующие основные фазы: cBN, AlN, AlB₂, Al-Ni. При повышении температуры спекания пиковая интенсивность фаз интерметаллических соединений AlN, AlB₂ и Al-Ni также увеличивалась, что свидетельствует о более полном протекании реакций (рисунок 1.18 (a)). Видимой разницы между рентгенограммами образцов, спеченных при 1500 и 1550 °C не наблюдается, что указывает на завершение реакции уже при 1500 °C, механизм которой представлен на рисунке 1.19. По мере увеличения содержания связующей фазы, РФА по-прежнему показывает схожую картину для всех экспериментальных образцов.

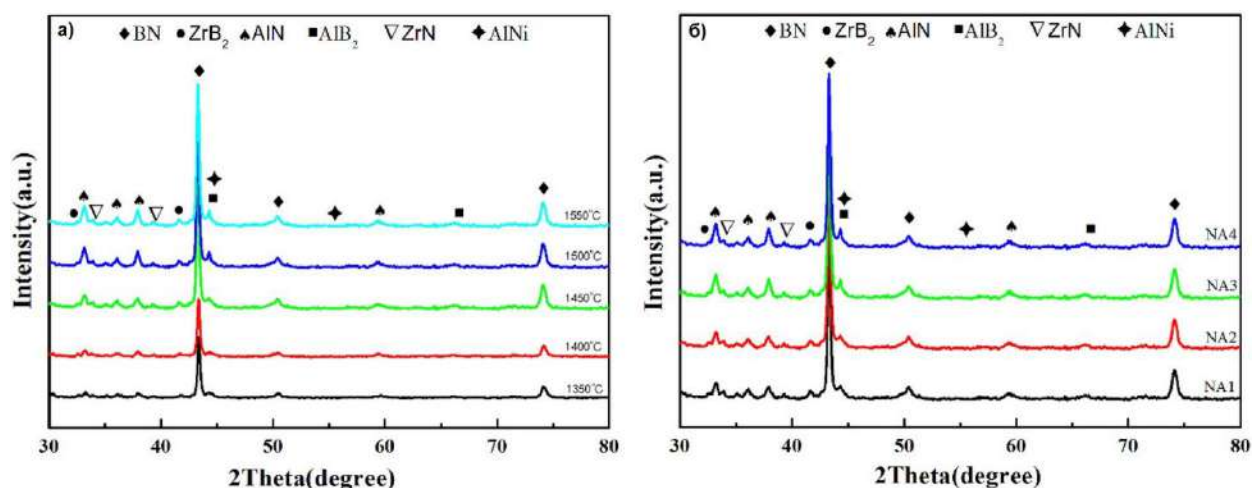


Рис. 1.18 – Рентгенограммы композитов на основе cBN (а) с различной температурой спекания при содержании связующего 17 мас. %; (б) с различным содержанием связующего при 1500 °С

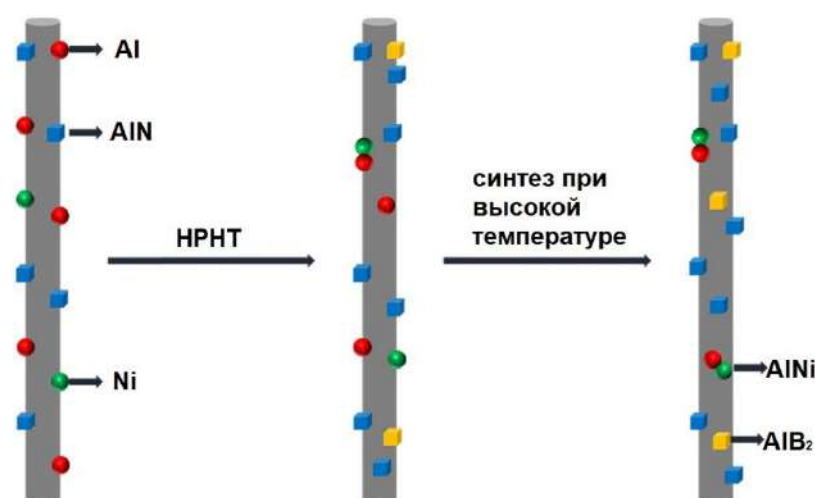


Рис. 1.19. – Реакция связующих на границе раздела частиц cBN

Пики hBN не были обнаружены, возможно, из-за короткого времени спекания или из-за ингибирования процесса полиморфного превращения из cBN в hBN фазой AlN.

Побочный продукт AlB_2 может снижать механическую прочность композитов, влияя на микроструктуру и механические свойства готовых изделий [69].

Относительная плотность композитов на основе cBN увеличивалась с повышением температуры спекания (рисунок 1.20). При низком содержании связующего влияние температуры спекания было еще более выраженным (черная и красная кривая на рисунке 1.20). Зависимость относительной плотности от содержания связующего происходит со следующей тенденцией: плотность увеличивается по мере увеличения содержания связки в образцах. Из-за относительно низкой температуры спекания связующее может не проникнуть к

зернам сBN или не прореагировать с ними полностью. Авторы [64] также считают, что время реакции было слишком коротким для полного превращения определенных фаз. С ростом содержания связующего, образуются дополнительные фазы на границах раздела, а также растет относительная плотность. При достижении температуры до 1500 °С, относительная плотность больше не увеличивалась, что указывает на максимальную степень прохождения реакций. Это согласуется с результатами РФА.

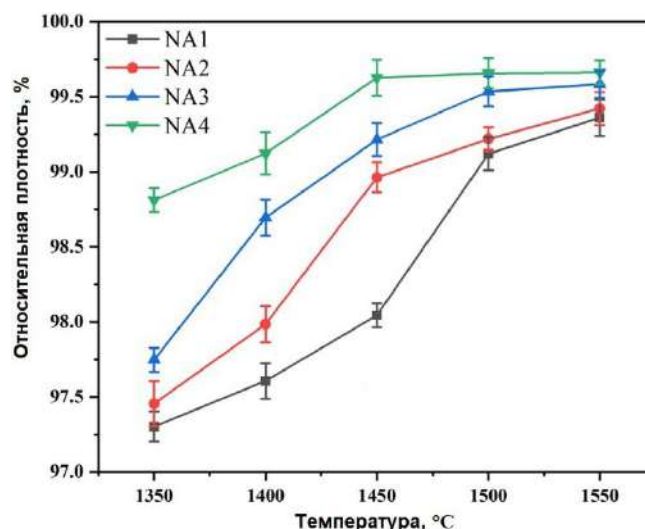


Рис. 1.20 – Относительная плотность композитов на основе сBN с различной температурой спекания и содержанием связующего

Влияние температуры и количество связующей фазы готового композита на прочность на изгиб представлено на рисунке 1.21. Кривые прочности сначала быстро увеличивались, а затем несколько снижались. Прочность на изгиб композитов на основе сBN с 15 масс. % связующего, спеченных при 1500 °С, показала максимальное значение равное 579 МПа. Образец с 17 масс. % связующей фазы, спеченный при 1450 °С, имел прочность на изгиб равную 661 МПа, что выше, чем у образца с 15 масс. %.

При более низком содержании связующего (менее 15 масс. %) и при низких температурах не наблюдается существенной разницы в прочности. Максимальные прочностные характеристики для образцов были при 1500 °С. Основываясь на испытаниях на прочность, авторами был сделан вывод, что оптимальное содержание связующего составляет 17 масс. %: связка прочно стягивает зерна сBN вместе, что делало механические свойства композиционного материала с

наилучшими прочностными показателями. Прочность на изгиб снижается при 1500 °С из-за увеличения содержания фазы AlB_2 , которая уменьшает механическую прочность готовых [69].

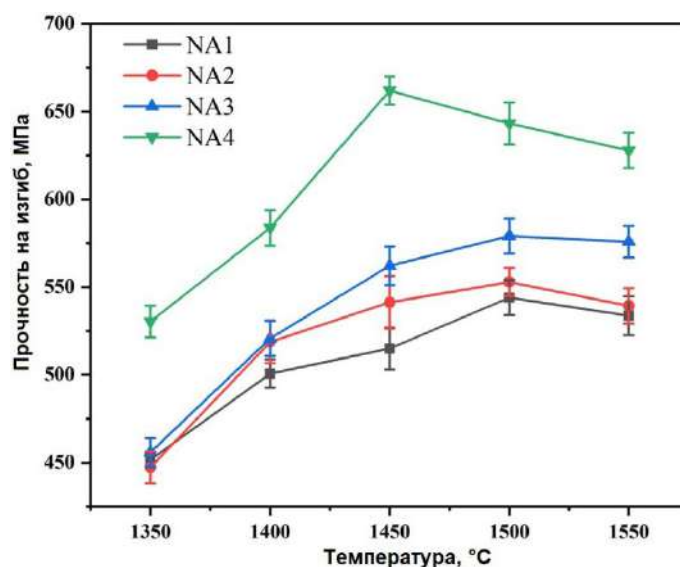


Рис. 1.21 – Прочность на изгиб композитов на основе cBN при различных температурах спекания и содержании связующего

Микроструктуру композитов на основе cBN анализировали с помощью СЭМ (рис. 1.22). Как видно из снимков, зерна кубического нитрида бора распределены однородно, что указывает на хорошее сцепление со связующими компонентами. Небольшое скопление пор можно наблюдать в образцах с низким содержанием связующей фазы (рис. 1.22 (а)). Наблюдается увеличение компактности кристаллической структуры по мере роста связующего с 11 до 17 масс. %, которая в свою очередь, способствует механической прочности cBN. Также, можно наблюдать скругленные зерна cBN, которые приняли данную форму из-за химического растворения и реакции между cBN и Al под действием высокой температуры и давления (НРНТ).

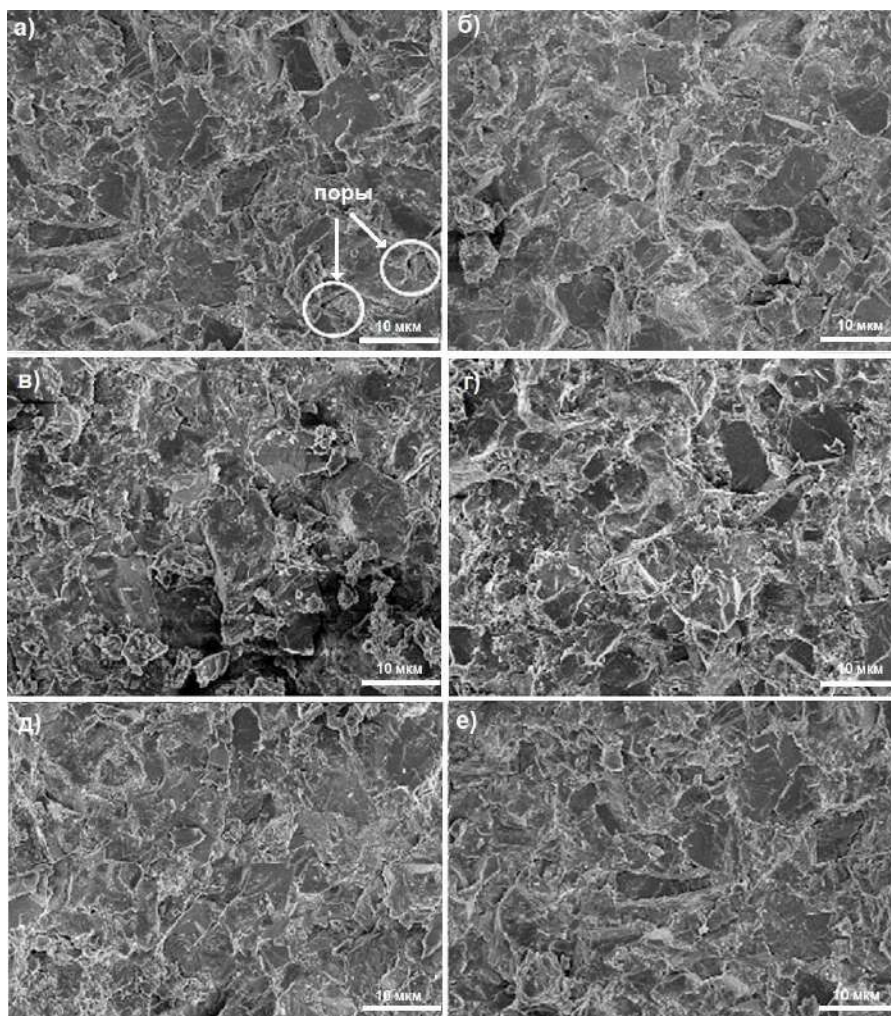


Рис. 1.22 – Микроструктуры композитов на основе cBN с различным содержанием связующего при спекании 1500 °С (а) 11 масс. %; (б) 13 масс. %; (в) и (г) 15 масс. %; (д) и (е) 17 масс. % связующего

СЭМ – анализ плоскостей излома, для образца с 17 масс. % связующей фазы, четко показал наличие частицы cBN с небольшим количеством пор при температуре спекания 1350 °С (рис. 1.23 (а)), что указывает на плохое воздействие между связующим и частицами cBN при данной температуре. В основном трещины наблюдаются на границе разной геометрии зерен cBN. Итак, авторы считают, что при низких температурах, спекание связующего было недостаточно и не могло удерживать частицы cBN.

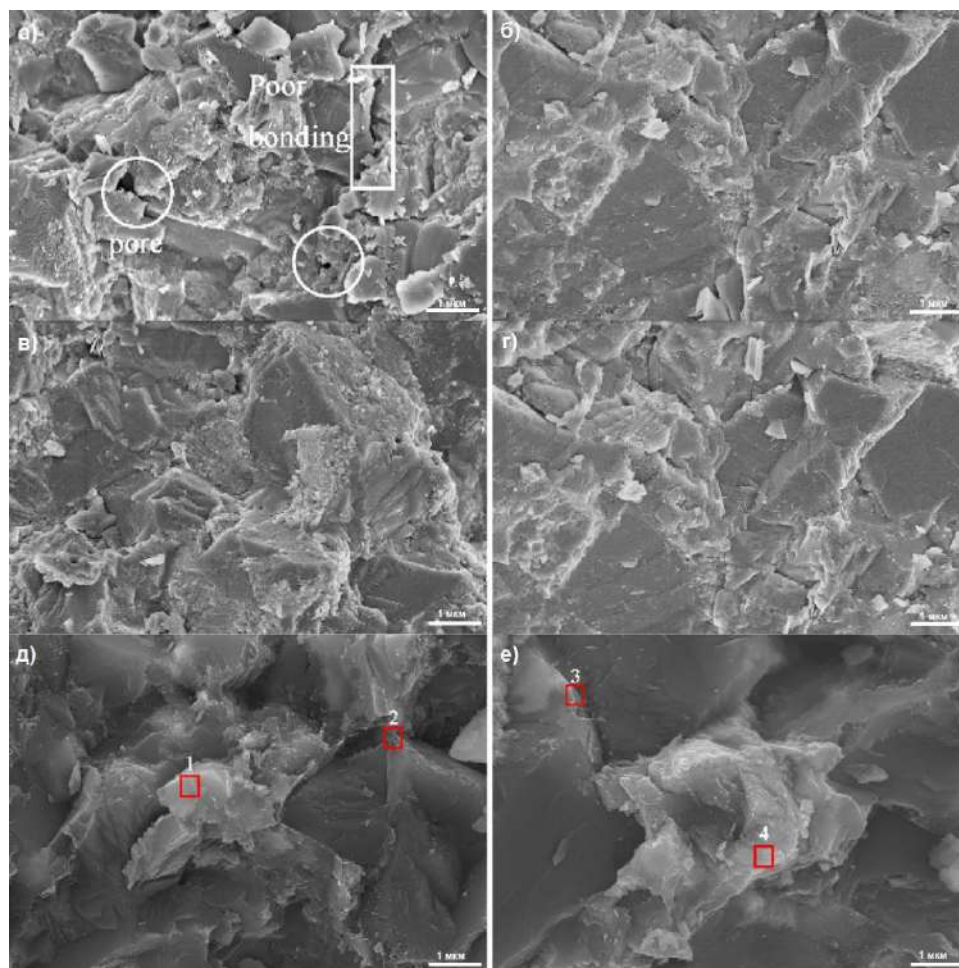


Рис. 1.23 – Микроструктуры композитов на основе cBN с различной температурой спекания при содержании связующего 17 масс. % (а) 1350 °С; (б) 1400 °С; (в) 1500 °С; (г) 1550 °С; (д) и (е) 1450 °С

ЭДС показало большое количество атомов В и N (таблица 1.5), равномерно распределенных по поверхности зерна cBN (рис. 1.24). Эти пики уменьшались на границах зерен, указывая на области, в которой присутствует связующая фаза. На основании распределения алюминия авторы [64] пришли к выводу, что основными компонентами являются AlN и AlB_2 . Распределение никеля было не таким очевидным и увеличивалось только на границе раздела фаз. Согласно РФА, предположительное соединение на основе никеля, является $Al-Ni$.

Таблица 1.5 Результаты ЭДС

	1(NA3)		2(NA3)		3(NA4)		4(NA4)	
	Масс., %	Ат., %	Масс., %	Ат., %	Масс., %	Ат., %	Масс., %	Ат., %
Ni K	16,14	4,67	16,24	4,31	6,61	1,56	18,82	5,68
Al K	26,46	16,64	15,07	8,70	10,50	5,38	28,73	18,83
N K	32,15	38,99	36,78	40,94	45,04	44,54	27,95	35,33
B K	25,25	39,70	31,91	46,05	37,85	48,52	24,50	40,16
Σ	100	100	100	100	100	100	100	100

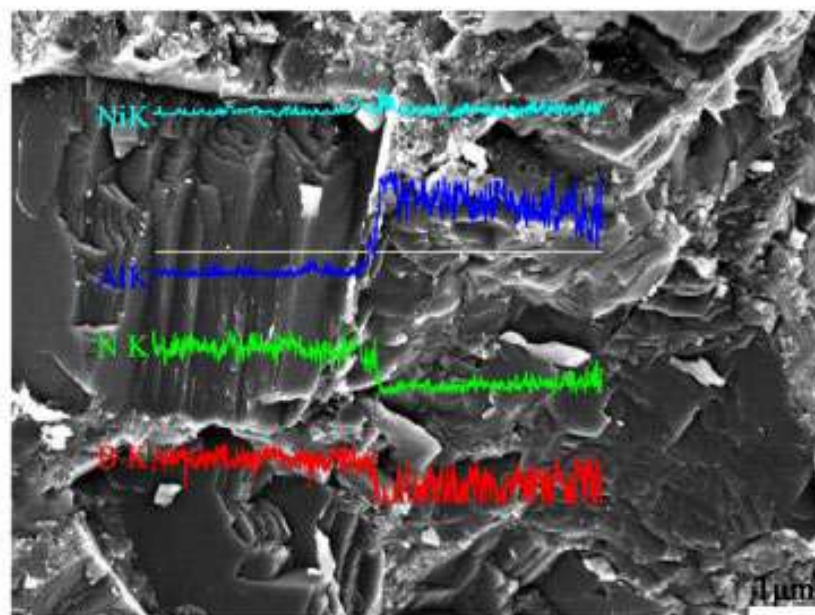


Рис. 1.24 – Линии ЭДС на границе раздела фаз композита на основе cBN с содержанием связующего 17 масс. %

Алюминий, кремний и другие редкоземельные элементы используются в качестве связующих при спекании изделий на основе cBN [65, 70]. Авторы [71] считают, что идеальным вариантом будет отказаться от использования чистых элементов, поскольку они являются менее стойкими компонентами в связке с cBN. Поэтому используются бинарные связующие на основе карбида и карбонитрида титана [72]. Одним из недостатков использования бинарных соединений, является образование гетерогенных фаз керметного типа $Ti(C, N) - (Co, Ni)$ [73, 74]. В таблице 1.6 представлены основные компоненты связующей фазы, использующиеся в изделиях на основе cBN.

Таблица 1.6 Компоненты связующей фазы, используемых при спекании трех различных композитов на основе cBN

	cBN – 1	cBN – 2	cBN – 5
Состав связующего	Ti, Al, C, N; Co	Ti, Al, C, N; Ni	Ti, Al, N

Загрязнения различного происхождения и чувствительность к кислороду из-за высокой удельной поверхности, является основным недостатком обработки порошков механическим легированием [75, 76].

По словам авторов [71], компакты с низким содержанием cBN – это субмикронные порошки с соотношением 45 – 65 масс. % cBN и связующим $Ti(C_xN_y)$ и TiC.

В данной работе [71] сравнивается эффективность механически легированных связующих, используемых при спекании PcBN. Легирование путем растворения тугоплавкого металла вольфрама в смеси на основе $Ti(C,N)$, обработанной высокоэнергетической шаровой мельницей типа Retsch PM 400 MA, было направлено на получение более однородных связующих, содержащих тройные соединения, вместо хрупких бинарных фаз. Однородность связующих, которая определяет износостойкость спеченного материала на основе cBN, была проанализирована с помощью СЭМ.

Авторы применяли два варианта механического легирования. В одном из методов, смеси порошков $Ti(C_{0.5}N_{0.05})$ или $Ti(C_{0.5}N_{0.5})_{0.6}$ и W были механически легированы высокоэнергетическим измельчением в течении 12, 24 и 48 часов в планетарной мельнице. После проводили смешение в аттриторной мельнице марки Retsch в среде гексана с порошками Al и cBN для достижения мелких размеров частиц и их однородного распределения при соотношении 60 масс. % cBN и 40 масс. % связующей фазы. Далее суспензию сушили при 70 – 80 °C и спекали при 1050 °C в вакууме при 10^{-4} мбар.

В другом варианте смеси порошков $Ti(C_{0.5}N_{0.05})$ или $Ti(C_{0.5}N_{0.5})_{0.6}$ механически сплавляли путем высокоэнергетического измельчения с W и Al, как и в первом способе. Однако, данный способ был направлен на образование твердых растворов Ti:Al:W при относительно низких температурах на стадии высокоэнергетического

шарового измельчения в планетарной мельнице. Затем порошки подвергали истиранию в гексане только с cBN, для получения мелких частиц с лучшей однородностью. Дальнейшая сушка и термовакуумная обработка происходила аналогично первому варианту. Экспериментальные материалы на основе cBN подвергались спеканию на подложках из WC – Co в системе высокого давления и температуры (HPHT) при 5 ГПа и 1400 °C.

Поликристаллический кубический нитрид бора (PcBN) может состоять из зерен cBN микронного размера, диспергированных в матрице, состоящей из карбидов, нитридов и оксидов металлов. В качестве связки в изделиях на основе cBN часто используют соединения на основе титана, например: TiC, TiN и Ti(C, N) [66]. Также, добавляют Al разной дисперсности и формы для повышения скорости спекания и реакции с избытком кислорода во время обработки при высоком давлении и температуре [77].

Содержание cBN варьируется в зависимости от применения:

- 1) с низким содержанием cBN – 50 об. %, может использоваться для точения цементируемых сталей;
- 2) материал с высоким содержанием cBN 80 – 90 об. %, может использоваться в высокоскоростных станках для обработки чугунов.

Микроструктура керамических материалов на основе cBN, как правило, очень сложная, размеры зерен могут варьироваться от нанометров до микрометров.

Авторы [77] считают, что для улучшения параметров физико – химических и механических процессов, важно детально исследовать и понимать микроструктуру готовых изделий. Исследования авторов с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были проведены в небольшом масштабе [78]. Причиной этого, скорее всего, является сложность пробоподготовки изделий на основе cBN. Высокие внутренние напряжения и твердость спеченных материалов вызывают сложность при резке особо тонких образцов, а также образование трещин в структуре. Для успешного проведения спектроскопии, необходимы тонкие образцы изделий.

Исследуемый авторами материал, представляет собой коммерческий продукт с низким содержанием cBN (55 об. %), который использовался в основном для чистового точения цементируемых сталей.

1.7. Связь структуры и свойств в режущих изделиях PcBN

1.7.1. Свойства режущих пластин PcBN без связующих компонентов

Производители режущего инструмента по всему миру стремятся подобрать оптимальное сочетание свойств. Для этого они варьируют долю кубического нитрида бора (cBN) в пластинах, размер кристаллов и тип связующей фазы. Твёрдость cBN выше, чем у связующих компонентов, поэтому чем больше его объёмная доля, тем выше режущие свойства, особенно там, где инструмент быстро изнашивается от абразивного воздействия. Следовательно, возможно создание спеченных материалов из чистого cBN без связующих компонентов.

Компания Sumitomo Electrical Industries (SEI) предложила подход по созданию материалов, где в качестве исходного компонента служит гексагональный нитрид бора (hBN). При сверхвысоком давлении (около 7 ГПа) и высокой температуре фаза hBN полностью превращается в кубическую. Это способствует образованию плотной структуры с ультрамелкими зёрнами (не крупнее 0,5 мкм), как показано в работе [79].

Такие безсвязочные изделия на основе cBN отличаются высокой теплопроводностью благодаря монолитной структуре чистого cBN. Поскольку на границах зёрен отсутствует связка, мелкозернистый материал оказывается более твёрдым, и менее склонным к сколам и микровыкрашиваниям. Это особенно важно при прерывистой обработке (ударное точение).

При сверхскоростном точении такие инструменты живут в 10 раз дольше, чем обычные пластины с связующими компонентами. К тому же этот материал можно резать и паять, что позволяет делать специальные вставки для токарных и фрезерных операций, а также изготавливать режущий инструмент под конкретную задачу.

1.7.2. Влияние размера зерен cBN на прочность композитов PcBN

Прочность композитов на основе кубического нитрида бора (cBN) формируется во время спекания за счёт химических реакций между связкой и частицами cBN. В результате между ними возникают прочные межатомные связи. Чтобы эти реакции шли активнее, нужно увеличить площадь контакта между фазами – а для этого используют более мелкие зёрна cBN и частицы связки [48].

Наноразмерные кристаллы cBN способствуют спеканию, но они склонны образовывать агломераты. Такие области становятся внутренними концентраторами напряжений и снижают общую прочность материала. Поэтому важно совершенствовать способы смешивания субмикронных порошков для того, чтобы добиться равномерного распределения частиц в матрице композита.

Другой проблемой мелкозернистых материалов, является их большая удельная поверхность. Из-за этого они легче загрязняются, например, поглощают кислород из воздуха (патент US № 5 151 107). Очищать такие частицы от примесей сложнее, и это требует дополнительных усилий для сохранения их чистоты и реакционной способности.

В процессе спекания обычно происходит рост зёрен, когда мелкие частицы растворяются, а крупные увеличиваются. Так система снижает свою свободную энергию, уменьшая протяжённость дефектных границ между зёрнами. Этот процесс идёт активнее, если частицы исходного порошка имеют разный размер (мультимодальное распределение).

Впрочем, согласно данным европейского патента EP 0598 140 A1, в условиях высокого давления и температуры (НРНТ) зёрна cBN практически не растут – в отличие от частиц связки, у которых такой рост вполне вероятен.

Сами по себе крупные зёрна cBN в композите могут играть роль концентраторов напряжений и становиться очагами зарождения трещин. Поэтому для связки обычно стараются использовать узкий диапазон размеров частиц. А вот в композитах cBN, наоборот, иногда применяют бимодальное или мультимодальное распределение – это может улучшить прочностные

характеристики [51]. Однако если крупных зёрен cBN слишком много или они распределены неравномерно, прочность материала может серьёзно снизиться.

1.7.3. Влияние формы частиц cBN на прочность композитов PcBN

Форма частиц во многом определяет, какие остаточные напряжения останутся в материале после спекания. Композиты на основе cBN получают при сверхвысоком давлении и высокой температуре. В таких условиях исходный материал деформируется, тем самым повышая усадку. Исходные шихтовые компоненты сжимаются и распределяются в матрице с разной скоростью. Из-за этого вокруг каждой частицы возникают поля остаточных напряжений.

Если частица имеет неправильную, угловатую форму, вокруг неё образуются зоны с резкими перепадами напряжений. Эти перепады работают как скрытые дефекты, когда даже небольшая внешняя нагрузка может вызвать трещину. Чтобы снизить такой риск, лучше использовать частицы сферической или равноосной формы для того, чтобы обеспечить более равномерное распределение напряжений в микроструктуре.

Обычно мелкие частицы cBN, полученные измельчением крупных зёрен, получаются равноосными. Благодаря этому локальные пики напряжений вокруг них оказываются ниже, чем у исходных (неизмельченных) частиц [48]. Существует способ химического взаимодействия между cBN и связующими компонентами за счет добавления порошкового алюминия в состав композита. Алюминий способствует «скруглению» частиц, уменьшая количество потенциальных концентраторов напряжений [59].

Таким образом, чтобы повысить прочность материалов PcBN, нужно контролировать два главных фактора: форму частиц и состав связующего.

1.7.4. Влияние пористости на прочность материалов PcBN

Если режим спекания подобран не идеально, в керамическом композите неизбежно появляются микро- и макропоры. Для прочности это крайне неблагоприятный фактор. Поры действуют как локальные концентраторы механических напряжений – именно в этих местах легче всего зарождаются

трещины. Кроме того, пористая структура слабее сопротивляется распространению уже возникших трещин, и материал разрушается хрупко, без заметной пластической деформации. Причин образования пор может быть несколько, одной из них является корректировка условий спекания [80].

Спекание при высоком давлении (порядка 5 ГПа) и высокой температуре (НРНТ-процесс) заметно ускоряет массоперенос, благодаря чему отдельные фазы в композитах на основе cBN имеют лучшее сцепление зерен. В керамических связующих (например, в дибориде титана TiB_2) диффузионная подвижность атомов очень низкая, что объясняется сильными ковалентными связями. Чтобы максимально уплотнить материал и свести пористость к минимуму, необходимо тщательно оптимизировать содержание порошкового компонента – алюминия и его распределение в матрице.

Отдельно стоит проблема окисления поверхности частиц (она, в частности, обсуждается в патенте США № 5 151 107). Оксидные плёнки становятся барьером для массопереноса и мешают достижению высокой плотности. Особенно эта проблема возникает при использовании ультрадисперсных порошков с огромной удельной поверхностью – их склонность к окислению значительно выше. Поэтому, хотя создание высокопрочных композитов немыслимо без тонкодисперсных исходных частиц, параллельно приходится крайне строго контролировать чистоту сырья и условия его переработки.

1.7.5. Роль микроструктурной однородности в формировании прочностных характеристик материалов на основе PcBN

Прочность поликристаллического кубического нитрида бора (PcBN) во многом зависит от того, насколько равномерно компоненты распределены в матрице на микроуровне. Любые скопления, будь то агломераты зёрен cBN или связующей фазы, становятся концентраторами напряжений и очагами будущих трещин, резко снижая сопротивление материала их образованию [81]. Лучшие результаты достигаются, когда мелкие частицы равномерно распределены в объёме, тогда напряжение не концентрируется в отдельных точках, а распределяется более равномерно.

Проблема в том, что субмикронные частицы склонны слипаться из-за чего снижается эффективность обычного смешивания. Отсюда возникают агломераты, сводящие на нет преимущества тонкого помола. Борются с этим двумя основными способами:

1. диспергирующие добавки – они работают как стабилизаторы суспензии при измельчении и не дают частицам образовывать крупные области скоплений;
2. атриторное измельчение – за счёт гораздо более интенсивного перемешивания по сравнению с планетарными шаровыми мельницами позволяет получить заметно более однородную микроструктуру.

Эти подходы дают возможность равномерно распределить даже субмикронные зёрна cBN и компоненты связки, что напрямую повышает механическую прочность материала.

1.7.6. Закономерности распределения шихтовых компонентов в матрице RcBN

Хорошее сцепление между зёрнами cBN и связующей фазой требует, чтобы первая минимально растворялась во второй. На практике перед реакционно – жидкофазным спеканием в исходную шихту добавляют легкоплавкий связующий компонент – алюминий или заранее синтезированные алюминийсодержащие соединения, что заметно улучшает адгезию между cBN и связкой [48]. Однако увеличение содержания алюминия в материале до 20 мас. %, снижает твёрдость готового композиционного материала.

Для того, чтобы повысить твердость готового композита, в систему вводят субстехиометрические титансодержащие фазы. Они активизируют химическое взаимодействие с зернами cBN, и в результате образуются очень твёрдые соединения — диборид титана (TiB_2) и нитрид титана (TiN). Оба вещества по твёрдости превосходят нитрид алюминия (AlN), причём TiB_2 дополнительно обеспечивает превосходное сцепление как с зёрнами cBN, так и со связующей матрицей [82].

Для повышения износостойкости режущих изделий из RcBN, необходимо усилить связь на границе зерно cBN – связующее. Одно из эффективных решений – нанесение на поверхность частиц cBN защитных покрытий, например TiN либо

комбинации TiN/TiB₂. Технически это реализуют либо химическим осаждением из паровой фазы (метод CVD), либо погружением частиц в расплавы солей. Как отмечается в патенте PCT/US96/07014, такие покрытия сводят к минимуму количество микроскопических пор на границе «сBN – связка» и помогают сформировать равномерную, однородную микроструктуру.

1.7.7. Износ режущих изделий из PcBN

Материалы с твёрдыми включениями, диспергированными в пластичной матрице, эффективны для изделий с повышенной абразивной стойкостью. Такая структура обеспечивает оптимальный баланс твёрдости (за счет армирующих фаз) и вязкости (благодаря связующей матрице), препятствуя хрупкому разрушению при износе. Твердые сплавы и быстрорежущие стали являются примерами обычно используемых износостойких материалов многофазного типа [83]. Утверждалось, что износостойкость многофазных материалов к истиранию или эрозии зависит от размеров поверхностного повреждения, вызванного изнашивающими частицами, относительно размера армирующей твердой фазы. В зависимости от размера твердых частиц и зоны контакта абразивных частиц композит будет реагировать как однородный или неоднородный материал. Последний случай может привести к затуплению или растрескиванию абразивных частиц при взаимодействии с твердой второй фазой. Сочетание реакций однородного и неоднородного материала может обеспечить максимально возможную абразивную износостойкость. Износостойкость также сильно зависит от прочности между твердой фазой и матрицей. При эрозионном износе керамики материал обычно удаляется за счет образования и пересечения трещин. Армирование более твердой фазой в керамической матрице может повысить прочность за счет прогиба трещин, изгиба трещин и образования микротрещин. Было обнаружено, что однородность содержания связующей фазы важна при эрозионной стойкости разного рода композиционных материалов [84].

1.7.8. Способы получения режущих изделий на основе cBN

При традиционном твердофазном спекании предварительно уплотнённые порошки нагревают ниже температуры плавления в защитной среде. Для cBN данный метод требует экстремального давления и температуры, которые ускоряют массоперенос и формирование связей между фазами в композите.

Горячее прессование сочетает внешнее давление и нагрев (ниже температуры плавления основного компонента). При одновременном воздействии этих факторов достигается быстрое уплотнение за счет активации пластической деформации и диффузии. В отличие от твердофазного спекания, здесь параметры давления и температуры ниже, чем при их раздельном применении.

Жидкофазное спекание предполагает нагрев до температур, при которых один из компонентов переходит в жидкое состояние. Этот метод применяется для материалов, не уплотняющихся полностью при твердофазном спекании, и включает три стадии:

- 1) капиллярное перераспределение твёрдых частиц в жидкой матрице (возможно только при условии смачивания поверхности);
- 2) растворение мелкодисперсных частиц и осаждение материала на крупных зёрнах, которое снижает свободную энергию системы;
- 3) коалесценция: несмачиваемые частицы образуют твёрдый каркас, завершая упрочнение структуры.

В исследовании [54] изучена микроструктура cBN, спечённого с алюминием методом горячего прессования (10 МПа, 1750 °C). Смесь порошков cBN и Al (соотношение 9:1, размер зерна 3–5 мкм) прессовали и отжигали при 950 °C в вакууме (3 МПа, 1 час). Твёрдость по Кнупу возросла с 10 до 20 ГПа. Установлено, что рост зёрен AlN на границе фаз Al-BN и их проникновение в металлическую матрицу объясняют повышение твёрдости.

Для глубокого анализа уплотнения композитов Al-cBN ключевую роль играют фазовые диаграммы систем Al-B, Al-N и B-N, изученные в работе [85]. Кристаллографические данные в системе Al-B-N приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 Кристаллографические данные по элементам и бинарным фазам тройной системы Al-B-N

Соединение	Структурный тип	Параметр решетки (нм)
Al	Cu	$a = 0,4048$
α -B	B	-
β -B	B	$a = 1,0925$; $c = 2,3814$
β -B	B	$a = 0,88$; $c = 0,505$
AlB_2	собственный	$a = 0,3005$; $c = 0,3257$
AlB_{10}	собственный	$a = 0,5690$; $b = 0,8881$; $c = 0,910$
α - AlB_{12}	собственный	$a = 1,0116$; $c = 1,4283$
β - AlB_{12}	-	$a = 1,234$; $b = 1,2663$; $c = 1,061$
γ - AlB_{12}	собственный	$a = 1,6623$; $b = 1,754$; $c = 1,018$
AlB_{31}	собственный	$a = 1,0955$; $c = 2,3868$
AlN	ZnS	$a = 0,311$; $c = 0,498$
AlN	-	$a = 0,4104$
BN	C	$a = 0,25039$; $c = 0,6612$
BN	ZnS	$a = 0,3615$
BN	ZnS	$a = 0,255$; $c = 0,424$

В бинарной системе Al-B (рис. 1.25) идентифицированы две стабильные фазы: AlB_2 и AlB_{12} [85]. Растворимость бора в алюминии не превышает 0,025 ат. % при эвтектической температуре 659,7 °С. Диаграмма включает фазу Al_2B_3 , экспериментально обнаруженную методом ионной имплантации и термодинамически стабильную до 525 °С. Перитектическая реакция $L + \beta-AlB_{12} = AlB_{10}$ при 1850 °С представлена на диаграмме, однако работа [86] оспаривает существование как AlB_{10} , так и $\beta-AlB_{12}$.

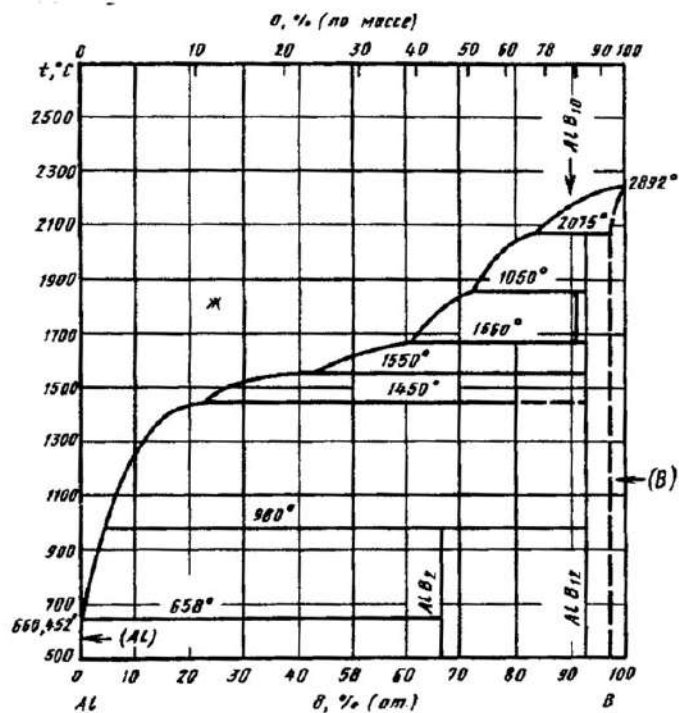


Рис. 1.25 – Диаграмма двойной системы Al-B [85]

Изотермические сечения систем Al-B-N при 900 °С и 1500 °С изображены на рисунке 1.26 и 1.27 [85, 86].

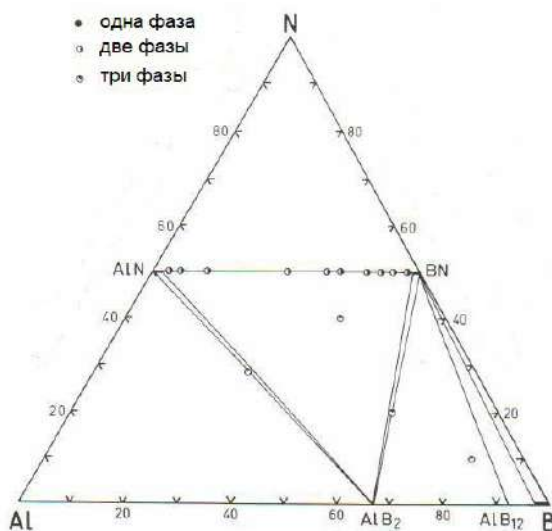


Рис. 1.26 – Изотермическое сечение в системе Al-B-N при 900 °С в атмосфере аргона (105 Па)

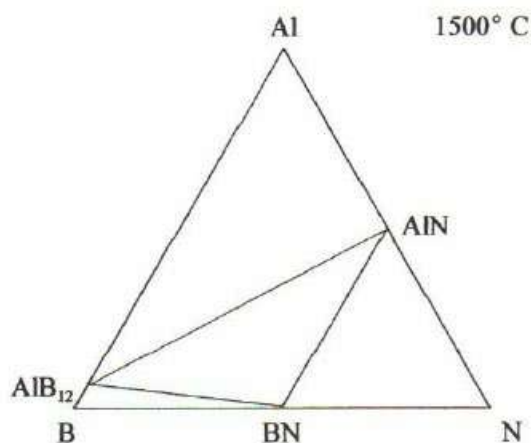


Рис. 1.27 – Изотермическое сечение в системе Al-B-N при 1500 °C

В отсутствие внешнего азота бинарные граничные системы при 1500 °C подтвердили стабильность фаз AlB_{12} , AlN и BN . Исследование [86] выявило, что образец состава $\text{Al}_{33,3}\text{B}_{66,7}$ (номинально « AlB_2 ») содержит гетерофазную структуру ($\text{Al} + \text{AlB}_{12}$). Отсутствуют подтверждения существования AlB_{10} , $\beta/\gamma\text{-AlB}_{12}$ и AlB_2 при данной температуре. Однако при 900 °C система демонстрирует стабильность AlB_2 , который подвергается конгруэнтному разложению на Al и AlB_{12} при повышении температуры. Отсутствие тройных соединений подтверждено для всех температур.

1.7.9. Влияние измельчения карбидных и нитридных компонентов на формирование твердых растворов

Традиционно сырье, используемое при механической активации (МА), должно включать по крайней мере один достаточно пластичный металл, чтобы действовать как связующее вещество для удержания частиц друг с другом. Однако авторы [87, 88] механически легировали хрупкую систему Si-Ge для получения твердого раствора $\text{Si}(\text{Ge})$ и наблюдали изменение параметров решетки с увеличением продолжительности МА. Другие исследователи [89] измельчали порошковые смеси $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и получали материал на основе шпинели (ZnAl_2O_4). Также, авторы [90] использовали карбиды и нитриды при механическом легировании и обнаружили, что TaC и WC можно механически сплавлять с $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ для образования твердого раствора $(\text{Ti}, \text{W}, \text{Ta})(\text{C}, \text{N})$.

Карбонитрид титана является исходным порошком для изготовления керметных режущих инструментов с высокими эксплуатационными характеристиками. Создание данного материала путем механического легирования открывает совершенно новые возможности в производстве керметных режущих изделий. В работе [91] путем МА порошков TiC и TiN пытались сформировать структуру соединения Ti(C, N).

В исследовании [91] использовали коммерчески доступные порошки TiC (2 – 5 мкм) и TiN (10 – 20 мкм). Всего были выбраны два состава с различным соотношением исходной шихтовой смеси: 70 мас. % TiC + 30 мас. % TiN и 50 мас. % TiC + 50 % мас. TiN. МА проводилась в течение 80 ч в планетарной мельнице Fritsch P5 с соотношением шаров к порошку 20:1. Скорость вращения планетарного механизма составляла 650 об/мин. Процесс останавливали для взятия проб через различные промежутки времени. Рентгенофазовый анализ проводили дифрактометре Philips MPD 1880 PW 1700 при 45 кВ и 30 мА от угла 2θ в диапазоне $30 - 150^\circ$ с размером шага $0,01^\circ$. Структурные изменения при МА было исследовано на сканирующем электронном микроскопе Cambridge S360. Дальние углы дифракционной картины ($2\theta > 90^\circ$) использовали для измерения параметров решетки [90]. Ширину полу пика дифракционных показателей использовали для оценки размера кристаллитов в зависимости от времени МА с помощью уравнения Дебая-Шеррера [89, 92]:

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta ,$$

где K — константа ($K = 0,91$), D — средний размер кристаллита, λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0,15406$ нм для Cu-мишени), β — ширина пика на середине от максимальной высоты, θ — угол Брэгга).

Поскольку постоянная решетки TiC больше, чем у TiN, то происходит образование твердого раствора TiC и TiN. На рис. 2 и 3 показаны графики параметра решетки как функции времени МА для 50 % TiC + 50 % TiN, измельченных с шарами WC, и для 70 % TiC + 30 % TiN со стальными шарами соответственно. Поскольку высокоугловые пики рентгеновской дифракции, как

правило, скрываются в растущем фоне после длительного измельчения, данные о решетке не были доступны после МА в течение более 40 ч.

Как можно заметить на рис 1.28 (а, б), оба состава показывают схожую тенденцию изменения параметра решетки: решетка TiC уменьшается, в то время как решетка TiN увеличивается с увеличением времени МА.

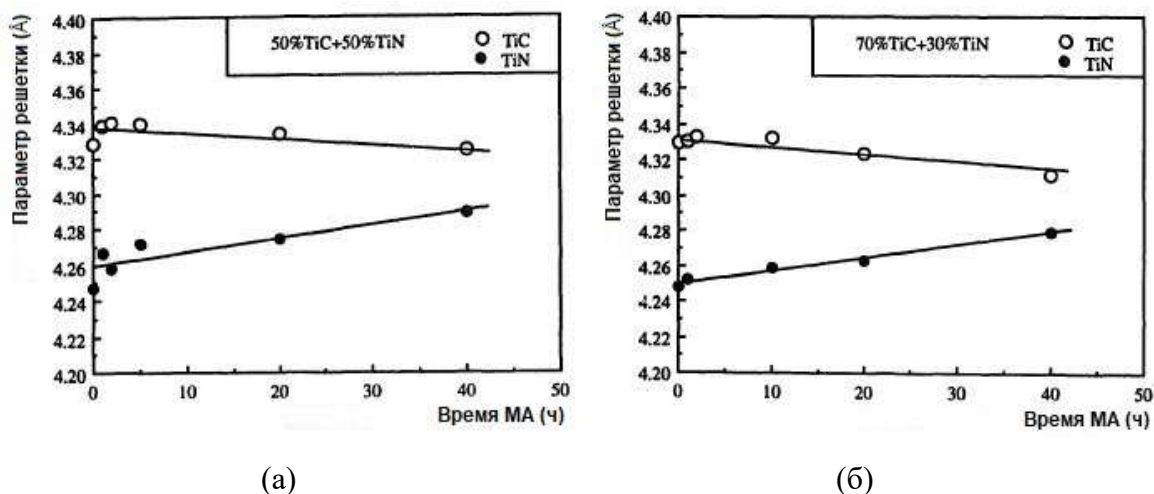


Рис. 1.28 – Изменение параметра решетки в зависимости от времени МА для (а) – 50 мас. % TiC + 50 мас. % TiN; (б) – 70 мас. % TiC + 30 мас. % TiN.

Таким образом, изменение решетки при МА в течении времени, говорит о том, что процесс сопровождается образование твердого раствора. Сравнивая диаграммы 1 (а) и (б), также можно отметить, что скорость изменения параметра решетки со временем МА почти одинакова для двух составов, хотя в случае 50 мас. % TiC – 50 мас. % TiN данные изначально более разбросаны. Это может говорить о том, что в процессе МА скорость реакции не зависит от концентрации исходных компонентов, что является отличием от процесса химического взаимодействия, где скорость реакции пропорциональна концентрации исходных компонентов.

Ширина рентгеновских пиков была проанализирована на основании уравнения Дебая-Шеррера, что позволило определить средний размер кристаллитов (D). Было установлено, что интенсивное уменьшение размера кристаллитов происходит в первые часы обработки, после чего дальнейшее уменьшение становится незначительным (рисунок 1.29). Этот тренд сходен с результатами исследований других систем, например ZnO-Al₂O₃ [89] и Ti(C,N)-WC-TaC [90].

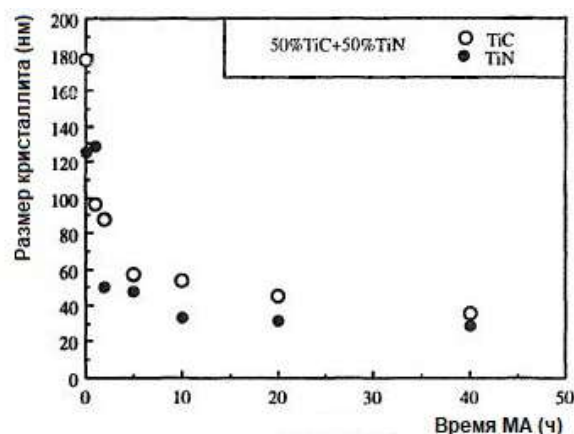


Рис. 1.29 – Изменение размера частиц, относительно времени МА.

Исследования микроструктуры показали, что после 40 часов обработки частицы приобретают сферическую форму с размером около 0,5 мкм. Эта морфология не меняется вплоть до окончания эксперимента (после 80 часов), при этом структура стабилизируется, и материал достигает своего окончательного состояния.

В ходе ряда экспериментов было замечено, что во время механоактивации образуется межчастичная «перемычка» (шейка), что обсуждалось в некоторых работах [87, 88]. Это явление связано с локальным повышением температуры (до 150 °C), однако ее недостаточно для значительного фазового превращения. Поэтому вероятное объяснение появления шеек – это сложное напряжённое состояние, которое возникает внутри зерна под действием многократных ударов и деформаций при механоактивации.

Многочисленные исследования подтверждают, что механоактивация порошковых компонентов подходит для формирования твёрдых растворов в сложных системах, в том числе керамических и карбидных.

1.7.10. Предварительное спекание связующих компонентов в PсBN

Предварительное спекание связующих компонентов при изготовлении композитов на основе сBN во многом определяет, насколько однородной получится микроструктура и насколько прочные связи возникнут между компонентами. В патентных работах можно найти разные варианты способа предварительной обработки связующих, и каждый по-своему влияет на конечные свойства материала.

Авторы американского патента [93] описали способ получения композиционного материала на основе cBN, где в качестве связующего выступает субстехиометрический карбонитрид титана $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})_{0,8}$. Изначально порошок $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})_{0,8}$ со средним размером частиц 1,4 мкм смешивают с порошковым алюминием (частицы < 5 мкм) в массовом соотношении 90:10. Для того, чтобы добиться максимальной однородности, шихтовую смесь прессуют в титановой прессформе и термообработывают под вакуумом при 1025 °C около 30 мин. Затем полученный полуфабрикат измельчают в шаровой мельнице в течение 4-х часов.

Далее полученную шихтовую смесь соединяют с порошком cBN, имеющим бимодальное распределение зёрен: 30 масс. % частиц размерностью 0,7 мкм и 70 масс. % частиц 2 мкм. Для окончательной гомогенизации, смесь подвергают измельчению, полученную суспензию сушат под вакуумом, после чего прессуют и спекают при давлении 5,5 ГПа и температуре около 1300 °C. По данным рентгеноструктурного анализа, в готовом материале, помимо cBN и $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})_{0,8}$, наблюдаются следующие фазы: TiB_2 , AlN, Al_2O_3 и WC.

В другом иностранном патенте [94] проводили тонкий помол связующего материала, чтобы улучшить его взаимодействие с зёрнами cBN. Заранее приготовленную связку (6,1 масс. % Al с $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})_{0,8}$) измельчали до высокой однородности и добавляли к порошку cBN. Комопозиционный материал содержит в своем составе 37,7 масс. % бимодальных зёрен cBN (30 об. % фракция 0,2 – 0,6 мкм, 70 об. % 2 – 4 мкм), а также 6,1 масс. % алюминия и $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})_{0,8}$ в качестве связующей матрицы.

Измельченные порошки прессуют в диски диаметром 53 мм, после чего проводят двухстадийное спекание. Сначала проводят предварительный нагрев при 900 °C в течение 1 часа, а затем окончательное спекание под давлением 5 ГПа при 1300 °C в течение 20 минут. Такая схема позволила гораздо равномернее распределить связующие фазы, что напрямую повысило износостойкость готового композита.

Ещё один метод подготовки связующих компонентов описан в патенте [95]. Порошковая смесь, состоящая из 76 мас. % TiN, 18 мас. % Al, 3 мас. % Co и 3 мас.

% Ni подвергалась смешению с дальнейшим прессованием. После чего производилась вакуумная термическая обработка при температуре 1200 °C в течение 30 минут. При этом формировалось плотное соединение, которое затем измельчалось до получения порошкообразного связующего.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил присутствие в связующем таких фаз, как TiN, TiAlN и TiAl. Порошок cBN (60 об. %, средний размер частиц 3 мкм) смешивался с полученным связующим с использованием различных методов, включая ультразвуковую обработку и шаровую мельницу. Например, шаровая мельница использовалась при 250 об/мин в течение 800 минут с добавлением этилового спирта и 2 мас. % поливинилового спирта в качестве временной технологической связки (BTC).

Затем, готовые сырцы спекали при 5 ГПа и 1300 °C и исследовали методом РФА. В готовых композиционных материалах были обнаружены фазы cBN, TiN, TiB₂, AlB₂, AlN, Al₂O₃ и WC. Металлографический анализ показал равномерное распределение зерен cBN и связующих фаз, что благоприятно влияет на механические свойства готовых режущих изделий.

В другом способе авторы [96] синтезировали зерна cBN с покрытием на основе TiN в количестве 5 масс. % золь-гель методом. На следующем этапе технологического процесса смесь порошковых связующих компонентов Ti(C_{0.5}N_{0.5})_{0.8} и алюминия подвергали интенсивному смешению и предварительно спекали в вакуумной печи при 1025 °C в течение 30 минут.

Для создания композита на основе cBN (со средним размером зерна 1,2 мкм) с нанопокрытием из TiN использовался модифицированный золь-гель метод. Исходный порошок cBN (95 г) диспергировали в 1,2 л этанола с последующей ультразвуковой обработкой (амплитуда 35 – 45 %, в течении 15 мин) для деагломерации. После охлаждения до комнатной температуры суспензию перемешивали с помощью смесителя.

Прекурсор титана — изопропоксид титана (IV) (в количестве 22,94 г) — растворяли в сухом этаноле. Параллельно готовили раствор деионизированной воды (14,56 г при котором количество молей воды в десять раз превышает

количество молей изопропоксида титана (IV)) растворили в таком количестве этанола, чтобы общий объем был равен объему разбавленного прекурсора, и перенесли в другую делительную воронку. Оба раствора дозировали в суспензию cBN (2 капли/с) в течение 2 ч при непрерывном перемешивании. После завершения реакции смесь перемешивали при 400 об/мин в течение 12 ч. Сушку суспензии проводили в роторном испарителе и сушильном шкафу (80 °C, 24 ч).

Прокалку порошка проводили на воздухе при 450 °C (5 °C/мин, 5 ч) с последующим азотированием в атмосфере амиака (NH₃) (4 л/мин, 1100 °C, 10 °C/мин, 5 ч). Это позволило получить зерна cBN с равномерным TiN-покрытием (5 мас. %).

Смесь порошков Ti(C_{0.5}N_{0.5})_{0.8} (135 г) и алюминия (15 г, соотношение 90:10) обрабатывали в смесителе Turbula (1 ч) с использованием WC-шаров (8×8 мм). После удаления шаров порошок прессовали и подвергали предварительному синтезу в вакуумной печи (1025 °C, 30 мин). Полученную массу измельчали и просеивали через сито с размером ячейки 212 мкм.

Предварительно прореагировавший порошок (21,18 г) совместно с WC-шарами (3 мм, 160 мл), н-гексаном (31 мл) и поверхностно-активным веществом Lubrizol (0,64 мл) подвергали измельчению в аттриторе (1500 об/мин, 4 ч). Для стабилизации вязкости дозированно добавляли н-гексан. На финальном этапе вводили cBN покрытый TiN (26,15 г), дополнительный н-гексан (36 мл) и Lubrizol (0,78 мл) с последующим 30-минутным перемешиванием. Высушенный порошок (60 об. % cBN) хранили в вакууме. Далее полученный порошок прессовали, удаляли адсорбированные газы вакуумным отжигом (750 °C, 20 мин) и спекали при 6,8 ГПа и 1350 °C (20 мин).

Полученные спеки шлифовали и далее готовили пластины с габаритами 10×10×3,2 мм. Испытания проводили при точении закаленной стали (AISI 8620): режим H05 (непрерывное точение): скорость 150 м/мин, подача 0,15 мм/об, глубина резания 0,2 мм; режим H15 (прерывистое точение) с аналогичными параметрами.

Экспериментальный материал демонстрировал на 33 % более высокую износостойкость в режиме H15 по сравнению с промышленным эталоном.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выявила наноструктурированное TiN-покрытие (частицы < 50 нм) на границах зерен cBN, что объясняет улучшенную адгезию и термохимическую стабильность композита.

Разработанный метод синтеза обеспечивает формирование гомогенного TiN-покрытия на cBN, что в сочетании с механохимическим смешиванием приводит к созданию композита с повышенной режущей способностью. Наноструктурирование границ зерен подтверждает эффективность подхода для инструментальных применений.

1.8. Исследование влияния связующих компонентов и содержания cBN на срок службы режущих пластин

Как следует из объективных и достаточно объемных исследований, опубликованных в статье [97], авторами были проведены испытания с 27 образцами различных режущих изделий на основе cBN, которые отличались различными видами связующих, содержанием и размерами зерен cBN. Были использованы два типа пластин (RNGN090300E):

- монолитные пластины из cBN;
- монолитные пластины из cBN на подложке из WC. Высота слоя cBN – 0,7 мм.

Содержание cBN в тестируемых изделиях варьировалось в диапазоне 50 – 95 масс. %, а размер зерна – в диапазоне 2 – 8 мкм. В качестве керамических и металлических связок в состав режущих материалов вводили TiC, TiN, Ti(C, N), Al или Al – Ni, Al – Co и некоторые другие связки.

Исследования износа проводили на жаропрочном сплаве марки Inconel 718 с твердостью 40 – 45 HRC, при чистовом точении с применением СОЖ.

При чистовой обработке, глубина резания и скорость подачи составляли:

- скорость подачи, $f = 0,2$ мм/об;
- глубина резания $a_p = 0,3$ мм.

На рисунке 1.30 изображено влияние содержания сBN и типа связующего на срок службы режущего изделия. Завершали испытания при износе по задней поверхности тестируемых пластин величиной 0,3 мм.

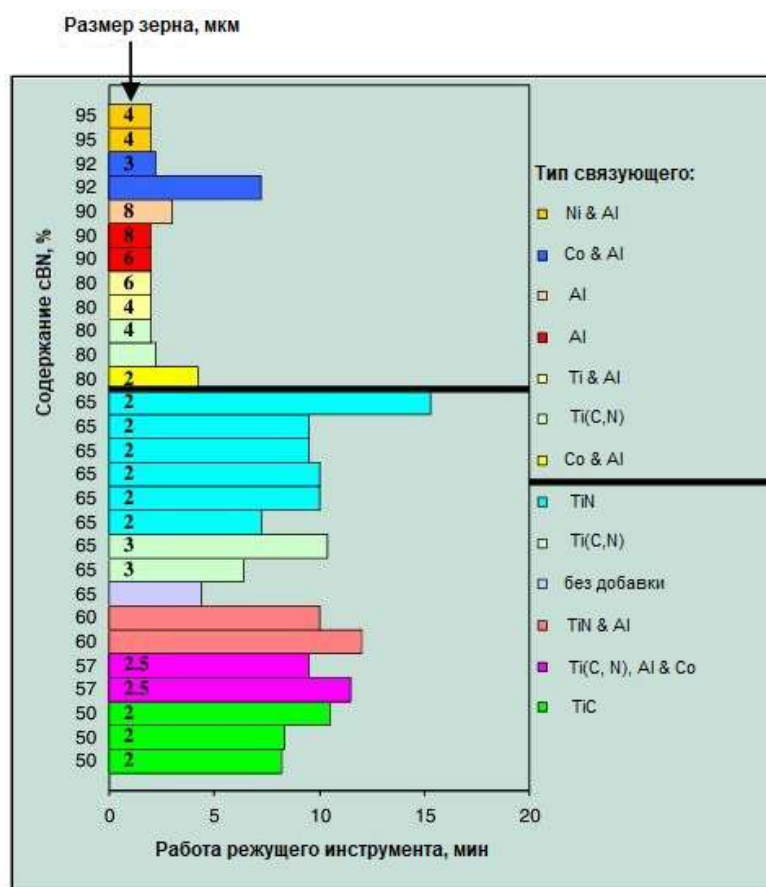


Рис. 1.30 – Влияние содержания сBN и типа связки на время стойкости режущих инструментов

По мнению авторов исследования, максимальный срок службы показали изделия с содержанием сBN от 50 до 65 масс. % и размером зерна 2 – 3 мкм. Хорошие свойства наблюдаются у изделий с содержанием сBN 60 масс. % с добавкой нитрида титана и алюминия, а также 57 масс. % и вводимой добавкой из алюминия, кобальта и карбонитрида титана. Содержание сBN 50 масс. % и связующего карбида титана показывает неплохие режущие свойства. На графике показано, что с увеличением содержания сBN выше 65 масс. % наблюдается резкое ухудшение эксплуатационных свойств изделий, исключением является материал на связке алюминий – кобальт, содержащий 92 масс. % сBN (размеры зерна не указаны).

1.9 Анализ механизмов износа и повышения стойкости режущих изделий на основе PсBN с PVD-покрытием

Твердые покрытия толщиной всего несколько микрон стали обязательным элементом высокопроизводительного инструмента для обработки деталей автомобильной и аэрокосмической отрасли [98]. Начав с термически активированного химического осаждения из газовой фазы (CVD), технологии шагнули далеко вперед. В настоящее время активно применяется плазменное физическое осаждение (PVD), а также лазерные методы (импульсное лазерное осаждение). Получаемые такими способами покрытия обладают высокой твердостью, стойкостью к окислению и износу, термической стабильностью, барьерными диффузионными процессами, а также низким коэффициентом трения.

Современные исследования режущих пластин из PсBN с PVD – покрытиями на основе AlCrN, TiN, TiAlN и TiSiN показывают, что при обработке закаленных сталей износ режущих изделий фиксируется комплексными характеристиками. Как установлено в нескольких работах [99, 100], главными механизмами деградации, является абразивный и адгезионный износ, который сопровождается интенсивными диффузионными процессами между материалом пластины и покрытием. Особенно остро эти явления проявляются при высоких температурах в зоне резания ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Исследования некоторых авторов [101] подтвердили, что с ростом скорости резания износ экспоненциально возрастает, пока режущая кромка не начинает терять прочность из-за термического разупрочнения. Таким образом, термостойкость покрытия крайне важная физическая величина, но не менее значима и его механическая прочность. Дело в том, что покрытия на пластинах из PсBN часто разрушаются хрупко, а не истираются постепенно. Это явление происходит уже на стадии приработки, в первые 0,5 – 1,5 минуты, из-за высоких напряжений при резании твердых материалов.

При сравнении эффективности разных покрытий отчетливо видно преимущество системы на основе TiAlN (особенно в наноструктурированном виде) перед покрытием AlCrN. Авторы работы [101] экспериментально доказали превосходство наноструктурированного TiAlN – покрытия, а другие исследователи

[102] зафиксировали трехкратное увеличение стойкости инструментов с таким покрытием при высокой подаче (0,15 мм/об). При низких подачах (0,08 мм/об) это преимущество становится менее явным, что прямо указывает на зависимость эффективности покрытия от конкретных режимов резания.

Фундаментальные исследования некоторых авторов [103] затрагивают микроструктурный уровень поведения покрытий на основе TiAlN при резке закаленных сталей. Они показали, что переход от кубической фазы c-TiAlN к гексагональной h-AlN при повышенных температурах серьезно влияет на сопротивление материала при распространении трещин. Формирование модифицированной структуры (h-AlN) в ходе спинодального распада твердого раствора (c-TiAlN) повышает твердость и снижает пластичность и трещиностойкость покрытия.

Противоречивость исследований об эффективности покрытий при разных режимах резания приводит к тому, что необходим комплексный подход в оптимизации системы «покрытие – подложка – режимы резания». Выявленные закономерности говорят о перспективности разработки многослойных наноструктурированных покрытий с улучшенной адгезией относительно подложки, а также о необходимости в подборе режимов резания под конкретные условия обработки.

Выводы по аналитическому обзору

1. Кубический нитрид бора (сBN) является перспективным материалом благодаря сочетанию следующих свойств: высокая твёрдость, близкая к алмазным материалам; высокая теплопроводность, термическая и химическая стабильность. Способность сBN оставаться стабильным при температурах вплоть до 2000 °С, и его низкая реакционная способность по отношению к железосодержащим сплавам делают его незаменимым материалом для режущих инструментов.

2. Кристаллическая структура, размер и количественное содержание зёрен сBN играют решающую роль в формировании высоких механических свойств. Как показано в обзоре литературы, при увеличении доли сBN в композите и уменьшении размера зерна (от 2 до 8 мкм) растёт микротвёрдость готового композита. Это можно объяснить тем, что с измельчением зерна растёт площадь контакта в системе «сBN – связующие компоненты», а значит, взаимодействие между частицами становится более эффективным, что напрямую повышает прочность. Контроль морфологии зерен и конечной структуры готового материала в процессе производства становится одной из ключевых задач для увеличения ресурса режущего инструмента.

3. Технология формирования композита на основе сBN с металлокерамическим связующими компонентами состава: TiN, TiC, Ti(C, N), AlN и Al – положительно влияют на механические и термические характеристики готового материала. Они не только способствуют уплотнению материала в процессе спекания, устраняя пористость, но и повышают его устойчивость к высоким температурам и химическому воздействию в условиях экстремальных нагрузок. Литературный обзор подтверждает, что образование при спекании фазы нитрида алюминия (AlN) способствует подавлению полиморфного превращения сBN в гексагональную модификацию (hBN), что является положительным эффектом при формировании конечной структуры материала.

4. Режущие инструменты на основе сBN имеют очень широкую область применения благодаря возможности менять соотношение связующих компонентов и сBN под конкретные требования металлообработки. Изделия с высоким

содержанием cBN (группа BN, содержание cBN 80 – 95 об. %) востребованы при обработке конструкционных сталей и чугунов, тогда как режущие пластины с низкой объёмной долей cBN (группа BL, 45 – 65 об.%) используются при высокоскоростной обработки закалённых сталей. Это позволяет точно настраивать свойства готового материала под конкретные нужды реального производства.

5. Высокая температура и сверхвысокое давление (метод HPHT) при спекании композитов на основе cBN критически важны для достижения высокой плотности и низкой пористости, однако необходимо учитывать и риск нежелательных фазовых превращений. Кроме того, поведение связующих компонентов требует дальнейших детальных исследований, чтобы избежать появления посторонних фаз, способных ухудшить микроструктуру и механические свойства готового режущего материала. Стабильность свойств композитов во многом зависит от условий синтеза при сверхвысоком давлении (до 7 ГПа) и температурах порядка 1400 – 1500 °С. Такие экстремальные условия позволяют получать высокоплотные композиты с высокими эксплуатационными характеристиками.

6. Предварительное спекания связующих компонентов демонстрирует улучшение свойств готовых режущих изделий на основе cBN. Совершенствование процесса смешения исходной шихты и предварительная термическая обработка полуфабрикатов улучшают микроструктуру и заранее формируют фазы, которые благоприятно влияют на физико-механические свойства готового режущего изделия. Этот технологический передел позволяет создавать композиты с повышенной твёрдостью и износостойкостью.

7. Дальнейшее совершенствование технологий должно быть сосредоточено на нескольких направлениях: исследовании механизмов фазообразования в условиях б-осного квазиизостатического прессования; изучении влияния размера зерна на механические свойства композитов и готовых режущих изделий; термодинамическом моделировании процессов спекания с целью минимизации внутренних напряжений, образования трещин и пор.

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного аналитического и испытательного оборудования, а также применением стандартизированных и аттестованных методик исследования.

2.1. Определение гранулометрического состава порошков

Анализ гранулометрического состава исходных порошков проводили методом лазерной дифракции на анализаторе частиц «Fritsch ANALYSETTE 22 MicroTec plus» с использованием зеленого лазера, что обеспечивает измерение в диапазоне размеров частиц от 0 до 43 мкм. Расчет распределения частиц по размерам выполнялся с применением теории дифракции Фраунгофера [104] ввиду отсутствия достоверных данных о показателях преломления исследуемых материалов.

Подготовка проб осуществлялась в несколько этапов: навеску порошка в сухом состоянии смешивали с поверхностно-активным веществом (Dusazin 901), полученную пасту разбавляли дистиллированной водой и подвергали ультразвуковой обработке с помощью генератора УЗГ13-0,1/22 при мощности 10 Вт для разрушения агломератов. Для каждого образца проводили не менее пяти последовательных измерений. Относительная погрешность измерений не превышала 0,3 %.

2.2. Оптическая микроскопия

Исследование морфологии исходных порошков, а также анализ микроструктуры и качества полированной поверхности полученных композитов выполняли методом оптической микроскопии на микроскопе «OLYMPUS BX51».

Измерение параметров износа режущих пластин и анализ топографии поверхности проводили с использованием оптической измерительной системы «Alicona InfiniteFocusSL» (Австрия). Прибор работает на программном модуле «IF – Laboratory measurement» с источником кольцевого света при увеличении $100\times$. Метод позволяет получать трехмерные изображения поверхности и количественно оценивать параметры износа (глубину, ширину и объем лунок износа), а также анализировать шероховатость полированной поверхности.

2.3. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Микроструктуру композитов и морфологию исходных порошков изучали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе «Thermo Scientific Quattro SEM» (США) с ETD-детектором Эверхарта – Торнли вторичных электронов. Съемку проводили с использованием кольцевого детектора обратно-рассеянных электронов (BSE), обеспечивающего контраст по атомному номеру, при ускоряющем напряжении 20 кВ. Данный метод позволял проводить измерение размеров частиц в диапазоне от 3 до 5000 нм, что необходимо для контроля дисперсности нанопорошков, используемых при изготовлении сверхтвердых композитов.

2.4. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Фазовый состав исходных порошков и спеченных композитов определяли методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре «STOE STADI MP» с $\text{CuK}\alpha$ – излучением. Съемку дифрактограмм проводили в режиме пошагового сканирования в интервале углов 2θ от 20 до 100° с использованием позиционно-чувствительного линейного детектора (угол захвата 5° по 2θ , ширина канала $0,02^\circ$).

Идентификацию фаз осуществляли с помощью программных комплексов WinXPow [105] и Match! [106] и порошковой базы данных PDF-2 (ICDD-2013).

2.5. Подготовка поверхности образцов

Подготовку поверхности керамических образцов для проведения металлографических исследований выполняли на шлифовально-полировальном станке «МоРао 160Е». Для достижения высокого качества полировки использовали алмазные пасты на водной основе с последовательно уменьшающимся размером абразивных зерен: 8–10, 3–5 и 1–3 мкм.

2.6. Определение свойств готового материала

Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-2014.

2.7. Определение объемной усадки

Объемную термическую усадку образцов определяли по изменению их геометрических размеров до и после обжига в соответствии с ГОСТ 5402-62. Измерения линейных размеров проводили с помощью микрометра, предел допускаемой погрешности которого составлял $\pm 0,01$ мм. Объемную усадку (ΔV) вычисляли по формуле:

$$\Delta V = \frac{V_1 - V_0}{V_0}, \quad (1.1)$$

где V_0 — объем образца до обжига в см^3 ;

V_1 — объем образца после обжига в см^3 ;

2.8. Определение твердости по Виккерсу

Измерение твердости по Виккерсу проводили в соответствии с международным стандартом ASTM E384 и ISO 14705. Метод основан на вдавливании алмазного индентора в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136° в поверхность образца с последующим измерением длины диагоналей полученного отпечатка.

Испытания выполняли на микротвердомере «EMCO-Test DuraScan-70» при нагрузках 0,5; 1; 2; 2,5; 3 и 5 кгс. Время выдержки под нагрузкой составляло 15 с. Значения твердости (H_v) рассчитывали по формуле:

$$H_v = 1,8544 \frac{P}{d^2}, \quad (2.1)$$

где, P — приложенная нагрузка (Н);

d — среднее значение длины двух диагоналей для индентирования пирамидкой Виккерса (мкм).

2.9. Определение трещиностойкости

Трещиностойкость (вязкости разрушения) (K_{Ic}) материалов оценивали методом индентирования по длине радиальных трещин, образующихся у углов отпечатка Виккерса. Измерение длины трещин проводили с помощью оптического микроскопа «OLYMPUS BX51». Расчет (K_{Ic}) ($\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) выполняли по формуле:

$$K_{Ic} = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.2)$$

где, E — модуль упругости материала на основе cBN (ГПа) [7];

c — средняя полудлина трещин (мкм).

H_v — твердость по Виккерсу, ГПа;

P — нагрузка при индентировании, Н;

2.10. Математическая обработка экспериментальных данных

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили в соответствии с рекомендациями [107], исходя из предположения о нормальном распределении результатов измерений. Для каждого исследуемого параметра вычисляли среднее арифметическое значение, среднеквадратичное отклонение и доверительный интервал. Коэффициенты Стьюдента $t(\alpha, n)$ для числа измерений n принимали для доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.

Глава 3 Характеристика исходных порошковых материалов

3.1 Характеристика компонентов шихтовой смеси

На сегодняшний день на мировом рынке представлен широкий ассортимент марок порошков кубического нитрида бора (cBN), карбидов и нитридов переходных металлов, которые используют при создании композиционных материалов для режущего инструмента. Для обоснованного выбора исходных сырьевых компонентов и разработки составов композитов были исследованы характеристики коммерческих порошков, используемых в работе.

В качестве основного сверхтвёрдого компонента был выбран микронный порошок кубического нитрида бора (производство КНР) со средним размером зерен 1 – 3 мкм и заявленной чистотой 99,7 мас. %. В качестве компонентов связующей фазы рассматривались порошки карбида титана (TiC, 0,04 – 0,06 мкм), нитрида титана (TiN, 0,1 – 0,2 мкм), алюминия (Al, 0,5 – 1 мкм), а также карбонитрида титана Ti(C, N) (2 – 4,5 мкм) (производства КНР). Все перечисленные порошки связки характеризуются высокой чистотой (99,7 мас. %), что позволяет минимизировать влияние неконтролируемых примесей на процесс спекания и итоговые свойства композита.

Характеристики импортных коммерческих порошков, обобщенные в технической документации поставщиков и использованные для приготовления экспериментальных образцов, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Характеристика коммерческих порошков, используемых в работе

Производитель	Обозначение	Средний размер зерен, мкм	Заявленная чистота, мас. %
КНР	cBN	1 – 3	99,7
КНР	TiC	0,04 – 0,06	99,5
КНР	TiN	0,1 – 0,2	99,5
КНР	Al	0,5 – 1	99,9
КНР	Ti(C, N)	2 – 4,5	99,7

При приготовлении всех составов масс использовался кубический нитрид бора. Его содержание варьировалось от 45 до 82 об. %.

Для получения композиционных материалов на основе кубического нитрида бора в качестве исходных веществ использовали порошки, перечень и

характеристики которых приведены в таблице 4.1. В качестве сверхтвёрдой фазы применяли порошок кубического нитрида бора (cBN) по ISO 17942-2014. Для формирования связующей фазы использовали карбонитрид титана (Ti(C, N)), карбид титана (TiC), нитрид титана (TiN) и алюминий (Al). Выбор данных компонентов обусловлен их химической совместимостью при спекании, способностью образовывать прочные межфазные границы, а также наличием нормативной документации, обеспечивающей воспроизводимость свойств исходных порошков.

Таблица 4.1 Характеристика исходных веществ

Наименование вещества	Химическая формула	Международный идентификатор химических соединений (CAS)	ГОСТ, ТУ или ISO
Кубический нитрид бора	cBN	CAS – 10043-11-5	ISO – 17942-2014
Карбонитрид титана	Ti(C, N)	CAS – 12654-86-3	ТУ 48-4205-20-84
Карбид титана	TiC	CAS – 12070-08-5	ГОСТ Р ИСО 17200-2024
Нитрид титана	TiN	CAS – 25583-20-4	ГОСТ Р ИСО 17200-2024
Алюминий	Al	CAS – 7429-90-5	ГОСТ 6058-2022

Вспомогательные вещества, применяемые на этапах подготовки шихтовых смесей и синтеза, представлены в таблице 4.2. В качестве технологической связки при формовании заготовок использовали парафин марки по ГОСТ 23683-89, в качестве растворителя при смешивании компонентов – петролейный эфир (ТУ 6-02-1244-83). Спекание композитов проводили в среде азота (ГОСТ 3882-74, ИСО 513-75), что позволяло контролировать окислительно-восстановительные процессы и обеспечивать стабильность фазового состава на этапах высокотемпературной консолидации.

Таблица 4.2 Характеристика вспомогательных веществ

Наименование вещества	Химическая формула	Международный идентификатор химических соединений (CAS)	ГОСТ, ТУ или ISO
Петролейный эфир	C ₇ H ₇ BrMg	CAS – 8032-32-4	ТУ 6-02-1244-83
Парафин	C ₁₈ H ₃₈ – C ₃₅ H ₇₂	CAS – 8002-74-2	ГОСТ 23683-89
Азот	N ₂	CAS 7727-37-9	ГОСТ 3882-74

Нанопорошок карбида титана подвергали дополнительной термообработке по специальному режиму (рис. 3.5). Нитрид титана использовался в состоянии закупки и дополнительной переработке (доработке) не подвергался (рис. 3.6). Карбонитрид титана измельчали на планетарной мельнице без добавления жидкости (рис. 3.2, 3.3). Порошок алюминия был получен методом пульверизации расплава (распыление) по традиционной технологии (рис. 3.1).

3.2 СЭМ исходных компонентов шихтовой смеси

На рисунке 3.1 представлены снимки сферических зерен алюминия с размером от 0,3 до 1,9 мкм

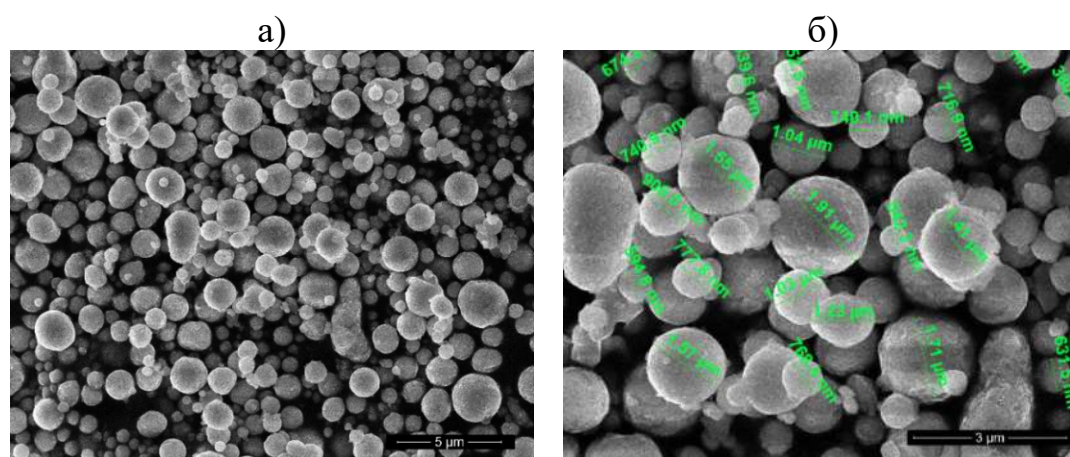


Рис. 3.1 – СЭМ - изображение гранул алюминия с увеличением: 1) 5000^x; 2) 12500^x

На рисунок 3.2 представлены сферически и прямоугольные частицы карбонитрида титана размером от 2,3 до 4,5 мкм. После измельчения заметно увеличение частейц размера менее 1 мкм (рисунок 3.3).

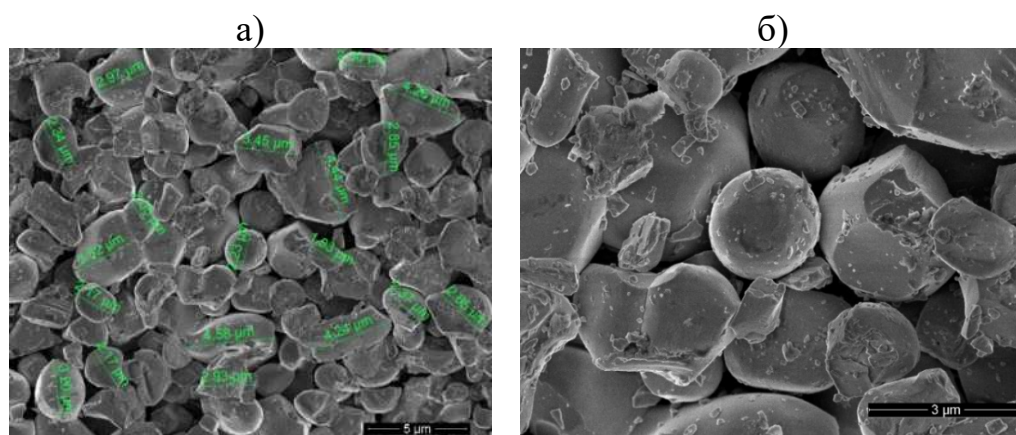


Рис. 3.2 – СЭМ - изображение гранул Ti(C, N) исходной поставки с увеличением: 1) 5000^x; 2) 12500^x

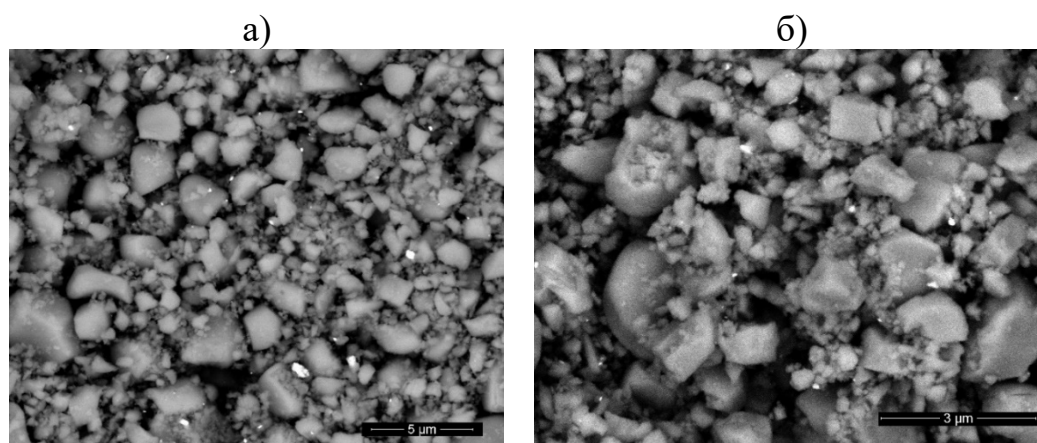


Рис. 3.3 – СЭМ - изображение гранул $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ после помола с увеличением: 1) $5000\times$; 2) $12500\times$

Микроструктура карбида титана изображена на рисунке 3.4. Структура представлена в виде связанных зерен сферической и цилиндрической формы размером от 30 до 90 нм.

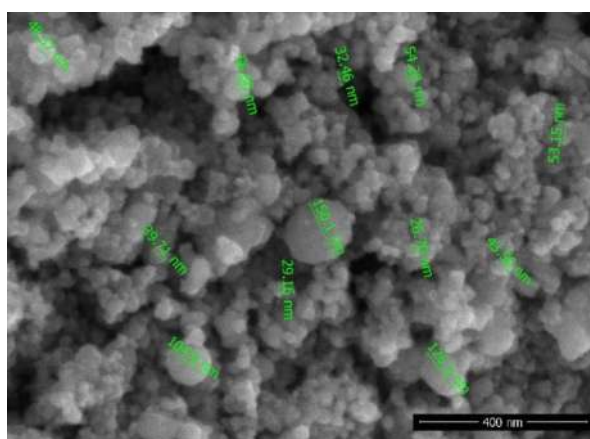


Рис. 3.4 – СЭМ - изображение гранул TiC – 40 - 60 нм с увеличением $125000\times$

На рисунке 3.5 представлены изображения микроструктуры нитрида титана. Зерна представлены в виде крупных агломератов с заметными ступеньками роста. Размер частиц составляет от 50 до 800 нм.

компонентов с разной дисперсностью и структурой дает возможность получать режущий инструмент с высокими физико-механическими свойствами.

3.3 Рентгенофазовый анализ порошковых компонентов

Фазовый состав исходных порошков изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). Построение дифрактограмм было проведено в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° (а в ряде случаев до 90°) при помощи $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Чтобы установить, какие именно фазы присутствуют в материале, полученные пики сравнивали с эталонными данными из базы PDF-2 (ICDD). В работе использовались следующие справочные карточки: TiC (PDF № 03-065-8807), TiO_2 (PDF № 03-065-8807), TiN (PDF № 38-1420), Ti(C, N) (PDF № 42-1489) и Al (PDF № 03-065-2869).

Анализу подвергались три типа порошковых материалов:

1. Алюминий (Al), который отвечает за формирование металлической матрицы, улучшает смачивание зёрен cBN и помогает понизить температуру спекания.

2. Смесь карбида и нитрида титана (TiC и TiN) в готовом композиционном материале увеличивает износостойкость и термостойкость композита.

3. Карбонитрид титана (Ti(C, N)) представляет собой однофазный твёрдый раствор и отличается более однородной структурой. Это способствует формированию равномерно распределённой связующей фазы и уменьшению внутренних напряжений.

На дифрактограмме порошка алюминия (рис. 3.7) наблюдаются интенсивные и узкие пики — они отвечают кристаллическому алюминию с ГЦК-решёткой. Основные рефлексы располагаются при $2\theta \approx 38^\circ, 45^\circ, 65^\circ, 78^\circ$ и 82° .

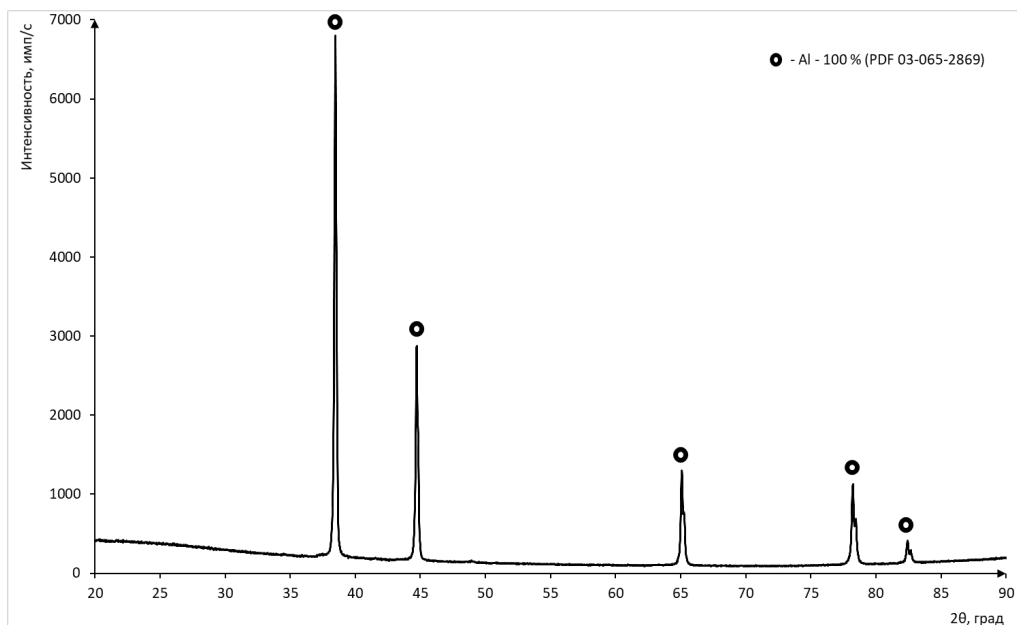


Рис. 3.7 – Дифрактограмма порошкового алюминия

Положение и относительная интенсивность максимумов полностью согласуются с данными карточки PDF № 03-065-2869. Посторонних фаз не выявлено, что может свидетельствовать о высокой фазовой чистоте алюминиевого порошка.

Небольшое повышение фона в области малых углов связано с дисперсностью порошка и возможным присутствием поверхностной оксидной пленки, не фиксируемой как самостоятельная кристаллическая фаза из-за ее малой толщины и аморфного характера.

Дифрактограмма смеси TiC и TiN характеризуется наличием интенсивных максимумов в области $2\theta \approx 36 - 43^\circ$, $60 - 63^\circ$, $72 - 76^\circ$, что соответствует фазам карбида и нитрида титана с кубической структурой типа NaCl (рис. 3.8).

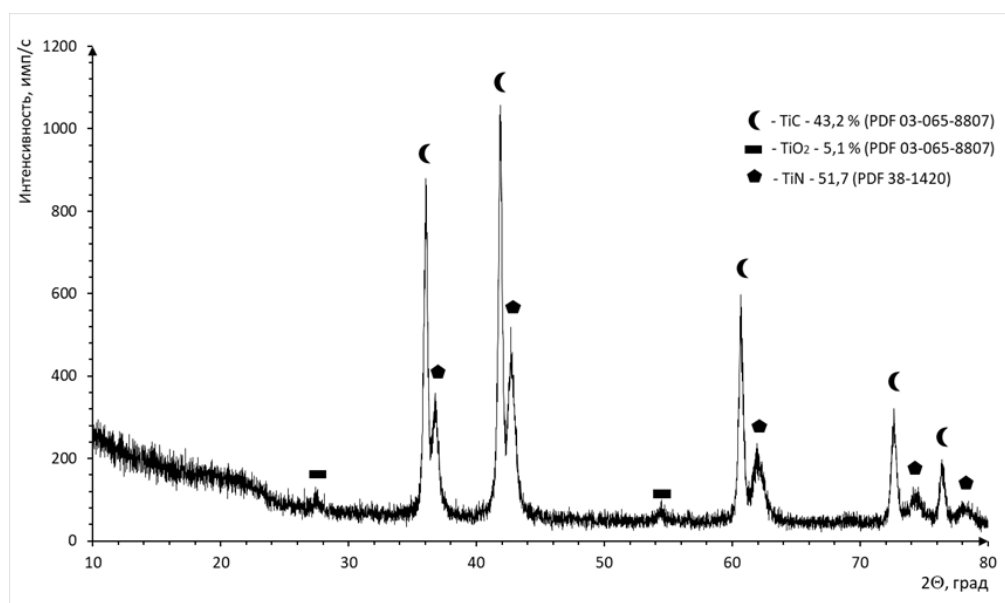


Рис. 3.8 – Дифрактограмма смеси порошков карбида и нитрида титана

Основные рефлексы карбида и нитрида титана частично перекрываются вследствие близости параметров кристаллических решеток ($\text{TiC} = 4,327 \text{ \AA}$ и $\text{TiN} = 4,247 \text{ \AA}$), что типично для карбидно-нитридных систем титана.

Дополнительно на дифрактограмме фиксируются слабые рефлексы, соответствующие оксиду титана (TiO_2). Наличие оксидной фазы обусловлено окислением поверхности частиц при хранении или их высокой удельной поверхности.

Результаты рентгеноструктурного анализа карбонитрида титана (Ti(C, N)) согласуются с карточными данными (PDF № 42-1489). Отсутствие дополнительных рефлексов свидетельствует о том, что материал представляет собой преимущественно однофазный Ti(C, N) без заметных примесей свободных TiC , TiN или оксидных соединений (рис. 3.9).

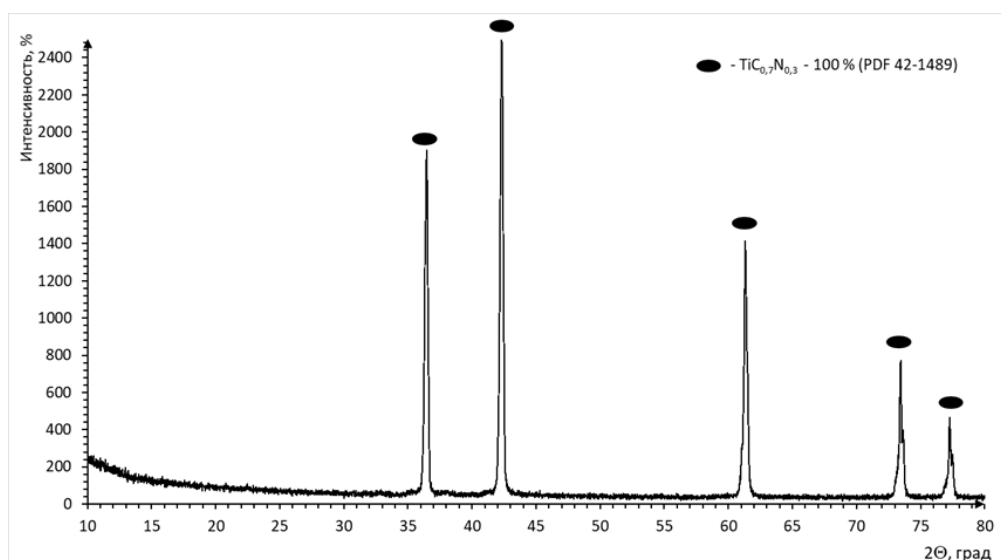


Рис. 3.9 – Дифрактограмма порошка карбонитрида титана

Полученные результаты подтверждают соответствие фазового состава исходных порошков заявленным характеристикам и позволяют использовать их при дальнейшем формировании режущих изделий на основе cBN.

3.4 Измельчение карбонитрида титана ($Ti(C, N)$)

Ввиду необходимости уменьшения гранулометрического состава порошков $Ti(C, N)$ со средним размером 2–5 мкм, был проведен дополнительный помол, с целью выявления положительного эффекта на структурные характеристики исходного порошка и готового композиционного материала. Помол порошков проводили в планетарной мельнице XQM-0.2A (КНР), со скоростью 1000 об/мин в течении 20 мин с реверсом каждые 5 минут в сухой среде, твердосплавными шарами $d = 5$ и 8 мм. Размерность частиц до и после помола представлены в таблице 3.1. (рис. 3.10).

Таблица 3.1 Результаты фракционного анализа $Ti(C, N)$ исходной поставки и после измельчения

Минимальный размер частиц, x , мкм	Количество фракций в исходном порошке, %	Количество фракций в порошке после помола, %
$x \leq 0,1$	0	5,9
$x \leq 0,7$	0,7	90,2
$x \leq 1$	1,5	96,8
$x \leq 5$	36,6	100
$x \leq 10$	60,5	100
$x \leq 20$	97,6	100
$x \leq 50$	100	100

Анализ гранулометрического состава порошка Ti(C, N) проводили на лазерном анализаторе Fritsch microteck analsette 22 plus в зеленом лазере, что соответствует диапазону размеров частиц 0 – 43 мкм. Всего проводили 5 измерений на одну пробу для каждого образца. Относительная погрешность измерений составляло около 0,3 %.

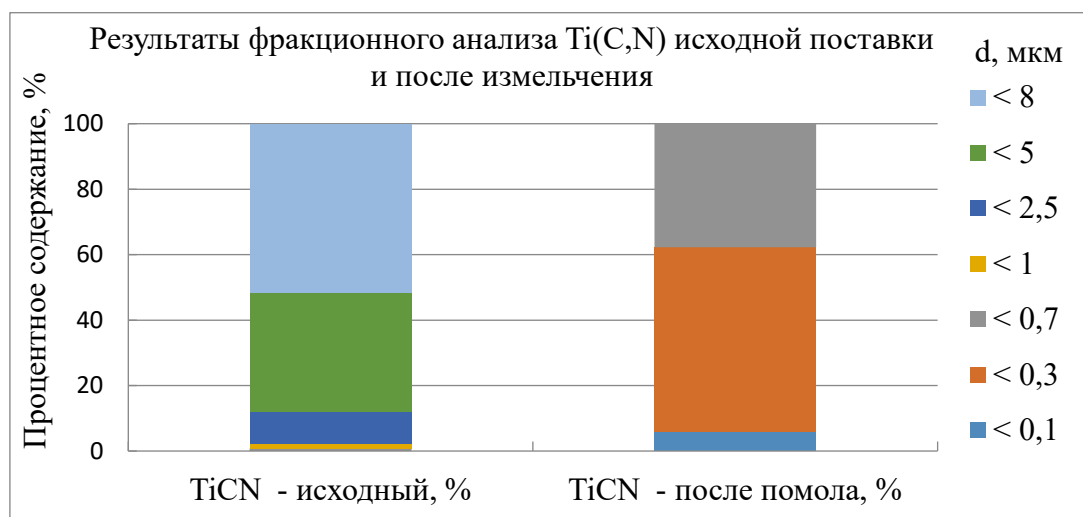
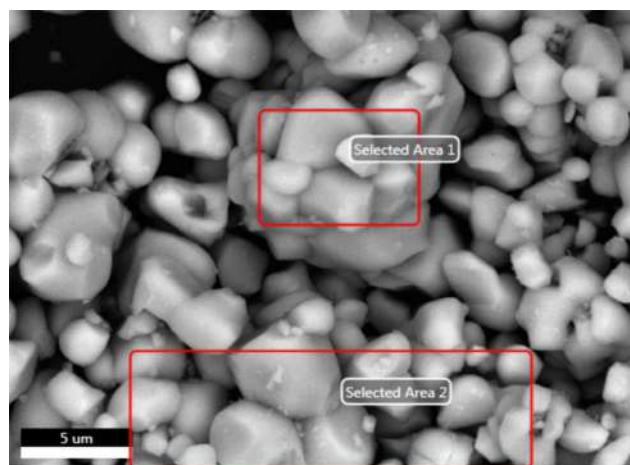


Рис. 3.10 – Фракционный состав Ti(C, N) исходная поставка и после помола

Как видно на рисунке 3.8, удалось достигнуть общего содержания частиц менее 1 мкм. Более 99 % частиц лежит в диапазоне 0 – 1 мкм. Из них – 50 % в диапазоне 0 – 300 нм. Около 6 % от общего количества частиц составляют менее 100 нм.

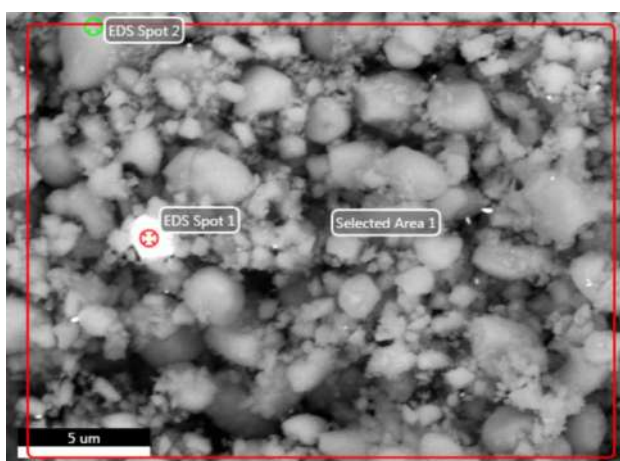
На рисунке 3.11 представлен элементный анализ порошка Ti(C, N) в состоянии поставки. Область 1 («Selected Area 1») и область 2 («Selected Area 2») представлена атомами Ti (около 40 ат. %), C (около 25 ат. %) и N (около 30 ат. %).



Спектр	Selected Area 1		Selected Area 2	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
C	11,30	25,85	10,55	24,98
N	16,74	32,85	15,26	30,97
Ti	71,96	41,30	74,19	44,05

Рис. 3.11 – Спектральный микроанализ порошка карбонитрида титана (Ti(C, N)) в состоянии поставки

Как и ожидалось, после помола твердосплавными шарами (без добавления жидкости), структура порошка (рисунок 3.12) дополнилась металлическими элементами (W и Al).



Спектр	Selected Area 1		Spot 1		Spot 2	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
C	6,02	17,61	4,51	25,22	9,86	22,92
N	7,61	19,09	5,42	25,98	17,41	34,70
Al	-	-	0,30	0,74	-	-
Ti	86,20	63,26	14,75	20,67	72,72	42,38
W	0,18	0,03	75,01	27,39	-	-

Рис. 3.12 – Спектральный микроанализ порошка карбонитрида титана (Ti(C, N)) после помола

Несмотря на успешное снижение гранулометрии порошков, остается необходимость в сохранении их химической чистоты. Дальнейшая работа будет направлена на поиск компромисса между степенью измельчения (увеличение интенсивности и времени помола), а также минимизации примесей, что напрямую влияет на эксплуатационные характеристики режущих изделий [91].

3.5 Выводы

1. Опираясь на требования рынка и специфику композитов из PcBN для режущего инструмента, был обоснован выбор исходных порошковых компонентов. В роли сверхтвердой фазы использован порошок cBN с размером зерен 1 – 3 мкм, а в качестве связующих – нано- и микропорошки TiC , TiN , Ti(C, N) и Al высокой чистоты (99,7 мас. %). На электронно – микроскопических снимках видно, что компоненты шихтовой смеси отличаются как по морфологии, так и по размерам частиц. Данные коммерческие порошки имеют нормативную документацию, что позволяет воспроизводить режущие пластины с заданными физико – механическими свойствами.

2. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что исходные порошки являются фазово – чистыми. Следы фазы оксида титана (TiO_2) в смеси тугоплавких компонентов карбида и нитрида титана (TiC , TiN), связаны с поверхностным окислением высокодисперсных частиц и для дальнейшего синтеза не критичны.

3. Введение в технологический процесс интенсивного измельчения тугоплавкого керамического компонента – Ti(C, N) , позволило повысить количество фракции менее 1 мкм с 1,5 до 97 % от общего количества. При измельчении порошка твердосплавными шарами в твердосплавных барабанах наблюдаются продукты помола твердосплавных агрегатов (WC , Co).

Глава 4 Технологические особенности получения режущих изделий на основе cBN при спекании со всесторонним сжатием

4.1 Составы композиционных материалов на основе cBN

Исследованы 4 состава с различным содержанием cBN (45, 65, 82 об. %), видом добавок (керамические компоненты, легирующих металлические связующие и некоторые другие технологические параметры). При этом варьировались как индивидуальные соотношения компонентов в смеси порошков (5 переменных), так и существенно изменяли тип компонентов. Составы опытных масс представлены в таблице 4.1.

Табл. 4.1 Составы масс и их обозначения

Наименование и характеристика состава	Компоненты, об. %					
	cBN (1 – 3 мкм)	TiC (40 – 60 нм)	TiN (100 – 200 нм)	Ti(C, N) (3 – 5 мкм)	Ti(C, N) (< 1 мкм)	Al (800 нм)
Состав 1 (BL-45): низкое содержание cBN	45	25	25	-	-	5
Состав 2 (BL-65): среднее содержание cBN, субмикронный Ti(C, N)	65	10	10	10	-	5
Состав 3 (BL-65M): среднее содержание cBN, наноразмерный Ti(C, N)	65	10	10	-	10	5
Состав 4 (BH-82): высокое содержание cBN	80	15	-	-	-	5

Анализ четырёх экспериментальных составов позволил проследить, как соотношение компонентов влияет на микроструктуру и функциональные свойства композита.

1. Состав с низким содержанием cBN – 45 об. % (далее BL-45) отличается высокой долей связующей фазы (55 об. %), включающей наноразмерные карбиды и нитриды титана (TiC и TiN), а также алюминий (Al). Многофазная связка обеспечивает возможность формирования плотной матрицы с равномерным распределением зерен cBN.

2. Состав со средним содержанием cBN – 65 об. % (далее BL-65). Среднее количество зерен cBN в сочетании с частицами карбонитрида титана (Ti(C, N)),

положительно влияет на механическую прочность и износостойкость. Присутствие наноразмерного алюминия обеспечивает хорошую пластичность матрицы.

3. Модифицированный состав со средним содержанием cBN (далее BL-65M), где Ti(C, N) подвергается измельчению, за счёт чего меняется дисперсность керамической добавки.. Этот технологический этап позволяет регулировать распределение связующих компонентов матрицы, оптимизируя микроструктуру, тем самым повышая режущие свойства инструмента.

4. Состав с высоким содержанием cBN – 82 об. % (далее ВН-82) перспективен для обработки сверхтвёрдых закаленных сталей и жаропрочных чугунов, за счет высокой абразивной стойкости инструмента. Минимизация связующей фазы (18 об. %) компенсируется использованием наноразмерных TiC и Al, которые формируют прочный каркас совместно с зёрнами cBN.

Установлено, что увеличение объемной доли cBN от 45 % (BL-45) до 82 % (ВН-82) сопровождается ростом твердости и абразивной стойкости режущего инструмента. Низкое содержание керамической фазы (ВН-82) требует оптимизации связующей матрицы для предотвращения хрупкого разрушения. Состав с высоким содержанием связующих добавок (BL-45) демонстрируют повышенную пластичность за счет наноструктурированных связующих (TiC, TiN, Al). Измельчение Ti(C, N) в случае BL-65M позволило перевести исходные частицы из микронного диапазона (3–5 мкм) в субмикронный (< 1 мкм), благодаря чему заметно улучшились распределение связующей фазы и общая однородность структуры.

4.2. Технология приготовления шликера из многокомпонентной шихты

Процесс формирования материалов на основе поликристаллического кубического нитрида бора (PcBN) требует тщательной подготовки компонентов исходной шихтовой смеси, особенно при наличии существенных различий в плотности (cBN – 3,53 г/см³; TiC – 4,92 г/см³; TiN – 5,4 г/см³; Ti(C, N) – 5,5 г/см³; Al – 2,7 г/см³). Для обеспечения гомогенности смеси и предотвращения седиментации частиц в процессе смешения была разработана многоступенчатая технология приготовления шликера, включающая следующие этапы:

1. На первом этапе исходные порошки компонентов (сBN, TiC, TiN, Ti(C, N)) подвергались термовакuumной обработке (ТВО) при температуре 500 – 750 °С и давлении 10^{-3} – 10^{-4} Па. Данный технологический шаг направлен на удаление органических загрязнений (адсорбированных углеводородов, влаги) с поверхности частиц, что особенно важно для улучшения смачиваемости компонентов на последующих стадиях смешения. Кроме очистки, термовакuumная обработка активирует поверхность и повышает реакционную способность порошков. Основной трудностью при смешении компонентов с разными показателями плотности, является тенденция к расслоению суспензии. Для устранения этого эффекта использовался метод ультразвуковой гомогенизации в среде органического растворителя (петролейный эфир). Как видно из рисунка 4.1, ультразвуковая обработка с подобранным пластификатором и условием сушки, обеспечивают равномерное смешивание разнородных как по химическому составу, так и по дисперсности компонентов исходной шихтовой смеси.

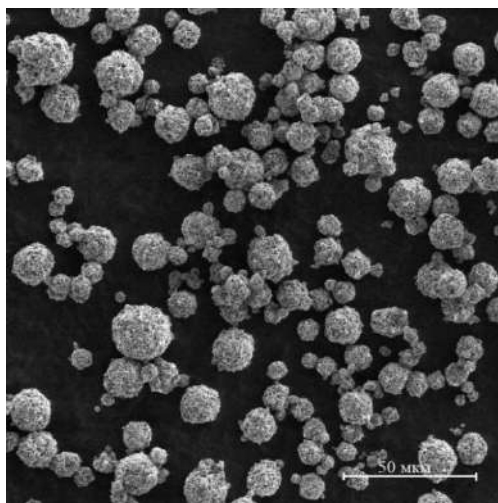


Рис. 4.1 – Снимок микроструктуры порошковой смеси (BL-45) после распылительной сушки, увеличение 1000^x

Ультразвуковую обработку проводили при мощности излучателя – 1,2 кВт; вязкости суспензии 10^{-3} – 10^{-4} Па·с; частоте 10 – 20 кГц; концентрация твердых веществ в суспензии 40 %. Время обработки составляло от 20 до 60 мин.

Под действием ультразвука в жидкости возникают кавитационные потоки, которые энергично разбивают агломераты и равномерно распределяют частицы по всему объёму. Это особенно важно для высокоплотных компонентов, склонных к осаждению. Соблюдение стандартных технологических параметров таких как:

мощность ультразвука, концентрация твердой фазы гарантирует стабильность свойств шликера от партии к партии.

2. Завершающим этапом получения готовой шихты, является распылительная сушка полученной суспензии в атмосфере азота. Использование азота в качестве распылительного газа предотвращало окисление компонентов. В результате были получены гранулы с узким распределением по размерам (15 – 25 мкм), высокой насыпной плотностью (1,5 – 3 г/см³), пригодные для последующего прессования и спекания. Сферическая форма агломератов обеспечивает равномерное уплотнение при формовании.

Разработанная технология приготовления шликера для многокомпонентных систем с разной плотностью демонстрирует эффективность ультразвукового смешения и распылительной сушки при получении гомогенных гранулированных частиц. Используемые технологические процессы положительно влияют на последующий синтез композитов с заданной микроструктурой, где равномерное распределение фаз является ключевым фактором для достижения высоких эксплуатационных характеристик.

4.3 Технология получения композиционных материалов на основе cBN при спекании на б-осном квазиизостатическом прессе

Технология получения режущих изделий на основе cBN состоит из нескольких этапов. Одним из этапов является получение композиционных материалов (бланков), путем смешения и сушки исходных порошковых компонентов с последующим прессованием и спеканием полуфабрикатов. Следующий этап производственного процесса – это шлифовка готового композиционного материала по плоскости с последующей эрозионной резкой до получения режущего изделия с необходимыми геометрическими параметрами. Краткая технологическая схема производства исследуемых материалов представлена на рисунке 4.2.

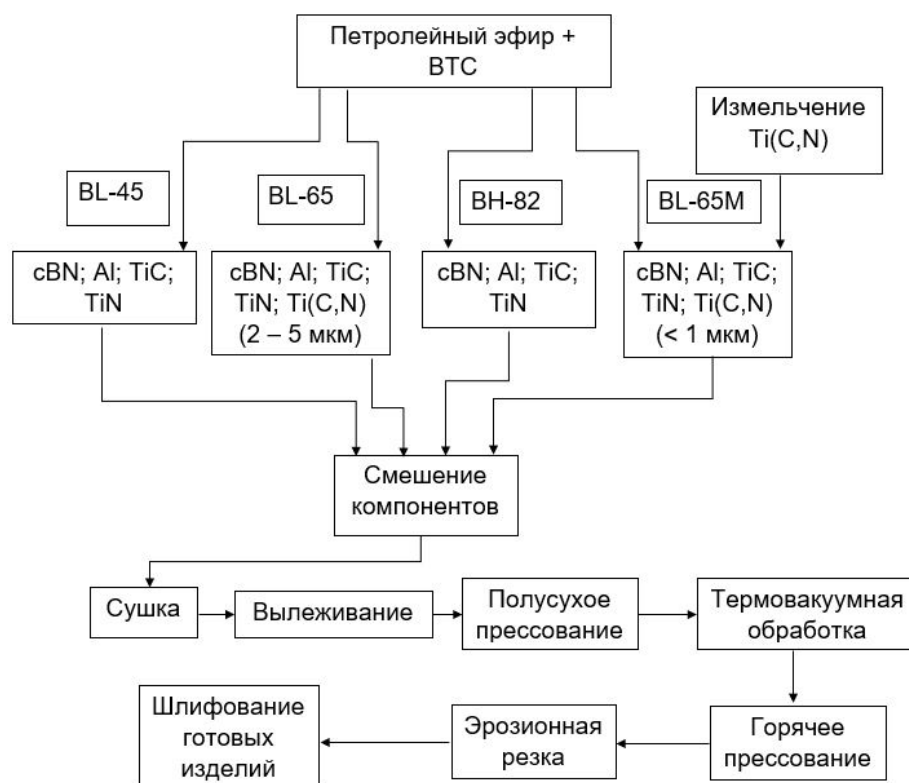


Рис. 4.2 – Технологическая схема получения режущих изделий на основе cBN

На рисунке 4.2 представлена последовательность технологических операций получения режущих изделий на основе cBN. Схема включает стадии подготовки исходных порошковых компонентов, их смешения и сушки, последующего прессования с формированием сырьевых заготовок, а также высокотемпературного спекания под давлением. Завершающими этапами являются механическая обработка (шлифование) и эрозионная резка, обеспечивающие получение изделий с заданными геометрическими параметрами и эксплуатационными характеристиками.

Далее порошок подвергался одноосному прессованию при 400 МПа в стальной пресс-форме, оснащенной твердосплавной вставкой. Материал спекали на шестипуансонном гидравлическом прессе шарнирного типа для синтеза алмазов (CS-XI, 6x42000кН) (рис. 4.3). Полуфабрикаты загружаются в пиррофиллитовый кубический контейнер, рассчитанный на диаметр 36 мм. Спекание проводилось при температуре – 1450 °С и сверхвысоком давлении – 4,5 ГПа.

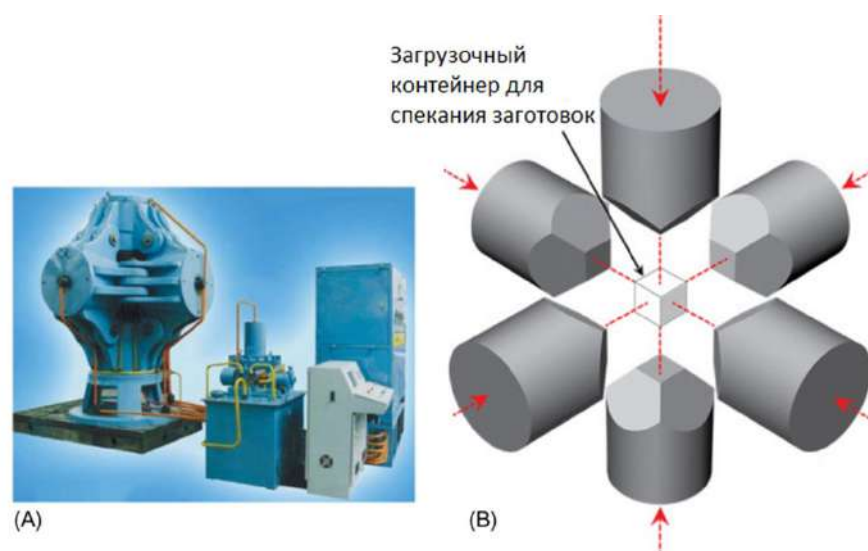


Рис. 4.3 – (А) Фотография системы кубического пресса, (В) принцип работы кубического пресса

Каждый из шести цилиндров, установленных на шарнирных балках, создает усилие 42000 кН при подаче масла под давлением 80 МПа. Это усилие передается через твердосплавные матрицы на пиррофиллитовый загрузочный контейнер (куб), используемый для спекания заготовок $d = 36$ мм (рис. 4.4).



Рис. 4.4 – Контейнер из пиррофиллита для спекания композитов на основе cBN

Загрузочный контейнер имеет кубическую форму и выполняет роль среды передачи давления. Благодаря своим пластическим свойствам при высоком давлении пиррофиллит обеспечивает равномерное распределение нагрузки на полуфабрикат и герметичность рабочей зоны, что способствует получению плотных и однородных композитов.

Состав сборочного контейнера, который использовался при спекании полуфабрикатов, представлен на рисунке 4.5.

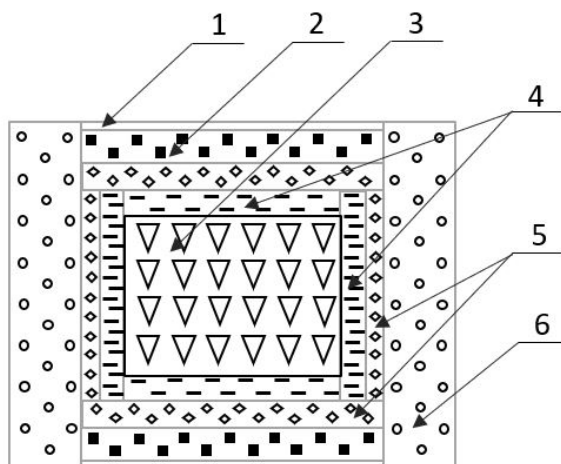


Рис. 4.5 – Сборка контейнера для спекания полуфабрикатов: 1 – токовод с изоляционными шайбами; 2 – графитовый нагреватель; 3 – полуфабрикат; 4 – графито-корундовая матрица; 5 – стакан керамический; 6 – пиррофиллитовый кубический контейнер.

Основными элементами сборки являются следующие компоненты: токовод с изоляционными шайбами (1), обеспечивающий подвод электрического тока; графитовый нагреватель (2), создающий необходимый температурный режим; графито-корундовая матрица (4), обеспечивающая механическую прочность и равномерное распределение давления в сборке; керамический стакан (5) для изоляции системы; и пиррофиллитовый куб (6), выполняющий функцию герметизирующего и передающего давление элемента.

Процесс объемного сжатия полуфабриката при подаче всестороннего давления представлен на рисунке 4.6.

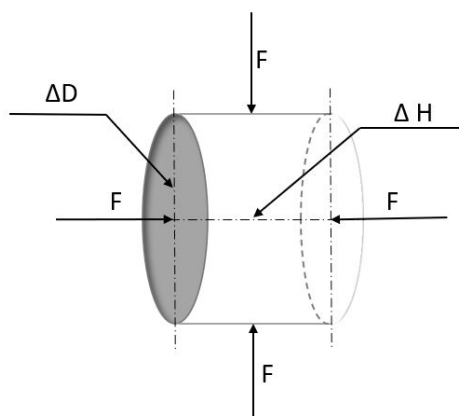


Рис. 4.6 – Процесс объемного сжатия полуфабриката при 6-осном квазиизостатическом прессовании

Установлено, что приложение всестороннего квазиизостатического давления интенсифицирует процессы консолидации материала, что обеспечивает достижение высокой объёмной усадки композита (37–38 об. %).

4.4 Стадии формирования микроструктуры в *PcBN*

Стадии процесса спекания при 6-осном квазиизостатическом прессовании изображены на рисунке 4.7. Как видно на рисунке 4.7 (б), процесс спекания при 700 °С сопровождается началом жидкофазного механизма реакций между легкоплавким металлическим связующим алюминием и керамическими компонентами. При повышении температуры до 1050 °С (рис. 4.7 (в)), наблюдается перегруппировка частиц керамической фазы в расплаве алюминия под действием сил поверхностного натяжения. Конечная стадия спекания (рис. 4.7 (г)) протекает в условиях химических взаимодействий между компонентами связки и зерен cBN.

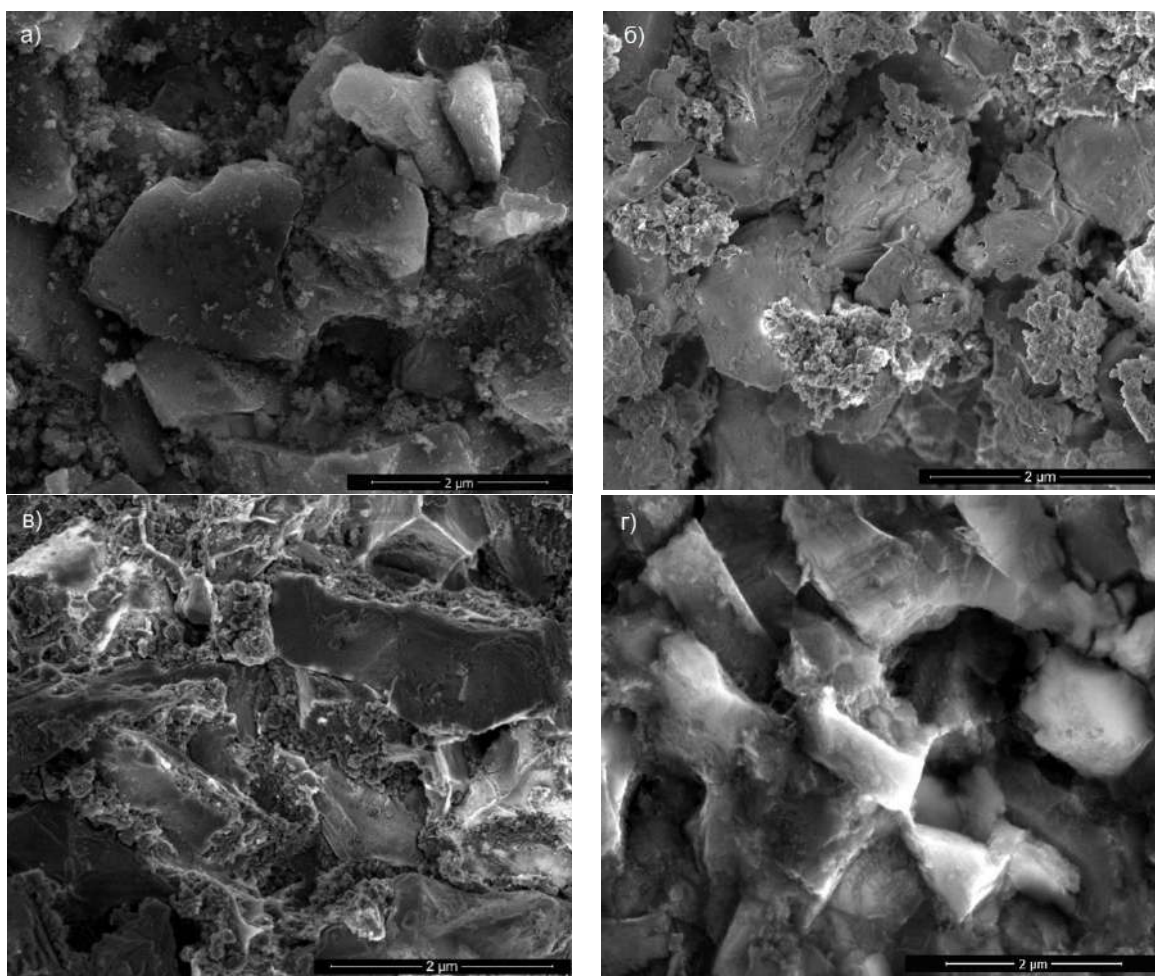


Рис. 4.7 – Микроструктура спеченных композиционных материалов состава ВН-82 при (а) 500 °С, (б) 700 °С, (в) 1050 °С, (г) 1450 °С, увеличение 50000^x

Анализ структуры, элементного состава и получение карт распределения элементов (картирование) с разрешением до 5,0 нм (рис. 4.8) показывает, что образец ВН-82 представлен крупными зернами cBN размером от 0,5 до 2 мкм. Пространство между частицами заполнено зернами, к которым относятся Ti и Al размерами 0,02–0,03 мкм.

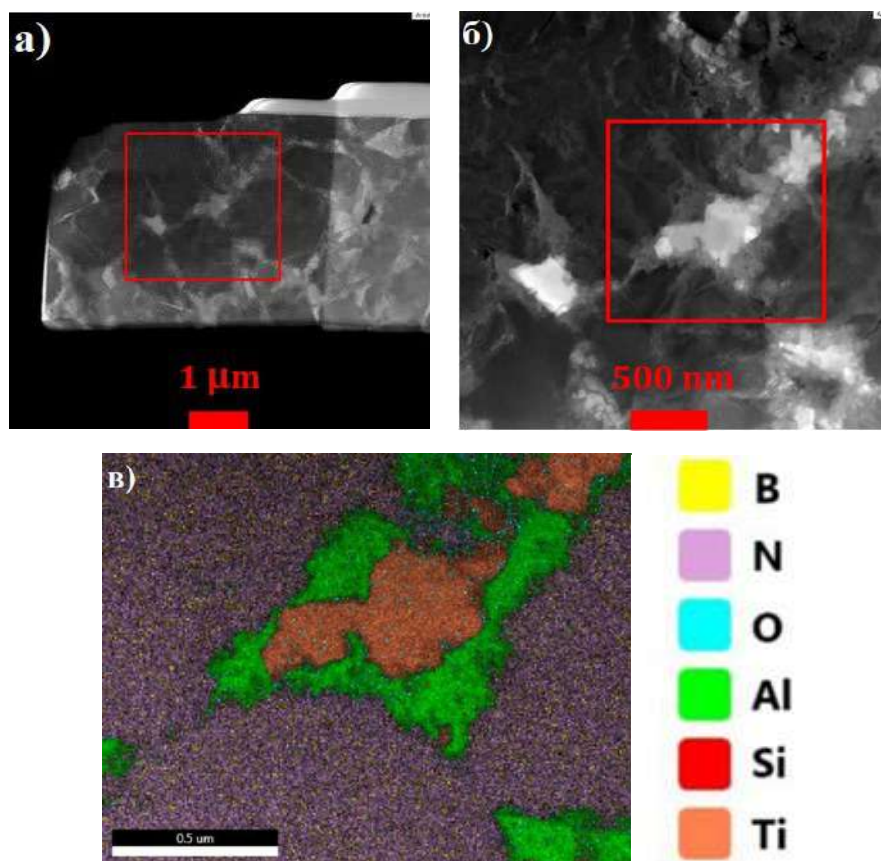


Рис. 4.8 – ПРЭМ-изображения образца, содержащие границы раздела фаз: а) выделено место съемки при большем увеличении; б) обозначена область картирования элементного состава; в) карта распределения химических элементов с цветовой схемой соответствия элементов.

Представлены профили (или двумерные распределения) интенсивности в условных единицах для каждого элемента (B, N, Al, Ti) в пределах области картирования (см. рис. 4.9). Пики интенсивности соответствуют локальным скоплениям элементов и позволяют уточнить границы фаз, выявленные при картировании.

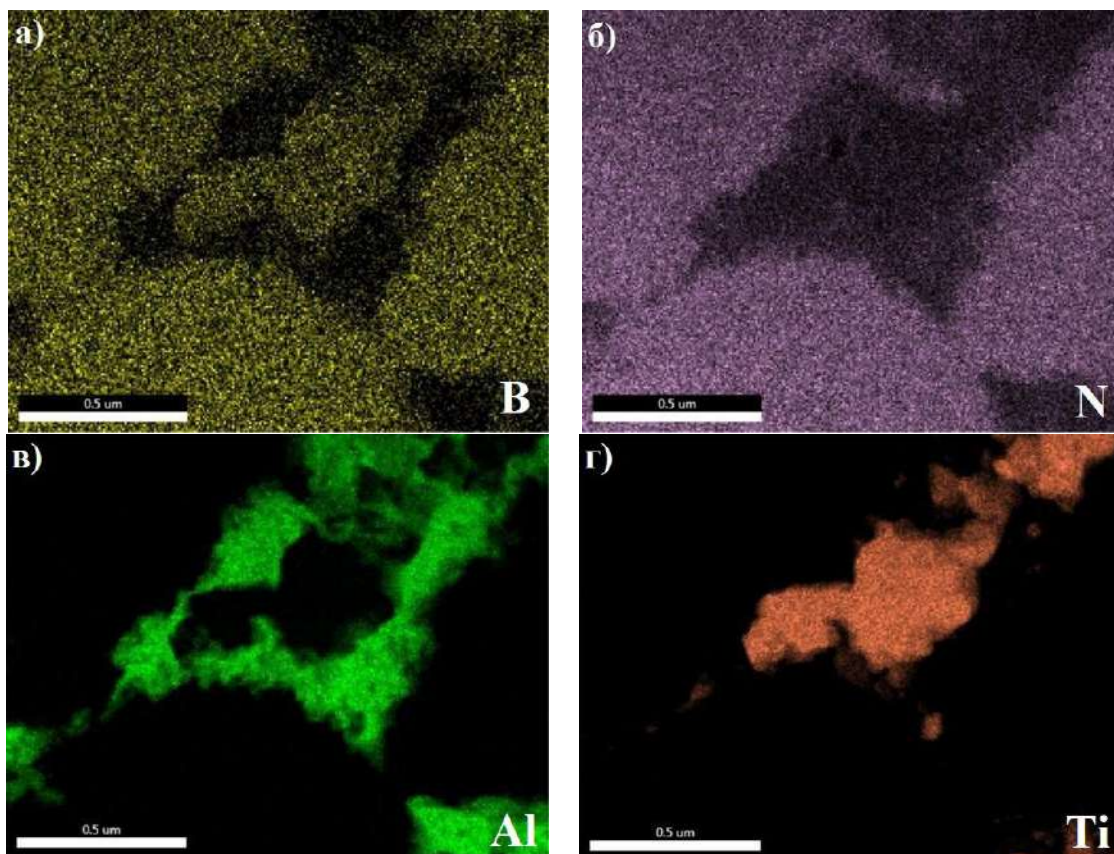


Рис. 4.9 – Распределения интенсивности спектральных линий (условные единицы) отдельных химических элементов в анализируемом участке образца ВН-82 (см. Рисунок 4.6), полученные при картировании его элементного состава.

Таким образом, картирование элементного состава подтвердило наличие стабильных границ между зернами сBN и наноразмерными включениями Ti–Al, что является необходимым условием для обеспечения целостности режущей кромки при динамических нагрузках.

4.5 Выводы

1. На основе анализа влияния состава на микроструктуру и свойства композитов сBN – связующее выбраны и исследованы четыре рецептуры, различающиеся объемной долей сBN (45, 65 и 82 об. %) и природой керамических добавок (TiC, TiN, Ti(C, N)) субмикронного и наноразмерного диапазона.

2. Разработана многоступенчатая технология приготовления шликера из компонентов с существенно различающейся плотностью (от 2,7 до 5,5 г/см³). Сочетание таких технологических операций как: предварительная термовакуумная обработка порошков ($T = 700 - 750$ °C, $P = 10^{-3} - 10^{-4}$ Па), ультразвуковая гомогенизации в органической жидкости с последующей

распылительной сушкой в атмосфере азота обеспечило получение сферических агломератов размером 15 – 25 мкм с узким гранулометрическим составом, высокой насыпной плотностью и минимальной остаточной влажностью.

3. Одной из технологических особенностей производства композитов из PcBN , является спекание при 6-осном квазиизостатическом прессовании. Рабочая температура составляет 1450 °С, приложенное давление – 4,5 ГПа, выдержка – менее 5 минут. Процесс спекания сопровождается началом плавления легкоплавкого металлического компонента алюминия при 660 °С с дальнейшей перегруппировкой тугоплавких компонентов в расплаве. На заключительном этапе спекания происходит химическое взаимодействие компонентов связующей фазы с поверхностью зерен cBN , приводящее к образованию прочных межфазных связей и формированию непрерывного жесткого каркаса композита. Показатели объемной усадки достигают 37 – 38 об. %, что свидетельствует о высокой эффективности спекания при всестороннем сжатии.

4. Методами просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с элементным картированием (пространственное разрешение до 5 нм) установлено, что в композите с высоким содержанием cBN (ВН-82) зерна cBN размером 0,5 – 2 мкм окружены наноразмерными (20 – 30 нм) связующими компонентами на основе титана и алюминия. Анализ профилей интенсивности спектральных линий бора, азота, алюминия и титана выявляет резкие градиенты концентрации на межфазных границах, что свидетельствует о формировании четких, диффузионно – устойчивых границ раздела.

Глава 5 Исследования готовых композиционных материалов с низким и высоким содержанием cBN

5.1 Микроструктура экспериментальных композитов

При постановке работы в качестве объектов исследования были выбраны режущие материалы из одинакового по размеру зерна cBN, различающиеся видом и содержанием добавок.

Композиты с 45 об. % cBN (BL 45) и 82 об. % cBN (BH 82) различаются долей связующей фазы: в первом случае она составляет 55 об. % и включает наноразмерные TiC, TiN, Al, во втором – преобладает фаза cBN. Композит с 65 об. % cBN (BL 65) содержит тугоплавкий связующий компонент – Ti(C, N) в сочетании с TiC, TiN и Al, а его модификация (BL 65M) получена с использованием Ti(C, N), измельченного до субмикронного размера. Сопоставление четырех составов позволило установить закономерности структурообразования и технологические преимущества, определяемые объемным содержанием cBN и типом связки.

На рисунке 5.1 представлены СЭМ изображения материалов при увеличении 5000^x: (а) BL-65; (б) BL-65M; (в) BL-45; (г) BH-82.

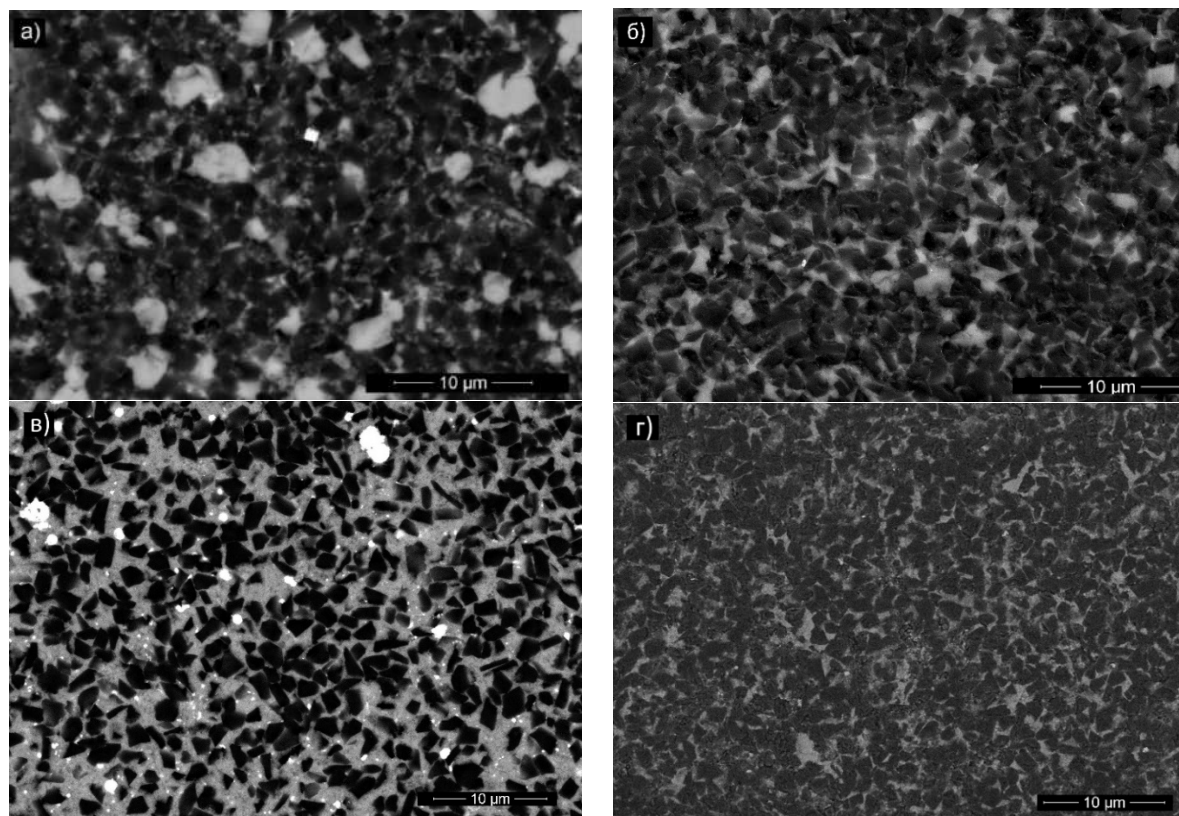


Рис. 5.1 – СЭМ изображения структуры готовых композитов (а) BL-65; (б) BL-65M; (в) BL-45; (г) BH-82. Увеличение 5000^x

Электронно-микроскопические исследования позволили оценить распределение фаз и особенности формируемой структуры. Микроструктура образца BL-65 (рис. 5.1 (а)) демонстрирует светло – серые области около 5 мкм, состоящие из связующих компонентов (Ti(C, N), TiC и Al). В образце BL-65М, модифицированном субмикронным Ti(C, N), наблюдается более тонкодисперсное распределение связующей фазы. Отсутствие выраженных агломератов и чёткие границы раздела фаз указывают на эффективность гомогенизации порошка Ti(C, N). Структура отличается повышенной однородностью по сравнению с BL – 65, а также уменьшением количества микродефектов. Частицы cBN (1 – 3 мкм) образуют каркас, окружённый связующей фазой.

Микроструктура состава BL-45 характеризуется наличием белых агломератов (размером 3 – 5 мкм), что связано с более низким содержанием cBN (45 об. %) и повышенной долей наноразмерных связующих (TiC, TiN, Al). Несмотря на локальную неоднородность, общее распределение фаз остаётся контролируемым. Материал ВН-82, с максимальным содержанием cBN (82 об. %), представляет собой плотно упакованные частицы cBN, соединённые тонкими прослойками связующих. На поверхности композиционного материала можно наблюдать отсутствие крупных агломератов, что объясняется доминированием фазы cBN и эффективным заполнением межзернового пространства нанокompонентами.

5.2 Рентгенофазовый анализ исследуемых составов

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) экспериментальных образцов свидетельствуют о существенных изменениях фазового состава в процессе спекания. Согласно данным РФА (рис. 5.2 (а, б)) элементарный алюминий, как самостоятельная фаза отсутствует, несмотря на значительное количество алюминия в стартовых смесях, что может говорить о практически полном завершении реакций между свободным алюминием и другими матричными компонентами.

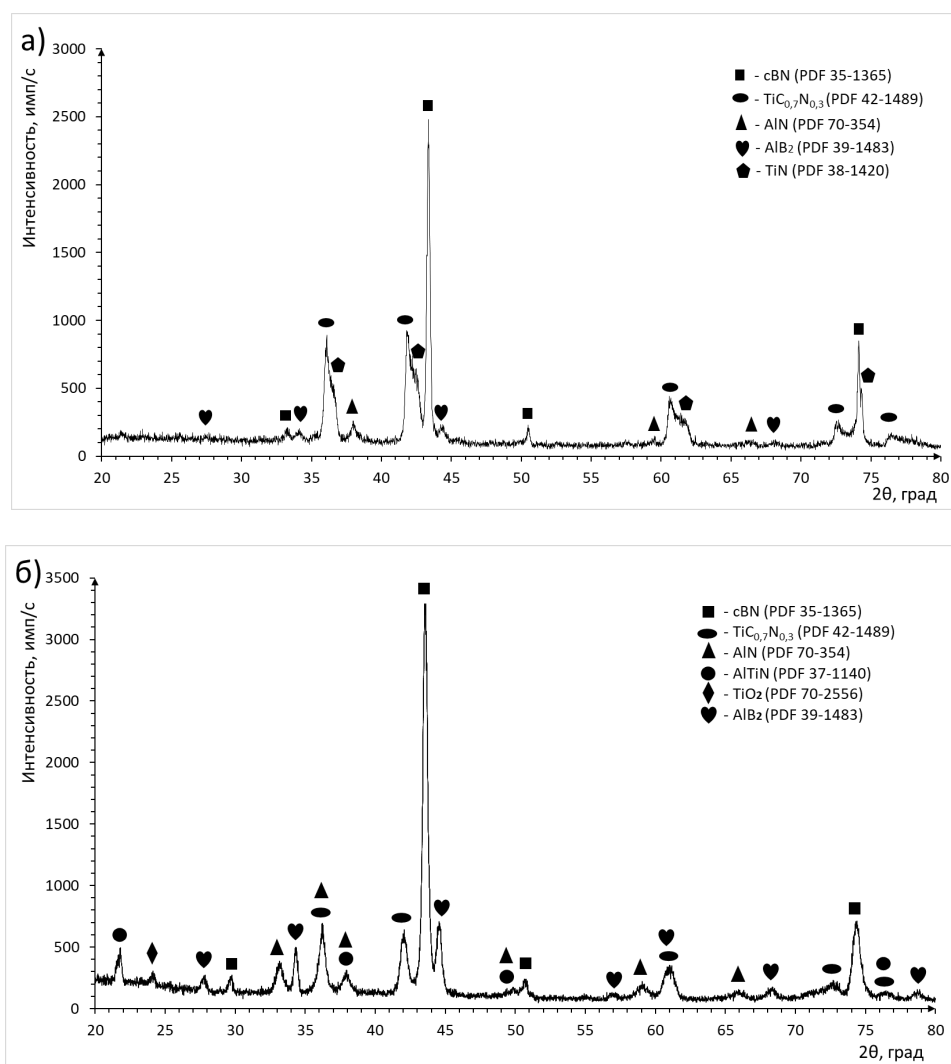


Рис. 5.2 – Дифрактограммы экспериментальных образцов (а) – BL-65М после спекания при 1100 °С, (б) – BL-65М после спекания при 1450 °С

Отсутствие алюминия в свободном состоянии свидетельствует о его активном участии в формировании новых фаз, таких как нитрид алюминия (AlN), борид алюминия (AlB₂), а также тройной фазы титан-алюминий нитрида (AlTiN). Данные полуколичественного фазового анализа, полученные с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2013), приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 Результаты полуколичественного РФА при различных температурах спекания

Материал	T, °С	Полуколичественный фазовый анализ, мас. %						
		cBN	AlB ₂	AlN	TiO ₂	TiN	Ti(C, N)	AlTiN
BL-65M	1100	64,5	11,2	3,8	-	7,1	13,4	-
BL-65M	1450	58,3	14,6	5,7	1,1	-	18,5	1,8

Основными фазами, формирующими структуру материала при температуре спекания 1100 °С, являются: cBN, Ti(C, N), TiN, а также продукты взаимодействия алюминия — AlN и AlB₂. При повышении температуры спекания с 1100 до 1450 °С

наблюдается перераспределение компонентов смеси, уменьшается содержание сBN, растет доля вторичных реакционных фаз, включая Ti(C, N) и AlTiN, что свидетельствует об интенсификации диффузионных процессов.

Дополнительный анализ дифрактограмм составов с низким (BL – 45) и высоким (BH – 82) содержанием сBN, представленных на рисунке 5.3 (а – б) и полуколичественным анализом фаз (таблица 5.2), подтверждает отсутствие свободного алюминия во всех исследованных образцах.

Таблица 5.2 Полуколичественный фазовый состав образцов по данным РФА (рис. 5.2)

Материал	Полуколичественный фазовый анализ, мас. %									
	сBN	AlB ₂	AlN	TiB ₂	TiN	Ti(C, N)	Ti ₃ AlN	Al ₄ C ₃	B ₄ C	TiC
BL-45	51	2,8	5,2	-	10,6	22,5	4,5	-	3,4	-
BH-82	78,6	4,8	1,9	4,4	-	-	-	0,8	2,4	7,1

Это также указывает на завершенность реакций в системе, связанных с этим компонентом. Следует отметить, что значения в таблице 5.1 и 5.2 носят оценочный характер и основан на интерпретации интенсивностей дифракционных пиков.

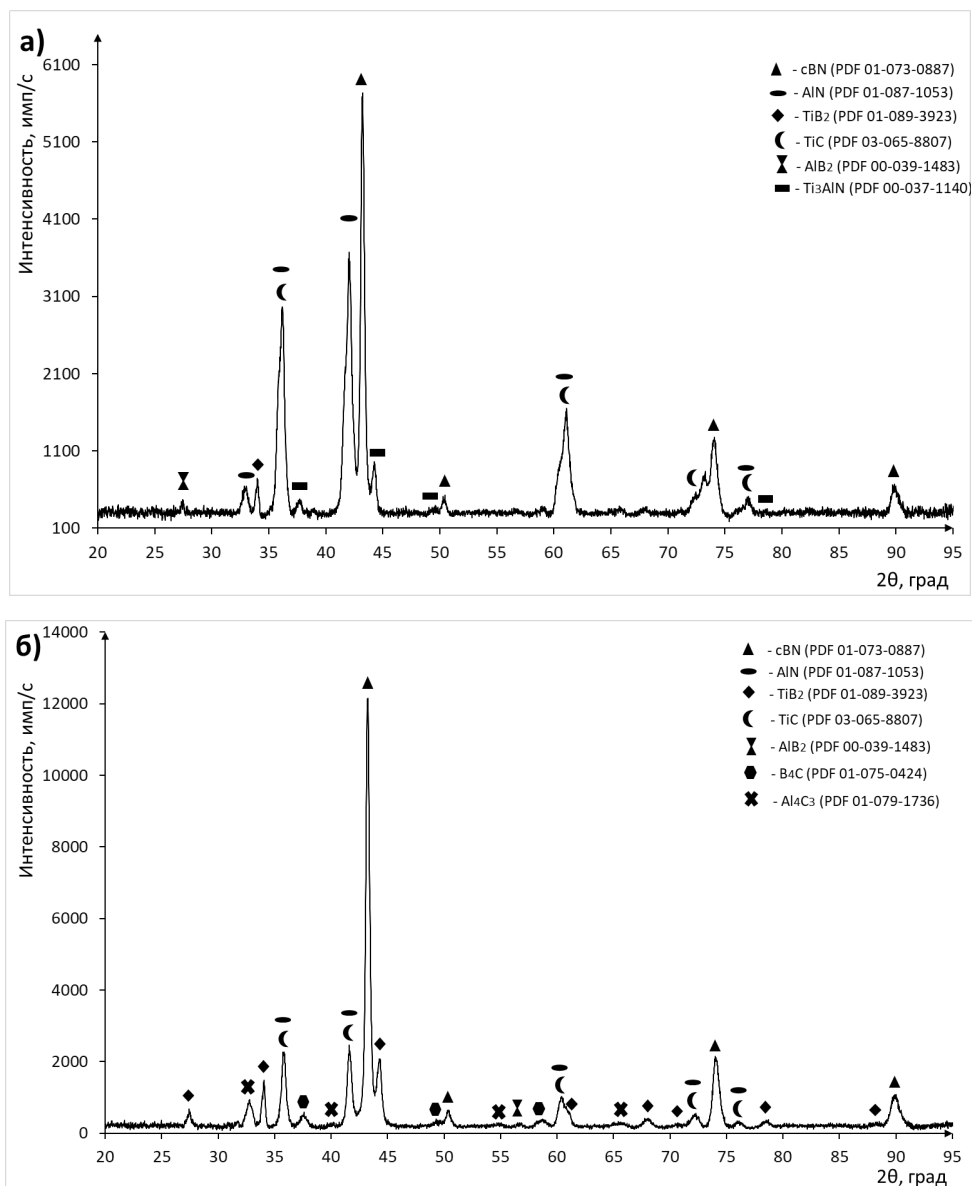


Рис. 5.3 – Дифрактограммы экспериментальных образцов (а) – BL-45, (б) – BH-82

Наличие нитрида алюминия (AlN) свидетельствует о химическом взаимодействии алюминия с азотом в процессе спекания. Кроме того, на дифрактограмме образца BH-82 (рис. 5.2 (б)) зафиксированы пики бориды титана TiB₂, который имеет структуру типа AlB₂ с параметрами решётки $a = 0,30245$ нм и $c = 0,32326$ нм [108].

Также можно наблюдать дифракционные отражения карбида бора (B₄C), карбида алюминия (Al₄C₃) и нитрида титана – алюминия (Ti₃AlN). Это указывает на сложный многокомпонентный фазовый состав, который оказывает влияние на физико – механические свойства исследуемых материалов.

5.3 Элементный анализ поверхности экспериментальных материалов

Чтобы точнее определить химический состав и понять, как распределены элементы в материале, мы провели энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС) для всех четырёх исследуемых составов (BL-45, BL-65, BL-65M и ВН-82). Полученные результаты представлены на рисунках 5.4 – 5.7 и в таблицах 5.3 – 5.6.

Согласно данным ЭДС (рис. 5.4), химический состав поверхности композиционного материала с низким содержанием cBN характеризуется светло-серыми участками связующей матрицы. В некоторых анализируемых точках (Spot 1 – 3) зафиксированы различия в концентрациях основных элементов.

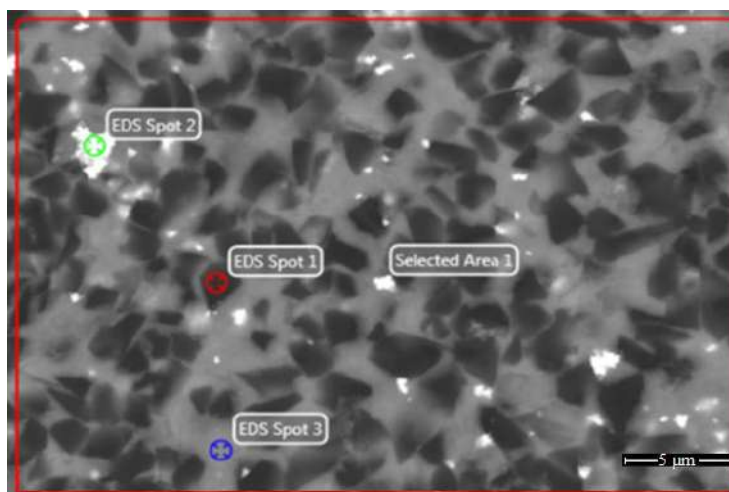


Рис. 5.4 – ЭДС – анализ образца с низким содержанием cBN (BL – 45)

Таблица 5.3 Результаты ЭДС-анализа с положением, отмеченным на рисунке 5.3.

Спектр	EDS Spot 1		EDS Spot 2		EDS Spot 3	
	мас, %	ат, %	мас, %	ат, %	мас, %	ат, %
B	22,53	29,01	26,64	55,77	0,5	1,31
C	14,93	17,30	5,11	9,62	21,93	38,50
N	50,09	49,77	6,97	11,26	6,19	12,41
O	-	-	4,00	5,65	3,71	8,67
Ti	10,33	3,00	14,65	6,92	64,28	37,69
W	0,40	0,03	41,46	9,78	2,83	0,83
Al	1,73	0,89	1,18	0,99	0,56	0,59
Σ	100	100	100	100	100	100

В точке «Spot 1» концентрация бора составляет 29,01 ат. %, азота – 49,77 ат. %, что указывает на наличие фазы cBN. В точке Spot 2 зафиксировано содержание

вольфрама 9,78 ат. %, что говорит о абразивном износе твердосплавных мелющих тел.

Результаты ЭДС-анализа (рис. 5.5) композита со средним содержанием cBN фиксирует распределение элементов с меньшей вариативностью по сравнению с предыдущим образцом (BL-45).

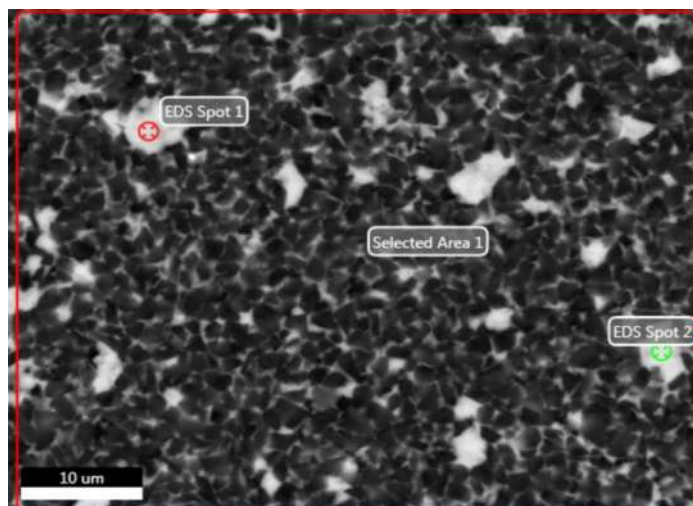


Рис. 5.5 – ЭДС – анализ образца со средним содержанием cBN (BL – 65)

Таблица 5.4 Результаты ЭДС-анализа с положением, отмеченным на рисунке 5.3.

Спектр	EDS Spot 1		EDS Spot 2		Selected Area 1	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
B			-	-	32,01	44,25
C	8,93	21,75	8,54	20,50	5,34	6,65
N	15,33	32,01	16,82	34,60	35,83	38,23
O			-	-	1,95	1,82
Al			-	-	5,32	2,95
Ti	75,74	46,24	74,64	44,90	19,55	6,10
Σ	100	100	100	100	100	100

В точках Spot 1 и Spot 2 концентрация титана составляет около 45 ат. %, что указывает на преобладание титаносодержащих связующих. Анализ области (Selected Area 1) показывает содержание бора 44,25 ат. % и азота 38,23 ат. %, что соответствует фазе cBN. Присутствие алюминия (2,95 ат. %) и кислорода (1,82 ат. %) в данной области связано с формированием вторичных фаз (нитриды, оксиды). Увеличение доли cBN в образце BL-65 по сравнению с BL-45 сопровождается более равномерным распределением фаз в условиях б-осного квазиизостатического прессования.

Для модифицированного композита со средним содержанием сBN (BL-65M) на рисунке 5.6 зафиксировано более равномерное распределение компонентов по сравнению с BL-65.

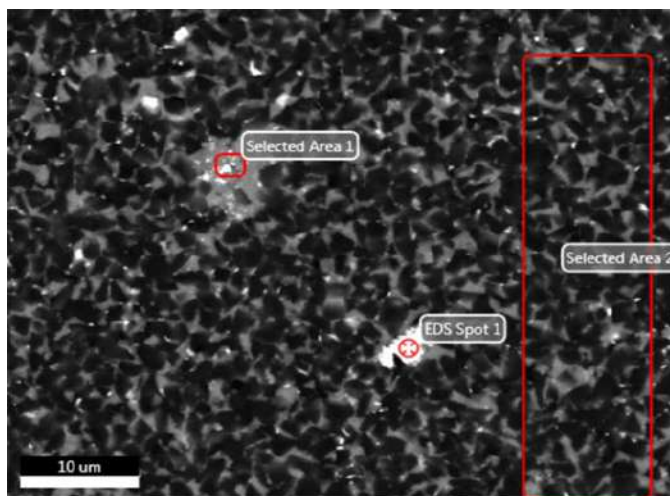


Рис. 5.6 – ЭДС анализ образца со высоким содержанием сBN (BL – 65M)

Таблица 5.5 Результаты ЭДС-анализа с положением, отмеченным на рисунке 5.5.

Спектр	EDS Spot 1		Selected Area 1		Selected Area 2	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
B	-	-	6,94	17,65	29,37	41,52
C	5,21	43,88	9,95	22,80	9,60	12,21
N	-	-	13,06	25,66	31,68	34,56
O	-	-	-	-	2,81	2,69
Al	0,44	1,66	0,18	0,19	5,31	3,01
Ti	1,64	3,47	54,72	31,43	18,01	5,75
W	92,70	50,99	15,14	2,27	3,21	0,27
Σ	100	100	100	100	100	100

Присутствие титана (3,47 и 31,43 ат. %) и алюминия (1,66 и 3,01 ат. %) связано с формированием карбонитридных и нитридных фаз.

ЭДС-анализ образца с высоким содержанием сBN (BH-82) (рис. 5.7) фиксирует, что в выделенной области (Selected Area 1) содержание бора составляет 42,99 ат. %, азота – 43,80 ат. %, что является максимальным среди всех исследованных образцов.

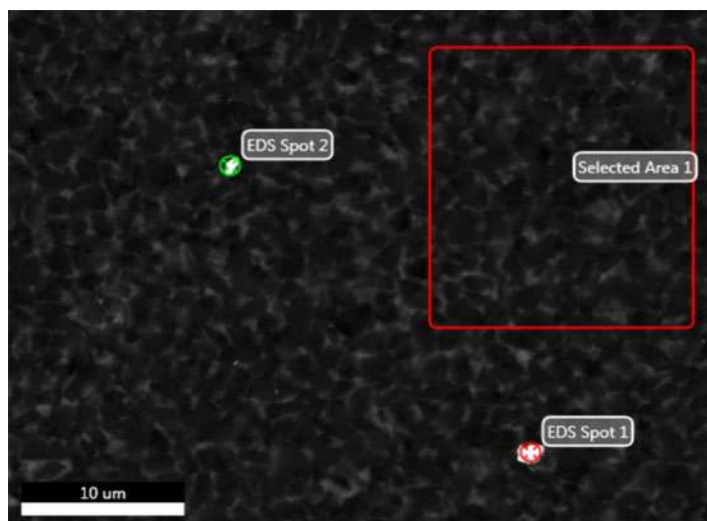


Рис. 5.7 – ЭДС анализ образца с высоким содержанием cBN (BH – 82)

Таблица 5.6 Результаты ЭДС-анализа с положением, отмеченным на рисунке 5.6.

Спектр	EDS Spot 1		EDS Spot 2		Selected Area 1	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
B	8,68	32,95	15,94	37,12	33,08	42,99
C	5,71	19,53	5,66	11,86	3,96	4,64
N	7,31	21,41	18,23	32,77	43,67	43,80
O	-	-	1,07	1,69	-	-
Al	5,7	8,67	9,36	8,73	12,85	6,69
Ti	1,95	1,67	2,61	1,37	6,44	1,88
W	70,65	15,77	47,13	6,46	-	-
Σ	100	100	100	100	100	100

В точках локального анализа (Spot 1, Spot 2) наблюдается вольфрам (6,46 и 15,77 ат. %). Также наблюдается алюминий (6,69 – 8,73 ат. %) и титана (1,37 – 1,88 ат. %), участвующих в формировании образований новых фаз.

Если сравнить результаты по всем четырем образцам, вырисовывается несколько четких закономерностей.

Во-первых, данные энергодисперсионного анализа хорошо согласуются с тем, что ранее показал рентгенофазовый анализ (подраздел 5.1). Свободный алюминий в материалах отсутствует, фиксируется в концентрациях не выше 8,73 ат. % и, судя по всему, полностью расходуется с образованием новых соединений.

Во-вторых, чем больше в составе кубической модификации нитрида бора, тем выше атомная доля бора и азота именно в тех участках, которые идентифицируются как фаза cBN.

В-третьих, металлокерамическая связка распределяется отнюдь не идеально равномерно – она формирует локальные скопления, и особенно заметно это на образцах с низким и средним содержанием сBN (BL-45 и BL-65).

В целом энергодисперсионный анализ подтвердил, что химический состав исследуемых материалов, является типичным для сверхтвердых композитов с гетерогенной структурой. По мере увеличения доли сBN микроструктура становится более однородной, фазы распределяются равномернее.

5.4 Определение свойств исследуемых составов

В таблице 5.7 представлены измеренные значения плотности, пористости, объемной усадки, твердости и трещиностойкости для материалов исследуемых составов.

Таблица 5.7 Свойства спеченных материалов на основе сBN

	Плотность (ρ , г/см ³)	Пористость (P_o , %)	Объемная усадка, %	Твердость, ГПа	K_{IC} , МПа $\times$ м ^{0,5}
BL-45	4,14	0,4	32,9	37	5,1
BL-65	3,78	0,9	35,1	43	6,5
BL-65M	3,88	0,8	37,4	47	5,9
ВН-82	3,52	0,9	37,8	60	7,2

Анализ данных таблицы 5.7 показывает, что исследованные составы имеют высокие показатели плотности (от 3,52 до 4,14 г/см³) и низкую остаточную пористость (от 0,4 до 0,9 %), что является следствием эффективности выбранного режима спекания. Максимальная плотность среди исследуемых составов наблюдается для материала с низким содержанием сBN (BL – 45) (4,14 г/см³). Однако, данный композиционный материал характеризуется минимальной твёрдостью (37 ГПа) и трещиностойкостью (5,1 МПа $\times$ м^{0,5}). С увеличением содержания сBN (составы BL – 65, BL – 65M и ВН – 82) плотность снижается от 3,88 до 3,52 г/см³, что объясняется меньшей плотностью фазы сBN по сравнению с высокоплотными связующими компонентами.

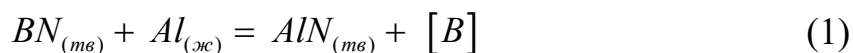
Высокие физико – механические свойства достигнуты для состава ВН-82. Его твердость составляет 60 ГПа, а трещиностойкость (K_{IC}) достигает 7,2 МПа $\times$ м^{0,5}. При этом пористость остаётся на низком уровне (0,9 %), а объёмная усадка

составляет 37,8 %. Показатели состава BL-65M (47 ГПа, 5,9 МПа×м^{0,5}) демонстрируют хорошее сочетание твёрдости и трещиностойкости.

Значение объемной усадки зависит от состава исходной шихты. В случае материала с более высоким содержанием сBN и двумя связующими компонентами, объемная усадка составляет 37,8 %, что выше на 5 % по сравнению с композитом с меньшим объемным содержанием сBN и более сложным керамическим связующим. Это можно объяснить, различиями в относительной плотности полуфабриката, связанной с прессуемостью гранулированных порошков, содержащих большее или меньшее количество сBN. Процесс синтеза материала, сопровождается фазовыми превращениями и химическими реакциями, которые придают максимально плотную структуру и минимальную открытую пористость (около 1 %) в условиях приложенных внешних жестких условий.

5.5 Объемные эффекты и химические реакции при спекании PсBN

При повышенных температурах сBN способен реагировать с алюминием с образованием нитрида алюминия [109] по реакции 1:



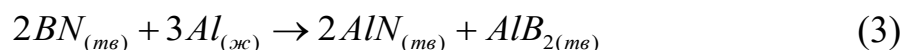
Свободные атомы В диффундируют в расплав Al и реагирует с образованием AlB₂ по реакции 2:



При этом бор имеет ограниченную растворимость в твердом алюминии. Избыток бора, превышающий пределы растворимости, реагирует с алюминием с образованием соединений AlB₂ и AlB₁₂.

AlB₁₂ является высокотемпературной фазой, тогда как AlB₂ стабилен при комнатной температуре при содержании бора менее 44,5 мас. %, согласно фазовой диаграмме Al–В [110, 111]. При 975 °С протекает перитектическая реакция $L + AlB_{12} \rightarrow AlB_2$. Имеются разногласия относительно перитектической температуры, которая разными исследователями приводится в разных цифрах от 956 °С до 1350 °С [110 – 112]. При охлаждении AlB₁₂ реагирует с жидким алюминием с образованием AlB₂.

На основе термодинамического расчета при атмосферном давлении изменение свободной энергии реакции 1 при 1700 К (1427 °С) составляет -116,1 кДж/моль. Для реакции 2 при 1700 К (1427 °С), свободная энергия Гиббса составляет -150 кДж/моль. Таким образом, могла протекать прямая реакция между cBN и Al с образованием продуктов AlN и AlB₂. Общая реакция между cBN и Al, представлена ниже:



AlN и AlB₂ занимает некоторую часть пространства между зерна cBN. Мольный объем конечных продуктов AlB₂ и AlN меньше, чем сумма мольных объемов исходных компонентов, а изменение объема составляет 8 %:

$$\Delta V / V = V(AlB_2) + 2V(AlN) / 3V(Al) + 2V(BN) = 15,36 + (2 \times 12,58) / (2 \times 7,02) + (3 \times 9,99) = 0,92 \quad (4)$$

Изменение молекулярного объема небольшое. Образующиеся нитрид и борид алюминия занимают немного меньший объем по сравнению с исходными реагентами, что указывает на необходимость приложения внешнего давления при получении материалов.

Нитрид и карбид титана обладают достаточно широкими интервалами гомогенности [113], поэтому количество этих компонентов будет неизменно, но в небольших количествах возможно образование новых фаз и интерметаллидов, такие как титан-алюминий (реакция 5, 6) [114 – 116].



5.6 Исследование твердости и трещиностойкости экспериментальных материалов

Измерения микротвердости материала на алмазном инденторе Виккерса (H_v, ГПа) проводили в соответствии со стандартом ASTM E384. Время выдержки составляет — 15 с, приложенные нагрузки от 0,5 до 5 кгс (с шагом 0,5 кгс) (рис. 5.8).

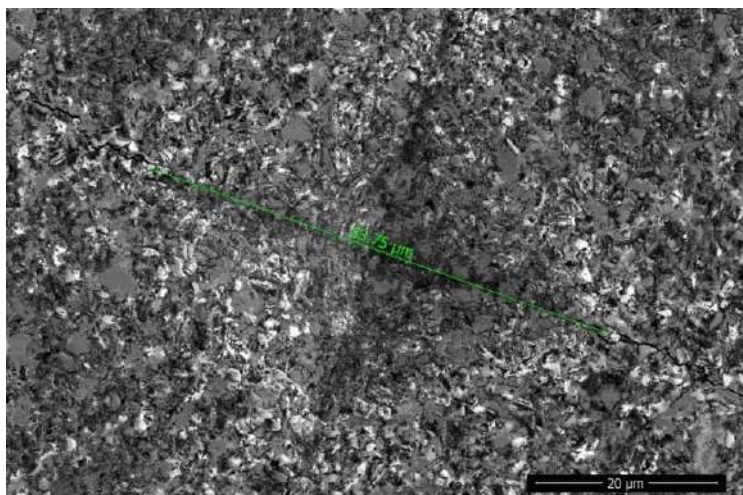


Рис 5.8 – СЭМ-изображение отпечатка в материале состава BL-45. Нагрузка 5 кгс. Увеличение 2500х

Вязкость разрушения рассчитывали по уравнению Ниихара [117]. Образцы для испытаний диаметром 25 мм и толщиной 3,15 мм регистрировали на оптическом микроскопе при увеличении 50^x (рис. 5.9).

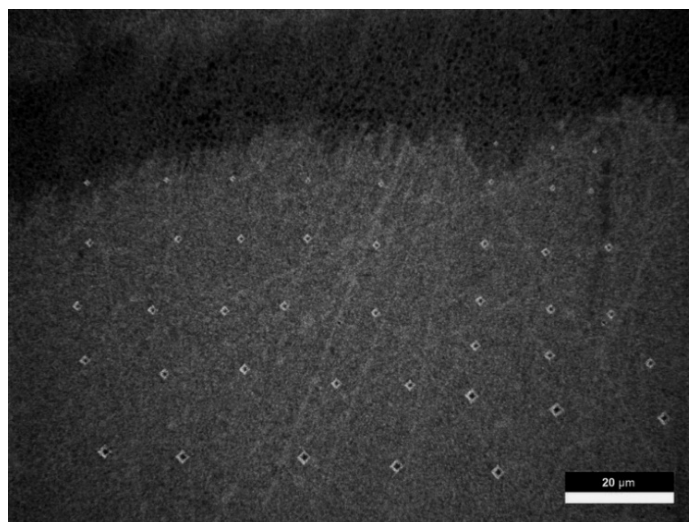


Рис 5.9 – Оптическое изображение области индентирования пирамидой Виккерса состава BL-45 при нагрузках 0,5; 1; 2; 2,5; 3; 5 кгс

Полученные результаты выявили масштабный эффект при вдавливании (ISE), когда с ростом подаваемой нагрузки – твердость уменьшается, зависимость выходит на плато [121]. Кривая зависимости твердости от нагрузки показана на рисунке 5.8. В случае с комозитом с низким содержанием cBN (BL-45) твердость уменьшается с 62 ГПа (при нагрузке 2 кгс) и 47 ГПа (при нагрузке 2,5 кгс) до 45 ГПа (при нагрузке 5 кгс).

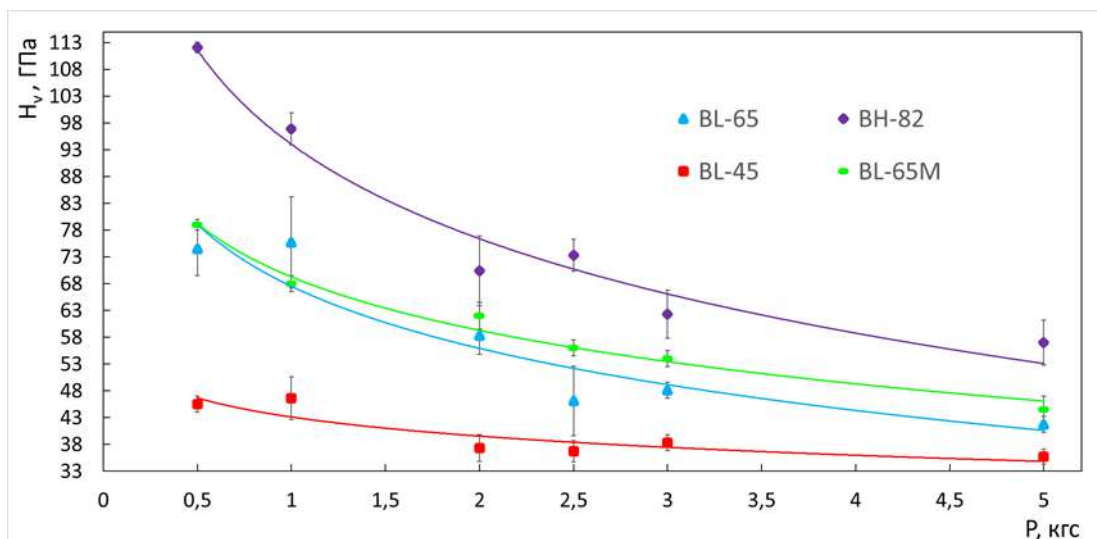


Рис. 5.10 – Зависимость твердости по Виккерсу от приложенной нагрузки на индентор для материалов группы BL-45, BL-65, BL-65M и BH-82

Рисунок 5.10 описывает существенные различия в микроструктуре и механических свойствах композитов cBN групп BL и BH, с учетом приложенной нагрузки при вдавливании. Эти различия важны для выбора материала под конкретные задачи. Материалы групп BL, с более высоким содержанием связующих компонентов, испытывают большую микротрещиноватость в углах отпечатка, что способствует наблюдаемому снижению твердости при более высоких нагрузках (рис. 5.10).

В случае с материалом группы BH, благодаря более высокой концентрации зерен cBN, сохраняется постоянная твердость. Тип и объемная доля связующих компонентов критически влияют на вязкость разрушения и твердость композитов cBN. Поэтому анализ этих параметров необходим для оптимизации изделий под конкретные применения в технологии производства режущего инструмента. Понимание механических процессов, происходящих в композитах на основе cBN, позволяет создать режущие изделие для различных условий обработки, обеспечив при этом оптимальное соотношение показателей твердости и трещиностойкости для долговечной работы инструмента.

Рассчитанные значения трещиностойкости (по уравнению Ниихара [117]), почти не зависят от приложенной нагрузки на индентор и составляют 6,45 – 8,48 МПа $\times$ м^{0,5} для материала BH-82 и 4,88 – 6,52 МПа $\times$ м^{0,5} для материала BL-45.

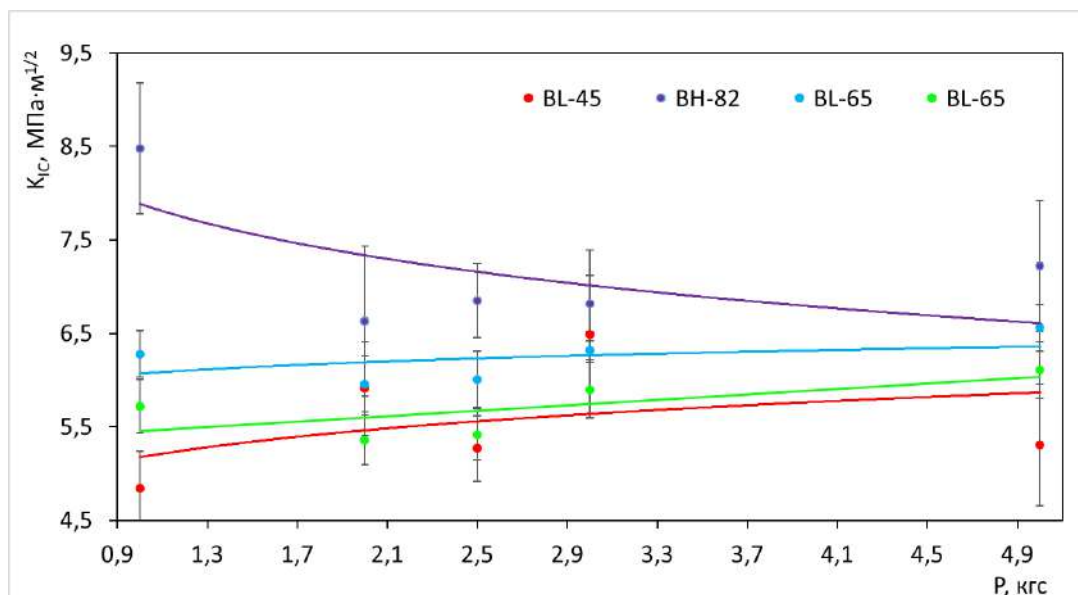


Рис 5.11 – Зависимость показателей трещиностойкости от приложенной нагрузки на индентор для материалов группы BL-45, BL-65, BL-65M и BH-82

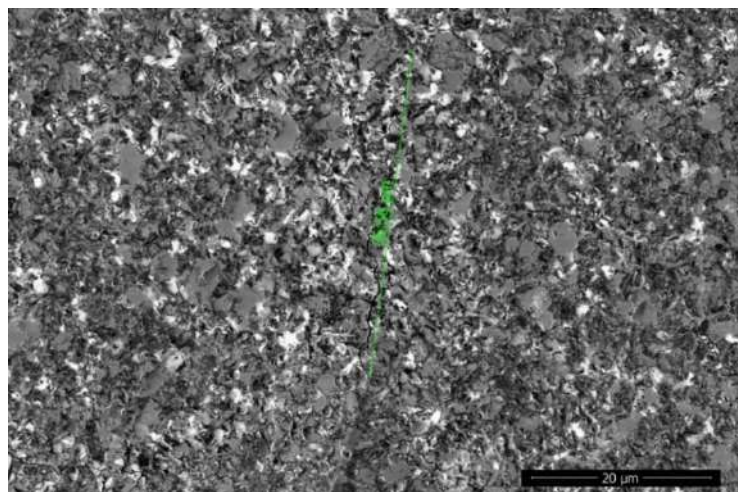


Рис. 5.12 – СЭМ изображение трещины в материале группы BL-45. Нагрузка 5 кгс. Увеличение 2500^x

В заключение следует отметить, что трещиностойкость композитов сBN, определяемая с помощью уравнения Ниихары, остается относительно постоянной в диапазоне испытываемых нагрузок для обоих материалов. Тем не менее, механизмы разрушения значительно различаются между двумя группами из-за различий в составе.

Материалы BL с более низким содержанием сBN (45 об. %) и более высоким содержанием связующих компонентов демонстрируют явно видимые микротрещины в углах отпечатка, что способствует их невысоким показателям вязкости разрушения. Напротив, материалы группы ВН с более высокой

концентрацией cBN (82 об. %) и меньшим количеством добавок демонстрируют более прочную структуру с ограниченной структурной трещиноватостью, что приводит к высоким показателям вязкости разрушения.

Во многих исследованиях сообщается о том, что твердость того или иного керамического материала зависит от приложенной нагрузки, значения твердости при малых нагрузках больше, чем при высоких. Обширные исследования за последнее десятилетие были направлены на объяснение явления, известного как ISE [122]. Наиболее распространенные исследования связывают этот эффект с экспериментальными ошибками, возникающими из-за ограничений разрешающей способности объектива и чувствительности тензодатчиков [123, 124]. Бюкле [123] предположил, что ISE напрямую связан с внутренними структурными факторами испытываемых материалов, включая упругое восстановление и деформационное упрочнение при вдавливании [125]. Было замечено, что дислокации и двойникование в кристаллической структуре материала может привести к образованию ISE в глиноземной керамике с различными размерами зерен. Кроме того, в качестве других объяснений для ISE были предложены образование трещин и отношение малого размера зерна к величине отпечатка [126].

Предложено несколько уравнений для описания изменения размера отпечатка при индентировании в зависимости от приложенной нагрузки, в том числе закон Мейера [127], который выражает связь между нагрузкой и размером отпечатка по уравнению (9):

$$P = A \times d^n, \quad (9)$$

где показатель «n» (индекс Мейера) — это мера ISE, а «A» — константа. Параметры «n» и «A» могут быть получены непосредственно из аппроксимации кривой экспериментальных данных. При $n < 2$ наблюдается поведение ISE, а при $n = 2$ твердость не зависит от приложенной нагрузки.

С другой стороны, поведение ISE можно описать моделью пропорционального сопротивления образца (PSR) [128], где предполагается, что сопротивление остаточной деформации линейно возрастает с увеличением размера отпечатка и прямо пропорционально PSR. Описываемое коэффициентами «a₁» и «a₂»,

отношение «P/d» к «d» можно легко оценить с помощью линейной регрессии. Применимость модели PSR для описания наблюдаемой ISE в более широком диапазоне приложенных нагрузок может быть проверена путем проверки линейности между «P/d» и «d»:

$$\frac{P}{d} = a_1 + a_2 \times d, \quad (10)$$

где "a₁" и "a₂" нужно вычислять на основе графиков зависимости "P/d" от "d".

Согласно модели PSR [128], в уравнении (10) коэффициент «a₁» отражает упругое сопротивление вдавливанию приповерхностных слоев материала, а «a₂» – соответствует истинной твердости, не зависящей от нагрузки (определяемую параметрами кристаллической решетки). Значения коэффициентов можно учитывать при подборе параметров оптимизации режущих свойств материала.

В заключение следует отметить, что влияние нагрузки на полученную твердость керамических материалов, включая ISE, является явлением, обусловленным как экспериментальными факторами, так и свойствами материала. ISE характеризуется уменьшением показателя твердости с увеличением нагрузки, а также эффективно описывается с помощью следующих моделей: закон Мейера и модель пропорционального сопротивления образца (PSR). Индекс Мейера (n) обеспечивает количественную меру ISE, где отклонения от n = 2 указывают на пропорциональную зависимость от нагрузки, в то время как модель PSR предлагает альтернативный метод количественной оценки истинной твердости с помощью коэффициента «a₂». Эти модели подчеркивают взаимосвязь между упругими и пластическими свойствами, дислокационным поведением, размером зерна и образованием трещин.

5.7 Исследование закона Мейера для экспериментальных материалов

В таблице 5.8. представлены параметры закона Мейера, определенные с помощью регрессионного анализа результатов для материалов BL и ВН, показанных на рисунке 5.13.

Таблица 5.8 Результаты регрессионного анализа по закону Мейера

Образец	Твердость по Виккерсу		
	n	A	R ²
BL	1,668	3,918	0,999
BH	1,524	3,814	0,997

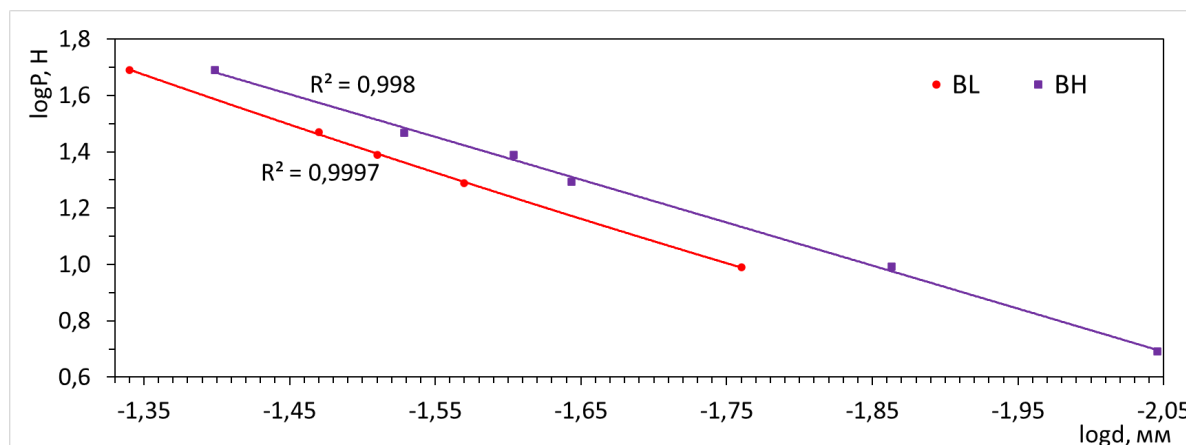


Рис. 5.13 – Построение логарифмической зависимости между приложенной нагрузкой (P) и длины диагонали отпечатка (d) материалов BL и BH по закону Мейера для определения показателей «n» и «A»

Наиболее значимая ISE наблюдалась в материале BL ($n = 1,668$), в то время как в материале BH показатель n составил 1,524, что согласно мнению авторов [129] указывает на разницу в упругих свойствах приповерхностных слоев материала по сравнению со свойствами внутренней структуры. Авторы [130] исследовали влияние нагрузки на твердость горячепрессованной керамики Si_3N_4 различной плотности. Они обнаружили, что для материалов с высокой плотностью/твердостью трещины образуются в углах отпечатка, начиная с самой низкой нагрузки, т.е. 1 Н. Рассчитанные нами значения «n» хорошо согласуются с результатами авторов [129].

5.8 Расчет истинной твердости исследуемых материалов по модели PSR

На рисунке 5.14 представлены кривые «P/d – d» для испытуемых материалов. Наиболее подходящие значения параметров приведены в таблице 5.9. Истинная твердость (H_{V0} , ГПа) рассчитывалась для каждого материала.

Таблица 5.9 Результаты наилучшего соответствия параметров модели PSR

Образец	Твердость по Виккерсу		
	a1	a2	H _{v0} , ГПа
BL	340,103	15483,082	28,7
ВН	394,435	21187,664	39,3

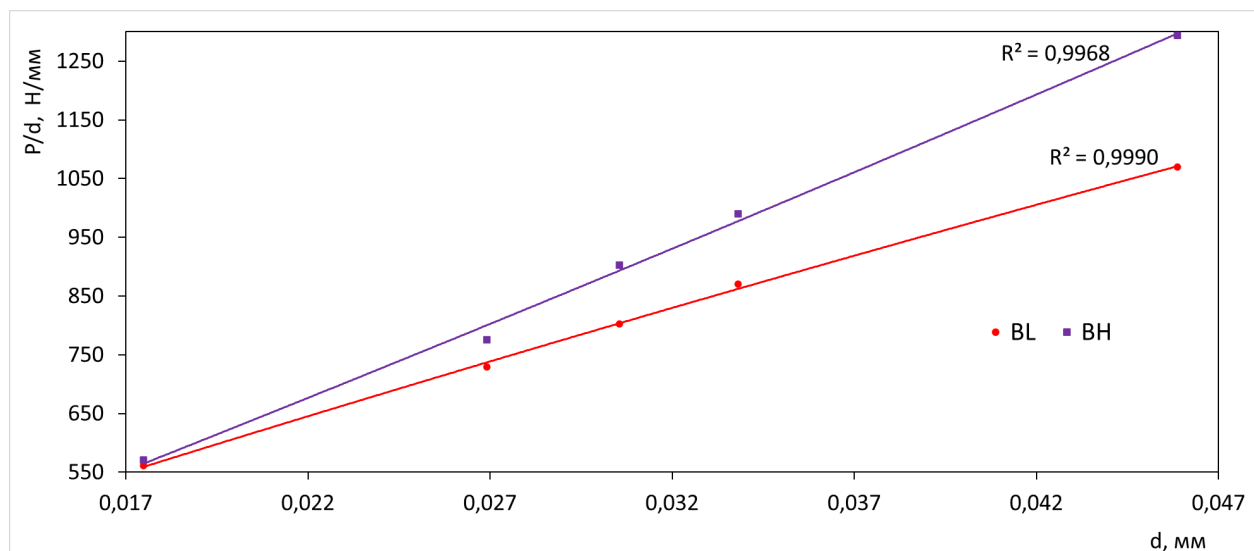


Рис 5.14 – Зависимость отношения приложенной нагрузки к длине диагонали отпечатка (P/d) от длины диагонали отпечатка (d) по модели PSR для BL- и ВН-материалов

Истинные значения твердости для материалов BL и ВН составляют: 28,7 ГПа для материала BL и 39,3 ГПа для материала ВН. Эти показатели хорошо согласуются с расчетами твердости по Виккерсу для исследуемых материалов. Метод Мейера и модель PSR могут быть использованы для расчета истинной твердости композиционных материалов для различных областей применения.

5.9 Результаты механических испытаний исследуемых составов

В современной металлообработке режущие изделия в большинстве случаев представлены сменными многогранными пластинами (СМП) диаметром 10 – 20 мм и толщиной порядка 5 мм. Пластины механически закрепляются в инструментальной державке, что позволяет при износе одной режущей кромки переустановить пластину и ввести в работу новую кромку (рис. 5.15).

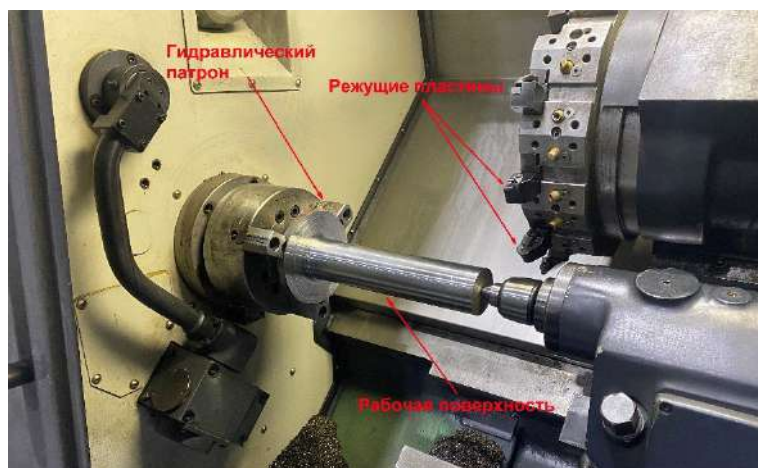


Рис. 5.15 – Стальной пруток, установленный на токарный станок с ЧПУ.

В процессе резания обрабатываемый материал удаляется в виде стружки (рис. 5.16). Согласно принятой терминологии, скорость резания определяет скорость перемещения обрабатываемого материала относительно режущей кромки и пропорциональна длине стружки, образующейся в единицу времени. Подача представляет собой расстояние, на которое режущая пластина смещается вдоль заготовки за один оборот, и коррелирует относительно толщины стружки. Глубина резания характеризует ширину срезаемого слоя обрабатываемого материала.

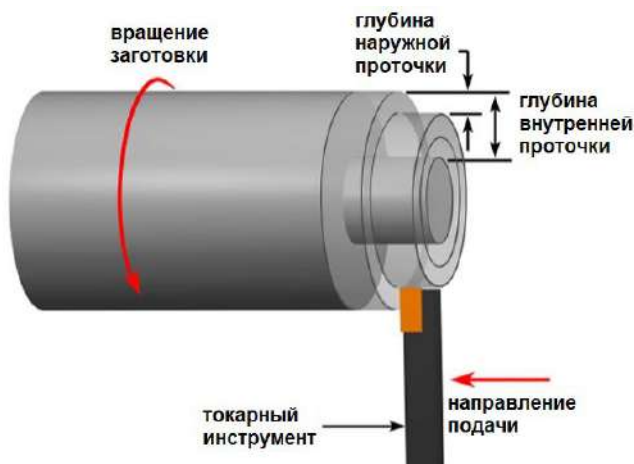


Рис. 5.16 – Определение скорости, подачи и глубины резания при металлообработке

Современные станки и инструментальные материалы обеспечивают достижение скоростей резания до 1000 м/мин при подачах до 1 мм/об. Глубина резания варьируется в диапазоне от 0,1 мм (чистовая обработка) до нескольких миллиметров (черновая обработка) [131].

Повышение эффективности механической обработки достигается, прежде всего, за счет увеличения скорости съема материала при высокоскоростном или

высокопроизводительном резании, сокращения времени простоев и количества замен инструмента. Данная тенденция обуславливает не только устойчивый рост потребления режущих изделий из поликристаллического кубического нитрида бора (PcBN) и повышение требований к износостойкости инструмента, но и стимулирует непрерывное совершенствование твердосплавных и керамических инструментальных материалов.

Величину износа по задней поверхности измеряли согласно схеме, приведенной на рис. 5.17, с одновременным контролем состояния режущей кромки.

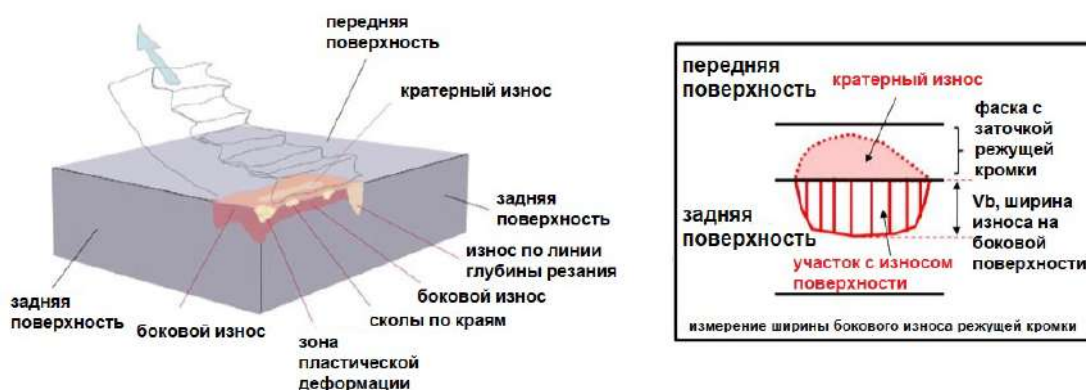


Рис. 5.17 – Схематическое изображение износа режущей кромки инструмента

Завершающей стадией оценки свойств готовых режущих изделий, изготовленных из композитов экспериментальных составов, является количественная фиксация износа по задней поверхности режущей кромки, выполняемая методом оптической микроскопии. Данный параметр служит объективным критерием стойкости материала и позволяет сопоставить эксплуатационную эффективность исследуемых составов в условиях чистового и ударного точения закаленных сталей и чугунов.

Из спеченных бланков эрозионно вырезали и шлифовали по плоскости режущие пластины $d = 6$ мм и $h = 3,1$ мм (тип RNMN0603) под стандартную «державку» (тип CRSNL2525M06) для монокристаллических керамических пластин с прижимом сверху для последующих тестовых испытаний (рис. 5.18).



Рис. 5.18 – Режущее изделие на основе cBN, изготовленное для «тестовых» испытаний исследуемых составов

Экспериментальные исследования процесса резания проводили на токарном станке с числовым программным управлением (ЧПУ). В соответствии с рекомендациями по испытаниям режущих материалов на основе PcBN при обработке закаленного стального круга (твердость 49–51 HRC, шероховатость $R_z = 3,4\text{--}3,7$ мкм, $d = 105$ мм) марки ШХ-15 были выбраны следующие режимы: при точении с ударом (У) скорость резания составляла 120 м/мин, подача — 0,26 мм/об; при чистовом точении (Ч) — 200 м/мин и 0,1 мм/об соответственно. Обработку производили без применения смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ). Полный перечень использованных режимов резания представлен в таблице 5.10.

Таблица 5.10 Результаты продольного чистового точения (Ч) и чистового точения с ударом (У) режущими изделиями состава BL-45, BL-65, BL-65M и BH-82.

Тестовое режущее изделие	Обрабатываемый материал		Твердость, HRC	Режим резания			Износ, мкм
				V, м/мин	S, мм/об	t, мин	
BL-45	Ч	сталь (ШХ-15)	49-51	200	0,1	3	41
	У	сталь (ШХ-15)	49-51	120	0,26	1,5	107
BL-65M	Ч	сталь (ШХ-15)	49-51	200	0,1	3	61
	У	сталь (ШХ-15)	49-51	120	0,26	1,5	87
BL-65	Ч	сталь (ШХ-15)	49-51	200	0,1	3	77
	У	сталь (ШХ-15)	49-51	120	0,26	1,5	199
BH-82	Ч	сталь (ШХ-15)	49-51	180	0,3	1,5	66
	У	чугун (ЧХ28)	46-49	120	0,35	3,0	167

Проведенные испытания на продольное чистовое точение (Ч) и чистовое точение с ударом (У) исследуемых материалов, позволили оценить

эксплуатационные характеристики готовых режущих пластин на основе cBN. Результаты демонстрируют зависимость износостойкости от содержания cBN, типа связки и режимов обработки.

Режущая пластина на основе cBN (45 об.% cBN, BL-45) показал умеренный износ при чистовом точении (41 мкм) и высокий износ при точении на удар (107 мкм) (рис. 5.19). Образец состава ВН-82 (82 об.% cBN) продемонстрировал высокую износостойкость в условиях чистовой обработки (61 мкм) и ограниченную стойкость к ударным нагрузкам (износ 167 мкм), что отражено на рис. 5.20.

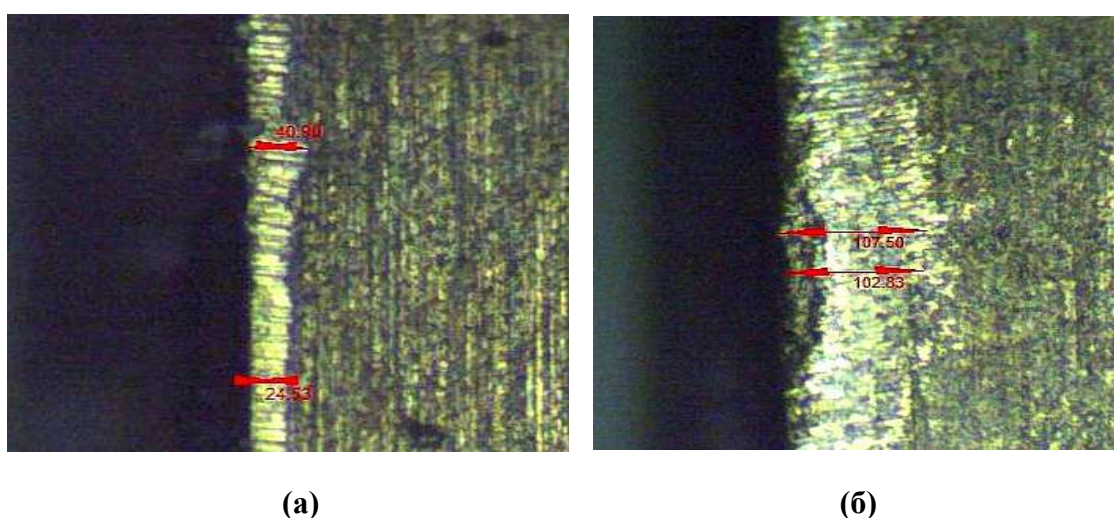


Рис. 5.19 – Износ образца BL-45 при (а) чистовой и (б) ударной обработке

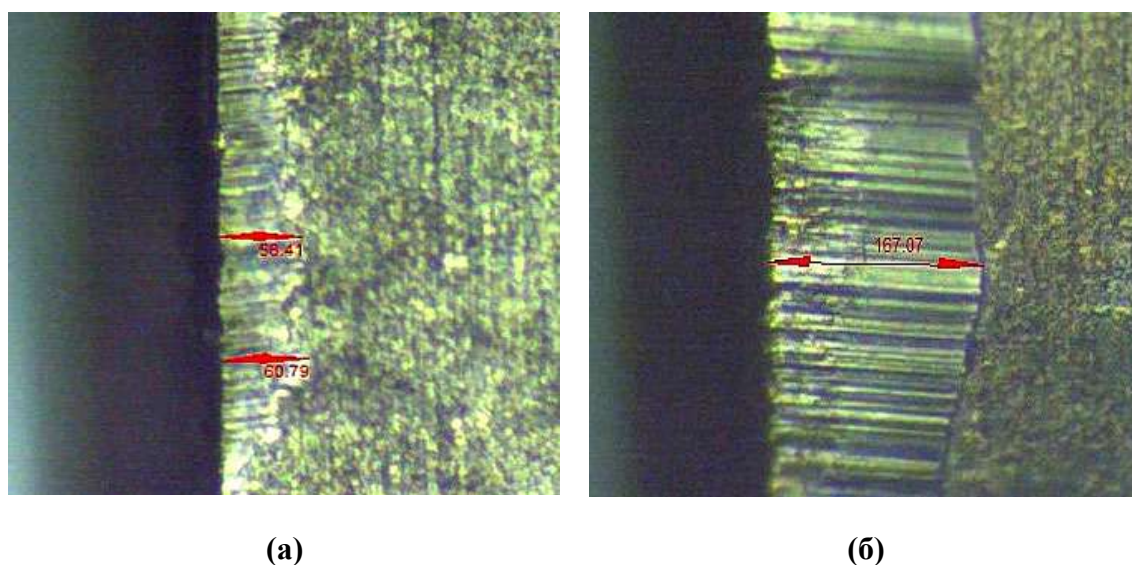


Рис. 5.20 – Износ образца с высоким содержанием cBN (ВН-82) при (а) чистовой и (б) ударной обработке

Сравнительные изображения износа при продольном чистовом точении с ударом пластин BL-65 и BL-65М представлены на рисунке 5.21 (а, б).

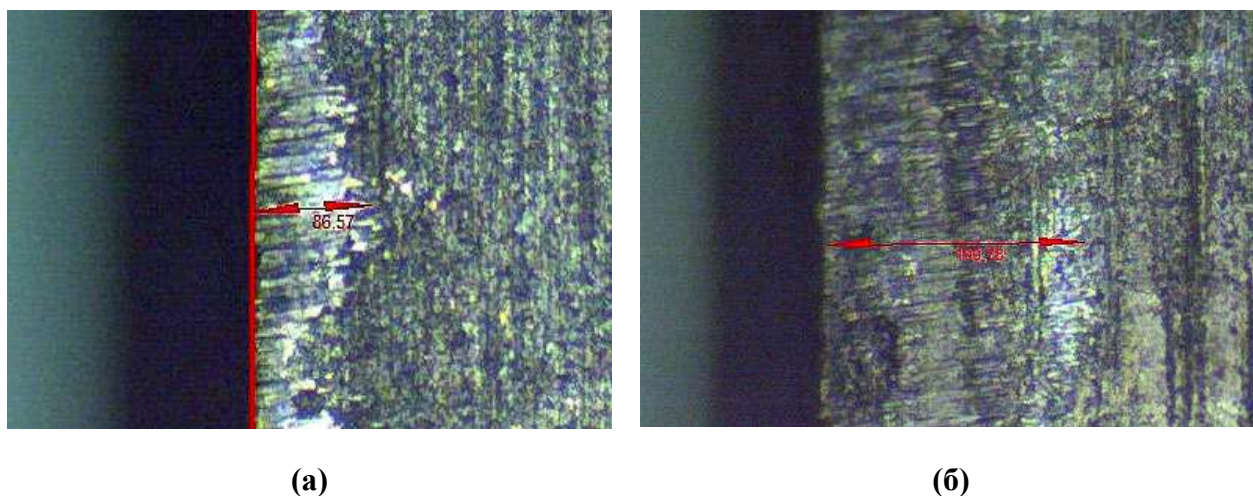


Рис. 5.21 – Сравнительные снимки износа режущих изделий при ударной обработке: а) модифицированный состав со средним содержанием сBN (BL-65М); б) состав со средним содержанием сBN (BL-65)

Испытания подтвердили, что износостойкость композитов зависит как от содержания сBN, так и от морфологии связующей фазы. Модифицированный состав с средним содержанием сBN (BL-65М) продемонстрировал наилучшую устойчивость к ударным нагрузкам (износ 87 мкм против 199 мкм у BL-65), что связано с улучшенным распределением связующих компонентов.

Результаты подчеркивают важную роль оптимизации связующих компонентов. В модифицированном составе со средним содержанием сBN снижение износа составило около 56 %. Ключевой стадией исследовательской работы является подбор связующих компонентов, а также количественного содержания основной фазы – сBN для эффективного перераспределять нагрузки и подавления роста трещин при механическом воздействии на режущее изделие. Создание гибридных связок, которые сочетают керамические и металлические компоненты, необходимо для расширения диапазона применения режущих изделий на основе сBN.

5.10 Выводы

1. Сравнительный анализ микроструктуры композитов с содержанием сBN от 45 до 82 об. % показал, что с увеличением объемной доли сверхтвердой фазы связующие компоненты распределяются в виде тонких межзеренных прослоек.

Измельчение карбонитрида титана до субмикронных размеров в составе со средним содержанием сBN (BL-65M) позволило более равномерно распределить области, в состав которых входят связующие фазы и практически полностью избавиться от участков агломерирующихся частиц.

2. По данным рентгенофазового анализа, во всех исследованных образцах свободный (металлический) алюминий не идентифицирован; основными продуктами его химического взаимодействия с матричными компонентами, являются AlN и AlB_2 . Также, в экспериментальных составах обнаружены фазы: TiB_2 , B_4C , Al_4C_3 и Ti_3AlN , что свидетельствует о сложном многофазном составе на границе раздела зерно сBN – связующее и их потенциальном влиянии на механические свойства.

3. Распределение связующих компонентов в образцах с низкой и средней долей сBN остается неоднородным – металлокерамическая связка склонна к образованию локальных скоплений, тогда как в материале с высоким содержанием сBN достигается наиболее равномерное распределение компонентов, коррелирующее с максимальным содержанием сBN.

4. Исследование свойств экспериментальных составов показало, что композиты обладают высокой плотностью ($3,52 - 4,14 \text{ г/см}^3$) и низкой остаточной пористостью ($0,4 - 0,9 \%$), что подтверждает эффективность выбранного режима спекания при 6-осном квазиизостатическом прессовании. Максимальная твердость (60 ГПа) и трещиностойкость ($7,2 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$) достигнута для состава с высоким содержанием сBN.

5. При измерении твердости экспериментальных материалов методом индентирования пирамидой Виккерса наблюдается «масштабный эффект при вдавливании» (ISE), когда твердость снижается с ростом нагрузки на индентор. С помощью модели пропорционального сопротивления образца (PSR) стало возможно рассчитать истинную твердость композита с низкой долей зерен сBN (группа BL) – $28,7 \text{ ГПа}$ и с высоким количеством сBN (группа BH) – $39,3 \text{ ГПа}$. Трещиностойкость при этом практически не зависит от приложенной нагрузки, а определяется объемной долей сBN и природой межфазных границ.

6. Испытания экспериментальных режущих пластин при продольном чистовом точении и чистовом точении с ударом закаленной стали ШХ-15 показали, что износостойкость определяется не только содержанием фазы cBN, но и дисперсностью связующих компонентов. Пластина с низкой объемной долей cBN (BL-45) демонстрирует минимальный износ при чистовом точении (41 мкм), тогда как модифицированный состав со средней долей cBN (BL-65M) обладает наиболее высокой устойчивостью к ударным нагрузкам (87 мкм против 199 мкм у немодифицированного аналога (BL-65)). Результаты испытаний подтверждают, что равномерное распределение наноразмерных частиц связки способствует сдерживанию роста трещин при динамическом нагружении в процессе металлообработки.

Глава 6. Некоторые особенности изготовления материалов на основе кубического нитрида бора, влияние PVD-покрытия на износостойкость режущих изделий

6.1 Покрытие $TiAlN$ на режущих изделиях из cBN

Из готового композита со средним содержанием cBN (BL-65M) готовили напайных пластины с геометрией CNGA120412S03015N-B028 (производство ООО «Микробор»), что соответствует следующим геометрическим показателям (рис. 6.1):

- пластина имеет форму ромбоида с углом при режущей вершине в 80° ;
- у пластины нет заднего бокового угла;
- радиус при режущей вершине составил 0,4 мм;
- в качестве режущей части выступает фаска шириной 0,2 мм и углом наклона 20° .

Острую режущую кромку пластины, образованную фаской и задней поверхностью скругляли до получения радиуса в 20 мкм.

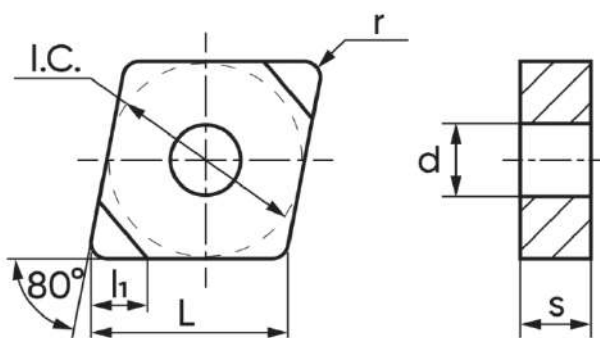


Рис. 6.1 – Геометрия напайной режущей пластины на основе cBN . Производство ООО «Микробор»

После скругления пластины были очищены в ультразвуковой ванне с использованием щелочных моющих средств с промывкой в деионизированной воде и высушены при температуре 100°C в течение 20 минут. Далее инструмент был загружен в промышленную установку для нанесения покрытий ионно-плазменным методом (Arc-PVD).

Для получения покрытия использовали композитные катоды состава Al-Ti с соотношением элементов 67/33 ат. % соответственно. Мишени испаряли катодной дугой в вакууме с добавлением азота особой чистоты в качестве реакционного газа.

Исследование микроструктуры и элементного состава экспериментальных материалов BL-65 и BC-65 проводили с помощью СЭМ. Результаты анализа представлены на рисунке 6.2 (а, б) и таблице 6.1.

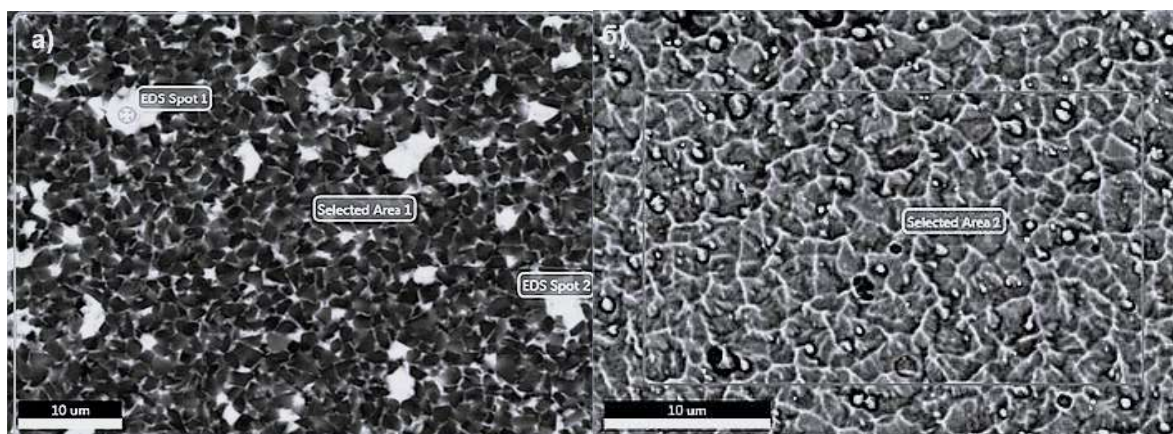


Рис. 6.2 – СЭМ – изображение зоны анализа элементного состава для материала (а) – BL-65 (без покрытия); (б) – BC-65 (с покрытием AlTiN). Spot-анализ соответствует фазе связки, Area-анализ — крупной области, включающей зерна cBN.

Таблица 6.1. Расшифровка элементного состава

Спектр	EDS Spot 1		EDS Spot 2		Selected Area 1		Selected Area 2	
	Масс, %	Атом, %	Масс, %	Атом, %	Масс, %	Атом, %	Масс, %	Атом, %
B	-	-	-	-	32,01	44,25	-	-
C	8,93	21,75	8,54	20,50	5,34	6,65	5,53	10,27
N	15,33	32,01	16,82	34,61	35,83	38,23	31,09	49,5
O	-	-	-	-	1,95	1,82	-	-
Al	-	-	-	-	5,32	2,95	29,72	24,56
Ti	75,74	46,24	74,63	44,90	19,54	6,10	33,66	15,67
Σ	100	100	100	100	100	100	100	100

Данные локального точечного анализа (EDS Spot 1 и 2) подтверждают, что светлыми областями (рис. 6.2) является состав фазы Ti(C, N) в связующей матрице. Атомное соотношение элементов соответствует исходному составу шихтовой смеси. Анализ площади (Selected Area 1) демонстрирует высокое содержание бора и азота, что соответствует зернам cBN. Присутствие алюминия и титана в данной области указывает на проникновение связующей фазы в межзеренное пространство cBN, что свидетельствует о хорошей смачиваемости и эффективном спекании

композита. Наличие небольшого количества кислорода может быть связано с окислением поверхности порошков до спекания.

На режущие изделия (материал ВС-65) методом катодно-дугового испарения было нанесено износостойкое покрытие системы Al-Ti-N. Анализ элементного состава пленки на поверхности композита (Selected Area 2, таблица 2) показал, что полученный нитрид $Al_{61}Ti_{39}N$ обеднен Al по сравнению с материалом мишеней, что является следствием более выраженного распыления легких атомов Al из покрытия [132]. Большое количество углерода в анализируемой зоне можно объяснить загрязнением поверхности образца. Содержание азота в нитриде составило 55 ат. %. Отклонение от стехиометрического нитрида (50 ат. %), вероятно, связано с погрешностью измерения ЭДС легких элементов. Толщины покрытия представлены на рисунке 6.3.

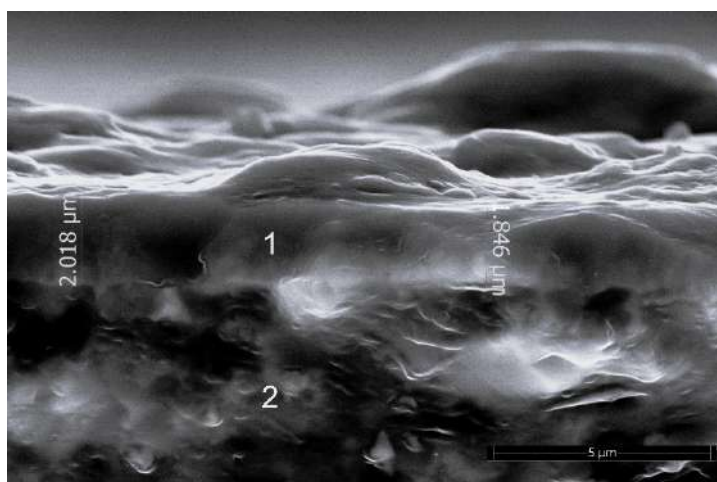


Рис. 6.3 – Изображение СЭМ толщины покрытия: 1 – покрытие TiAlN, 2 – композит на основе cBN. Увеличение 20000[×]

В результате исследований установлено, что полученное покрытие (толщиной около 2 мкм) характеризуется однородной сплошной структурой с четкой границей раздела с основным материалом (рис. 6.3). Такая толщина способствует достижению минимального уровня внутренних напряжений и высокой адгезии покрытия к подложке [133], а также позволяет сформировать мелкозернистую структуру нитридной пленки [134]. Выбранная минимальная толщина 2 мкм обусловлена необходимостью сохранения окислительной стойкости, которая значительно снижается при использовании более тонких покрытий [135].

6.2 Твердость и трещиностойкость режущих пластин с покрытием $AlTiN$

Исследование твердости по Виккерсу и трещиностойкости проводили на экспериментальных пластинах с покрытием (BC-65) и без (BL-65). Отпечатки изображены на рисунке 6.4 (а – е).

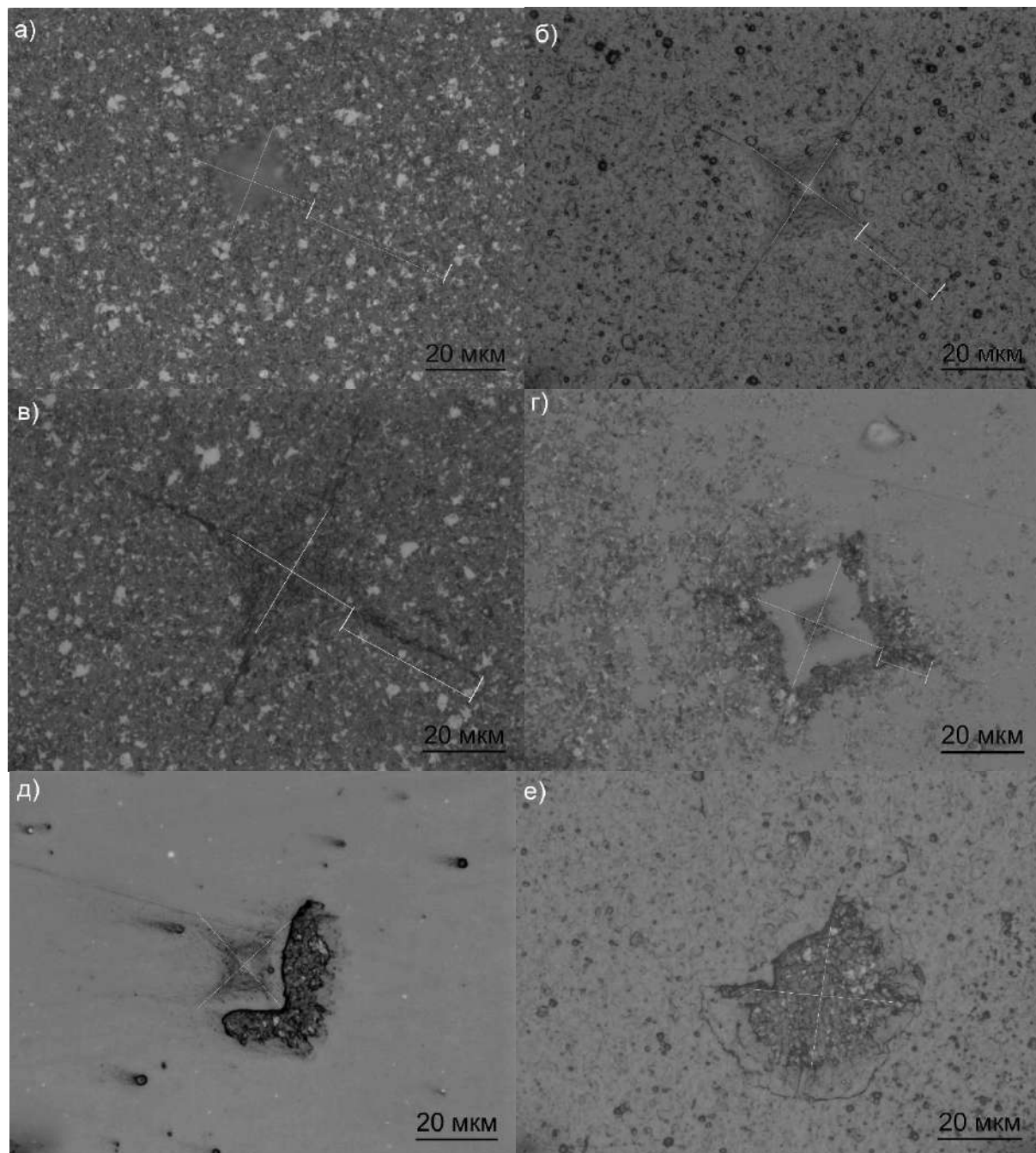


Рис. 6.4 – Оптический снимок отпечатков (индентор Виккерса, 3 кгс): а) без покрытия (BL-65); б) с покрытием (BC-65); в) без покрытия после полировки 20 с; г) с покрытием после полировки 120 с; д) с покрытием после полировки 60 с; е) с покрытием (разрушение при индентировании). Увеличение $1000\times$

При анализе поверхности образцов было обнаружено, что их разрушение при абразивном воздействии идет по разным механизмам в зависимости от того, было ли на материал нанесено износостойкое покрытие или нет.

Так в материале BL-65 трудноразличимые радиальные трещины (рис. 6.4 (а)) проявлялись под абразивным воздействием (рис. 6.4 (в)). Материал ВС-65 показал иной механизм разрушения: хорошо заметные радиальные трещины (рис. 6.4 (б)) при полировке перестали обнаруживаться методами оптической микроскопии (рис. 6.4 (д)), а дальнейшая обработка приводила к деламинации покрытия под действием латеральных трещин (рис. 6.4 (г)). При этом протяженность радиальных трещин в самом композите значительно уменьшилась.

Смена характера разрушения связана в первую очередь с тем, что зарождение радиальных трещин идет на поверхности с дальнейшим развитием вглубь материала. Поэтому, если осаждаемое покрытие имеет более высокую трещиностойкость или низкую дефектность поверхности, рост радиальных трещин будет затруднен, при этом на прохождение границы раздела покрытие – подложка также будет затрачиваться энергия.

С другой стороны, в случае зарождения трещины в композите (латеральная трещина), покрытие не способно препятствовать ее росту (рис. 6.4 (е)).

В то же время в материале ВС-65 выявлен тип трещин, который не встречается в BL-65. Помимо приповерхностных латеральных трещин, идущих по границе раздела покрытие-композит, мы наблюдали глубокие латеральные трещины, зарождение которых идет под зоной пластического воздействия, созданной индентором. Поскольку их рост ограничен зоной пластического влияния, выход на поверхность возможен только при преодолении расстояния в половину диагонали отпечатка в направлении, параллельном поверхности материала (рис. 6.5) [136].

Выход на поверхность сопровождается полным разрушением всего отпечатка (рис. 6.4 (е)).

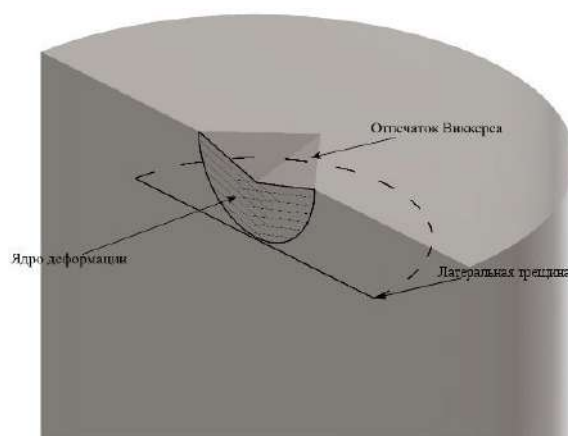


Рис. 6.5 – Схема зарождения латеральной трещины в композите [136]

В нашем случае для материала с покрытием твердость составила 31 ГПа (при нагрузке 3 кгс) и 44 ГПа (при нагрузке 2 кгс) до 49 ГПа (при нагрузке 1 кгс). Для материала без покрытия твердость составляет 33 ГПа (при нагрузке 3 кгс) и 39 ГПа (при нагрузке 1 кгс). Во всех случаях наблюдается масштабный эффект при вдавливании (ISE) [137], когда с ростом нагрузки твердость падает, зависимость постепенно выходит на плато.

Рассчитанные значения трещиностойкости (по уравнению Ниихара), составляют 6,2 – 7,1 МПа $\times$ м^{0,5} для материала без покрытия (BL-65) и 8,9 – 9,7 МПа $\times$ м^{0,5} для материала с покрытием (BC-65).

6.3 Износостойкость напайных режущих пластин исследуемого состава

Сравнительный анализ износа при продольном чистовом точении режущих кромок после испытаний демонстрирует существенное преимущество инструмента с покрытием (рис. 6.6 (а, б)).

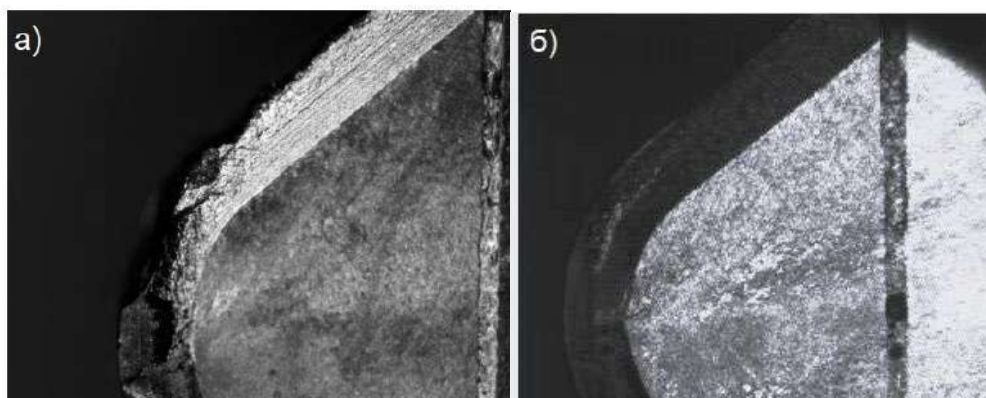


Рис. 6.6 – Оптические снимки износа поверхности режущих изделий: (а) BL-65, (б) BC-65

Величина износа по задней поверхности составляет 75 мкм против катастрофического разрушения непокрытой пластины (рис. 6.7 (а, б), табл. 6.2).

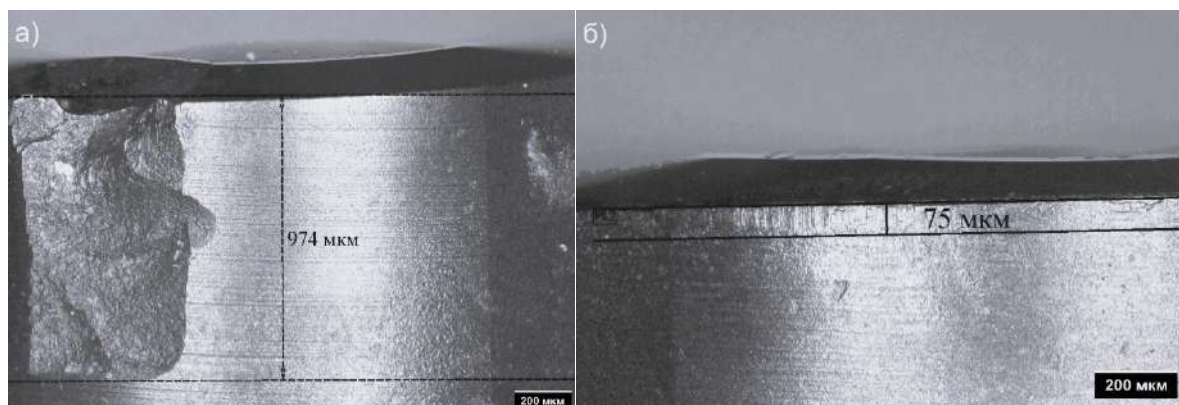


Рис. 6.7 – Оптические снимки величины износа (мкм) при чистовом точении для материала (а) BL-65, (б) BC-65

Таблица 6.2. Режимы продольного чистового точения закаленной стали ШХ-15 экспериментальными пластинами

Пластина	Материал обработки	Скорость резания, v , м/мин	Подача, S , мм/об	Глубина, a , мм	Время обработки, t , мин	Износ, мкм
BL-65	ШХ-15	150	0,11	0,2	40	974
BC-65	ШХ-15	150	0,11	0,2	40	75

Исходя из достоверных литературных источников [138], твердый раствор наноструктурированного покрытия AlTiN при нагреве до высоких температур спинодально распадается до кубической модификации нитрида алюминия (AlN) и нитрида титана (TiN). Это превращение сопровождается повышением твердости за счет образования наноразмерных кристаллитов указанных соединений. Нитрид алюминия при дальнейшем нагреве претерпевает полиморфное превращение в гексагональную модификацию (h-AlN) с последующим окислением до Al_2O_3 , который выступает в качестве твердой смазки эффективно снижая износ инструмента.

6.4 Выводы

1. Методом катодно-дугового испарения (Arc-PVD) на режущие пластины из композита со средним содержанием cBN (BL-65M) нанесено износостойкое покрытие системы Al–Ti–N. По данным энергодисперсионного анализа, состав нитридной пленки отвечает формуле $Al_{61}Ti_{39}N$. Покрытие толщиной около 2 мкм

обладает однородной сплошной структурой и формирует четкую границу раздела относительно подложки, что минимизирует внутренние напряжения и обеспечивает высокую адгезию.

2. Сравнительное исследование механического поведения режущих пластин с покрытием (BC-65) и без него (BL-65) методом индентирования пирамидой Виккерса выявило принципиальное различие в механизмах разрушения. В материале без покрытия разрушение реализуется преимущественно путем роста радиальных трещин, исходящих из углов отпечатка. Нанесение покрытия AlTiN подавляет развитие радиальных трещин вследствие более высокой трещиностойкости на поверхности и энергозатрат на преодоление границы «покрытие – керамическая подложка». Однако при критических нагрузках доминирует механизм роста подповерхностных латеральных трещин, приводящий к деламинации покрытия.

3. При идентичных режимах резания закаленной стали износ режущего изделия без покрытия достиг 974 мкм, тогда как для пластины с покрытием AlTiN износ по задней поверхности составил всего 75 мкм за 40 минут обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При спекании экспериментальных материалов на основе cBN, легкоплавкий связующий компонент в виде порошкового алюминия способствует поддержанию необходимых показателей усадки, а также скольжению зерен cBN. Однако в процессе спекания происходят химические реакции с образованием новых продуктов реакций и объемные превращения. В композитах с содержанием 45, 65 и 82 об. % cBN не наблюдалось фаз свободного алюминия – он весь прореагировал с образованием тугоплавких соединений AlN и AlB₂. Объемное превращение (объемный эффект) при взаимодействии cBN и алюминия отрицателен и составляет 8 %, что указывает на необходимость приложения сверхвысокого внешнего давления при спекании.

2. Проведены исследования влияния интенсивного измельчения Ti(C, N) на свойства композиционного материала со средним содержанием cBN – 65 об. %. На основе анализа свойств готовых изделий, микроструктуры композитов и результатов испытаний на чистовое точение и точение с ударом установлено, что материал, содержащий 65 об. % cBN и субмикронный Ti(C, N), обладает равномерной структурой и низкими показателями износа по сравнению с материалом без стадии измельчения Ti(C, N). Введение в технологический процесс интенсивного измельчения тугоплавкого керамического компонента – Ti(C, N), повышает твердость (с 43 до 47 ГПа) и трещиностойкость (с 5,9 до 6,5 МПа×м^{0,5}) готового режущего изделия.

3. При измерении твердости разработанных материалов при разных нагрузках на индентор (от 0,5 до 5 кгс) наблюдается «масштабный эффект при вдавливании», когда при малых нагрузках существует значительная зависимость твердости от нагрузки (уменьшение твердости с 75 до 42 ГПа для материала с 65 об. % кубического нитрида бора), что указывает на разницу в упругих свойствах приповерхностных и внутренних слоев материала.

4. Установлено, что материалы с высоким содержанием cBN и пониженным количеством добавок характеризуются высокой трещиностойкостью (до 7,2 МПа×м^{0,5}) по сравнению с образцами, которые одержат 45 об. % cBN и

повышенную долю связующих компонентов. При этом для обеих групп материалов величина трещиностойкости не зависит от уровня приложенной нагрузки при индентировании.

5. Покрытие состава AlTiN толщиной 2 – 3 мкм на поверхности композитов на основе кубического нитрида бора, повышает трещиностойкость с 6,2 – 7,1 МПа×м^{0,5} (для материала без покрытия) до 8,9 – 9,7 МПа×м^{0,5} (для материала с покрытием) за счет снижения распространения радиальных трещин на поверхности и увеличивает износостойкость режущих изделий: износ по задней поверхности составил 75 мкм против катастрофического разрушения непокрытого режущего изделия (974 мкм) за 40 минут работы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- УЗ – ультразвук
- ТВО – термовакuumная обработка
- СМП – сменные многогранные пластины
- ЧПУ – числовое программное управление
- СОЖ – смазочно – охлаждающая жидкость
- НРНТ – высокая температура и давление (метод обработки материалов)
- PVD – термическое физическое газофазное осаждение
- CVD – термическое химическое газофазное осаждение
- HF CVD – химическое осаждение из паровой фазы горячей нитью
- cBN – кубический нитрид бора
- hBN – гексогональный нитрид бора
- wBN – вюрцитный нитрид бора
- PcBN – поликристаллический кубический нитрид бора
- PCD – поликристаллические алмаз
- ISE – «Indentation Size Effect» (масштабный эффект при индентировании)
- PSR – «Proportional Specimen Resistance» (пропорциональное сопротивление образца)
- XRD (РФА) – рентгенофазовый анализ
- EDS (ЭДС) – энергодисперсионный спектрометр
- SEM (СЭМ) – сканирующий электронный микроскоп
- ПРЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- ICDD – «International Center for Diffraction Data» (международный центр дифракционных данных)
- HRC – «Hardness Rockwell C-scale» (шкала твердости по Роквеллу)
- BL-45 – состав с низким содержанием cBN (45 об. %)
- BL-65 – состав со средним содержанием cBN (65 об. %)
- BL-65M – модифицированный состав со средним содержанием cBN (65 об. %)
- BH-82 – состав с высоким содержанием cBN (82 об. %)

БЛАГОДАРНОСТЬ

Прежде всего, я хочу выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю – доктору технических наук, профессору Юркову Андрею Львовичу. Его неоценимая помощь в построении структуры диссертационной работы, глубокие профессиональные знания и постоянное наставничество стали фундаментом для моего исследования. Я глубоко признателен за ту атмосферу доверия и научного поиска, которую он создал, а также за ценные советы, позволившие мне избежать многих ошибок и найти верные решения в сложных вопросах.

Особую признательность я хочу выразить главному технологу, кандидату технических наук, старшему научному сотруднику ООО «Микробор» Андрианову Михаилу Александровичу. Его наставничество вышло далеко за рамки производственного процесса. Благодаря ему я не только вник в тонкости технологических процессов производства, но и прошел школу личностного роста. Его поддержка во всех начинаниях, мудрость и готовность делиться опытом помогли мне сформироваться как специалисту и как человеку.

Я благодарю коллектив и руководство компании ООО «Микробор» за предоставленную возможность проведения исследований на базе предприятия, за доступ к уникальному оборудованию и всестороннюю помощь в техническом сопровождении моей работы. Без этой поддержки реализация экспериментальной части диссертации была бы невозможна.

Отдельную благодарность я выражаю моей семье. За их безграничное терпение, веру в меня и поддержку в самые трудные минуты, когда казалось, что силы на исходе. Вы всегда были и остаетесь для меня надежной опорой и поддержкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rech, J. Surface integrity in finish hard turning of case-hardened steels / J. Rech, A. Moisan // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. – 2003. – Vol. 43, iss. 5. – P. 543–550. – doi:10.1016/S0890-6955(02)00141-4.
2. Kumar, A. The effect of tool wear on tool life of alumina-based ceramic cutting tools while machining hardened martensitic stainless steel / A. Kumar, A. R. Durai, T. Sornakumar // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2006. – Vol. 173. – P. 151 – 156. – doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.11.012.
3. Lima, J. G. Hard turning: AISI 4340 high strength low alloy steel and AISI D2 cold work tool steel / J. G. Lima, R. F. Avila, A. M. Abrao [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2005. – Vol. 169. – P. 388–395. – doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.04.082.
4. Grzesik, W. Machining of hard materials // *Machining fundamentals and advances*. – London: Springer, 2008. – P. 97–126. – doi:10.1007/978-1-84800-213-5_4.
5. Byrne, G. Advancing cutting technology / G. Byrne, D. Dornfeld, B. Denkena // *CIRP Annals*. – 2003. – Vol. 52, iss. 2. – P. 483–507. – doi:10.1016/S0007-8506(07)60200-5.
6. Astakhov, V. P. Tools (geometry and material) and tool wear / V. P. Astakhov, J. P. Davim // *Machining: Fundamentals and Recent Advances* / ed. by J. P. Davim. – London Springer-Verlag, 2008. – P. 29 – 57. – doi: 10.1007/978-1-84800-213-5_2.
7. Neo K. S. Performance evaluation of pure cBN tools for machining of steel / K. S. Neo, M. Rahman, X. P. Li [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – Vol. 140. – P. 326 – 331. – doi:10.1016/S0924-0136(03)00746-5.
8. Anderson, K. P. Nanostructural effects beyond Hall-Petch: Towards superhard tungsten carbide / K. P. Anderson, J. A. Wollmershauser, H. Ryou [et al.] // *Acta Materialia*. – 2024. – Vol. 275. – Art. 120004. – doi:10.1016/j.actamat.2024.120004.
9. Синтетические сверхтвердые материал: в 3 т. / отв. ред. Н. В. Новиков; АН УССР, Ин-т сверхтвердых материалов. – Киев: Наукова думка, 1986. – Т. 1: Синтез сверхтвердых материалов. – 280 с.

10. Veprek, S. The search for novel, superhard materials // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1999. – Vol. 17, Iss. 5. – P. 2401–2420. – doi:10.1116/1.581977.
11. Wentorf, R. H. Sintered Superhard Materials / R. H. Wentorf, R. C. De Vries, F. P. Bundy // *Science*. – 1980. – Vol. 208, iss. 4446. – P. 873–880. – doi:10.1126/science.208.4446.873.
12. Sumiya, H. Innovative Ultra-hard Materials: Binderless Nano-polycrystalline Diamond and Nano-polycrystalline Cubic Boron Nitride / H. Sumiya, K. Harano // *SEI Technical Review*. – 2016. – № 82. – P. 21–26.
13. Microstructure-Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials / ed. V. Kanyanta. – Cham: Springer, 2016. – 210 p. – doi:10.1007/978-3-319-29291-5.
14. Xu, B. Superhard materials: recent research progress and prospects / B. Xu, Y. Tian // *Science China Materials*. – 2015. – Vol. 58, iss. 2. – P. 132–142. – doi:10.1007/s40843-015-0026-5.
15. Kakani, S. L. Material science / S. L. Kakani, A. Kakani. – New Delhi : New Age International, 2004. – 648 p.
16. Kapoor, R. Severe Plastic Deformation of Materials / R. Kapoor // *Materials Under Extreme Conditions: Recent Trends and Future Prospects* / ed. by A. K. Tyagi, S. Banerjee. – Amsterdam: Elsevier, 2017. – P. 717–754. – doi:10.1016/B978-0-12-801300-7.00020-6.
17. Jackson, A. G. Handbook of Crystallography: For Electron Microscopists and Others / A. G. Jackson. – New York: Springer, 1991. – doi:10.1524/zkri.1993.206.Part-2.315.
18. Alternatively spliced hBRF variants function at different RNA polymerase III promoters / V. McCulloch [et al.] // *The EMBO Journal*. – 2000. – Vol. 19, No. 15. – P. 4134–4143. – doi:10.1093/emboj/19.15.4134.
19. Haubner, R. Boron nitrides – Properties, synthesis and applications / R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux // *High Performance Non-Oxide*

Ceramics II / ed. by M. Jansen. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. – Vol. 102. – P. 1–45. – doi:10.1007/3-540-45623-6_1.

20. Cubic phase content and structure of BN films from an X-ray absorption study / X. T. Zhou, T. K. Sham, W. J. Zhang [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 78, Iss. 18. – P. 6314. – doi:10.1021/ac060160e.

21. Morgan, M. N. Effective thermal properties of grinding wheels and grains / M. N. Morgan, W. B. Rowe, S. C. Black // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*. – 1998. – Vol. 212, Iss. 8. – P. 661–669. – doi: 10.1243/0954405981515923.

22. Walmsley, J. C. A transmission electron microscope study of a cubic boron nitride-based compact material with AlN and AlB₂ binder phases / J. C. Walmsley, A. R. Lang // *Journal of Materials Science*. – 1987. – Vol. 22. – P. 4093–4102. – doi:10.1007/BF01133363.

23. Eremets, M. I. Disordered state in first order phase transitions: Hexagonal-to-cubic and cubic-to-hexagonal transitions in boron nitride / M. I. Eremets, K. Takemura, V. D. Blank, Y. Sato // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57, Iss. 10. – P. 5655–5659. – doi: 10.1103/PhysRevB.57.5655.

24. Fukunaga, O. The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride / O. Fukunaga // *Advanced Ceramic Technology* / ed. by O. Fukunaga. – Tokyo: Elsevier, 2000. – Vol. 9, Iss. 1. – P. 7–12. – doi:10.1016/S0925-9635(99)001880.

25. Hao, X. P. Synthesis of cBN at low-temperature and low-pressure conditions / X. P. Hao, D. L. Cui, G. X. Shi // *Chemistry of Materials*. – 2001. – Vol. 13, Iss. 7. – P. 2457–2460.

26. Nakano, S. Synthesis of cubic Boron Nitride by decomposition of magnesium boron nitride / S. Nakano, H. I. Ikawa // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. – Vol. 75, Iss. 1. – P. 169–174. – doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb05477.x.

27. Sachdev, H. Investigation of the c-BN/h-BN phase transformation at normal pressure / H. Sachdev, R. Haubner // *Diamond and Related Materials*. – 1997. – Vol. 6, Iss. 2–4. – P. 286–292. – doi:10.1016/S0925-9635(96)00697-8.

28. Endo, T. The Synthesis of cBN Using $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ / T. Endo, O. Fukunaga, M. Iwata // *Journal of Materials Science*. – 1981. – Vol. 16. – P. 2227–2232. – doi: 10.1007/BF00542385.
29. Zhang, W. J. The effects of dc bias voltage on the crystal size and crystal quality of cBN films / W. J. Zhang, S. Matsumoto // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 2000. – Vol. 71. – P. 469–472. – doi:10.1007/s003390000605
30. Mochalin, V. N. The properties and applications of nanodiamonds / V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 7, Iss. 1. – P. 11–23. – doi: 10.1038/nnano.2011.209.
31. Eyhusen, S. Phase formation processes in the synthesis of boron nitride films: dissertation / S. Eyhusen. – Göttingen: University of Göttingen, 2005.
32. Bundy, F. P. Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon / F. P. Bundy // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 1989. – Vol. 156, Iss. 1. – P. 169–178. – doi: 10.1016/0378-4371(89)90115-5.
33. Pierson, H. O. Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications / H. O. Pierson. – 2nd ed. – Norwich: Noyes Publications, 1999.
34. Alcantar-Pena, J. J. Low temperature hot filament chemical vapor deposition of Ultrananocrystalline Diamond films with tunable sheet resistance for electronic power devices / J. J. Alcantar-Pena, J. Montes, M. J. Arellano-Jimenez // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – Vol. 69. – P. 207–213. – doi: 10.1016/j.diamond.2016.08.013.
35. Dobrinets, I. A. HPHT-Treated Diamonds / I. A. Dobrinets, V. G. Vins, A. M. Zaitsev. – Berlin: Springer, 2013. – doi: 10.1007/978-3-642-37490-6.
36. Anderson, J. C. Materials science / J. C. Anderson, K. D. Leaver, J. M. Alexander. – 4th ed. – Singapore: Springer Science+Business Media, 1990. – doi:10.1007/978-1-4899-6826-5.
37. Bundy, F. P. Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms / F. P. Bundy, R. H. Wentorf // *Journal of Chemical Physics*. – 1963. – Vol. 38, Iss. 5. – P. 1144–1149.
38. Harris, T. K. The effect of temperature on the hardness of polycrystalline cubic boron nitride cutting tool materials / T. K. Harris, E. J. Brookes, C. J. Taylor //

International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2004. – No. 22. – P. 105–110.

39. Vel, L. Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties / L. Vel, G. Demazeau // Materials Science and Engineering. – 1991. – Vol. 10, Iss. 2. – P. 149–164. – doi:10.1016/0921-5107(91)90121-B.

40. cBN–TiN, cBN–TiC composites: chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations / E. Benko, W. Lojkowski, W. Swieszkowski, D. Godlinski, K. J. Kurzydowski // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 8, Iss. 10. – P. 1838–1846. – doi:10.1016/S0925-9635(99)00131-4.

41. Klocke, F. Manufacturing Processes 1: Cutting / F. Klocke. – Berlin: Springer, 2011. – doi:10.1007/978-3-642-11979-8.

42. ISO 513:2012. Classification and application of hard cutting materials for metal removal with defined cutting edges — Designation of the main groups and groups of application. – Geneva: International Organization for Standardization, 2012.

43. Tanaka, H. High Speed Machining of Inconel 718 Focusing on Wear Behaviors of PcBN Cutting Tool / H. Tanaka, T. Sugihara, T. Enomoto // Procedia CIRP. – 2016. – Vol. 46. – P. 545–548. – doi:10.1016/j.procir.2016.03.120.

44. Cho, W. J. Effect of BN Addition on the Mechanical Properties of TiN–BN Composites / W. J. Cho, I. J. Shon // Korean Journal of Metals and Materials. – 2018. – Vol. 56, No. 9. – P. 658–663. – doi:10.3365/KJMM.2018.56.9.658

45. Slipchenko, K. Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of cBN-Based Cutting Tools with Silicides Compounds as Binder Phase / K. Slipchenko, D. Stratiichuk, N. Belyavina // Advances in Transdisciplinary Engineering / ed. by P. Kesselberg [et al.]. – Amsterdam: IOS Press, 2020. – Vol. 13. – P. 428–438.

46. Soo, S. L. High-speed turning of Inconel 718 using PVD-coated PcBN tools / S. L. Soo, S. A. Khan, D. K. Aspinwall // CIRP Annals – Manufacturing Technology. – 2016. – Vol. 65, Iss. 1. – P. 89–92. – doi:10.1016/j.cirp.2016.04.044

47. Sproul, W. D. New Routes in the Preparation of Mechanically Hard Films / W. D. Sproul // Science. – 1996. – Vol. 273, Iss. 5277. – P. 889–892. – doi:10.1126/science.273.5277.889.

48. Osipova, I. I. Cutting ceramics 1985–1990 / I. I. Osipova, E. L. Shvedkov // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1992. – Vol. 31. – P. 751–755. – doi:10.1007/BF00794810.
49. Cho, K. J. Cemented and cemented/sintered superabrasive polycrystalline bodies and methods of manufacture thereof: пат. US 5064782 A США / К. J. Cho; заявитель и патентообладатель Norton Company. – Заявл. 27.02.1990; опубл. 12.11.1991.
50. Handbook of Ceramic Hard Materials: in ... vols. Vol. 1 / ed. by R. Riedel. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. – 13 p. – doi:10.1002/9783527618217
51. Vaben, R. Toughening of SiC ceramics by a bimodal grain size distribution produced by HIPing ultrafine and coarse grained SiC powders / R. Vaben, J. Forster, D. Stover // Nanostructured Materials. – 1995. – Vol. 6, Iss. 5. – P. 889–892. – doi:10.1016/0965-9773(95)00202-2
52. Булатов, О. Н. Наноструктурированный композиционный материал на основе кубического нитрида бора: получение, свойства, применение / О. Н. Булатов, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян, А. В. Сошников // Огнеупоры и техническая керамика. – 2019. – № 10. – С. 3–8.
53. Урбанович, В. С. Новый сверхтвердый материал «беланит» на основе кубического нитрида бора для металлообработки / В. С. Урбанович, С. В. Леончик, В. С. Нисс [и др.] // Инновационное станкостроение, технологии и инструмент : материалы I Междунар. науч.-практ. конф. – Гомель, 2024. – С. 19–21.
54. Сенють, В. Т. Наноструктурные сверхтвердые материалы на основе кубической модификации нитрида бора: технологии получения и особенности структуры / В. Т. Сенють // Наноматериалы и нанотехнологии. – 2017. – С. 90–93.
55. Benko, E. cBN–TiN, cBN–TiC composites: chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations / E. Benko, W. Lojkowski, W. Swieszkowski [et al.] // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 8, Iss. 8–9. – P. 1838–1846. – doi: 10.1016/S0925-9635(99)00131-4.

56. Benko, E. XPS study of the cBN–TiC system / E. Benko, T. L. Barr, S. Hardcastle [et al.] // *Ceramics International*. – 2001. – Vol. 27, Iss. 8. – P. 871–878. – doi: 10.1016/S0272-8842(01)00011-6.
57. Klimczyk, P. Cubic boron nitride—Ti/TiN composites: hardness and phase equilibrium as function of temperature / P. Klimczyk, E. Benko, K. Lawniczak-Jabłońska [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – Vol. 386, Iss. 1-2. – P. 249–256. – doi: 10.1016/j.jallcom.2004.04.140.
58. Rong, X. High-Pressure Sintering of cBN–TiN–Al Composite for Cutting Tool Application / X. Rong, T. Tsurumi, O. Fukunaga, T. Yano // *Diamond and Related Materials*. – 2002. – Vol. 11, Iss. 2. – P. 280–286. – doi: 10.1016/S0925-9635(01)00692-6.
59. Walmsley, J. C. A transmission electron microscope study of a cubic boron nitride-based compact material with AlN and AlB₂ binder phases / J. C. Walmsley, A. R. Lang // *Journal of Materials Science*. – 1987. – Vol. 22, Iss. 11. – P. 4093–4102. – doi: 10.1007/BF01133363.
60. Bartl, A. A comparison of low-pressure CVD synthesis of diamond and cBN / A. Bartl, S. Bohr, R. Haubner, B. Lux // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 1996. – Vol. 14, Iss. 1-3. – P. 147–157.
61. Rong, X. Z. Advanced Materials / X. Z. Rong, O. Fukunaga // *Materials Transactions, JIM*. – 1994. – Vol. 35, Iss. 12. – P. 818–822.
62. Mo, P. Effect of tungsten content on microstructure and mechanical properties of PCBN synthesized in cBN–Ti–Al–W system / P. Mo, C. Chen, G. Jia [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2020. – Vol. 87. – Art. 105138. – P. 1–9. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105138.
63. Monteiro, S. N. Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material – An overview / S. N. Monteiro, A. L. D. Skury, M. G. Azevedo, G. S. Bobrovnitchii // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2013. – Vol. 2, no. 1. – P. 68–74. – doi: 10.1016/j.jmrt.2013.03.004.
64. Li, L. Composition, microstructure and mechanical properties of cBN-based composites sintered with AlN–Al–Ni binder / L. Li, Y. Zhao, K. Sun [et al.] // *Ceramics*

International. – 2018. – Vol. 44, Iss. 14. – P. 17320 – 17325. – doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.130.

65. Lv, R. High pressure sintering of cubic boron nitride compacts with Al and AlN / R. Lv, J. Liu, Y. Li [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2008. – Vol. 17, Iss. 12. – P. 2062–2066. – doi: 10.1016/j.diamond.2008.07.002

66. Yang, L. Compositions, mechanical properties and microstructures of cBN-based composites sintered with Al or TiC / L. Yang, Z. Yue, J. Gong [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. – 2017. – Vol. 116, Iss. 5. – P. 254–259. – doi: 10.1080/17436753.2017.1290330.

67. Zhang, J. Spark plasma sintering of Al₂O₃–cBN composites facilitated by Ni nanoparticle precipitation on cBN powder by rotary chemical vapor deposition / J. Zhang, R. Tu, T. Goto // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31, Iss. 12. – P. 2083–2087. – doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.019.

68. Wang, B. Pulse electric current sintering of cubic boron nitride/tungsten carbide–cobalt (cBN/WC–Co) composites: Effect of cBN particle size and volume fraction on their microstructure and properties / B. Wang, Y. Qin, F. Jin [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – Vol. 607. – P. 490–497. – doi: 10.1016/j.msea.2014.04.029.

69. Rong, X. TEM investigation of high-pressure reaction-sintered cBN–Al composites / X. Rong, T. Yano // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39, Iss. 14. – P. 4705–4710. – doi: 10.1023/B:JMSC.0000034176.85765.40.

70. Fukunaga, O. High-pressure synthesis of cubic BN using Fe–Mo–Al and Co–Mo–Al alloy solvents / O. Fukunaga, S. Takeuchi, T. Taniguchi // *Diamond and Related Materials*. – 2011. – Vol. 20, Iss. 10. – P. 2752–2755. – doi: 10.1016/j.diamond.2011.03.029.

71. Mawreja, K. Polycrystalline cubic boron nitride sintered with Ti(C,N)–W–Al mechanically alloyed binders / K. Mawreja, L. A. Cornish, N. Can // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32, Iss. 13. – P. 3593–3601. – doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.011.

72. Katuku, K. Wear mechanisms of PcBN cutting tools when dry turning ASTM Grade 2 austempered ductile iron under finishing conditions / K. Katuku, A. Koursaris, I. Sigalas // *Wear*. – 2010. – Vol. 268, Iss. 2. – P. 294–301. – doi: 10.1016/j.wear.2009.08.027.
73. Wang, J. Effect of NbC on the microstructure and sinterability of $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ -based cermets / J. Wang, Y. Liu, Y. Feng [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2009. – Vol. 27, Iss. 2. – P. 549–551. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2008.07.003.
74. Ahn, S. Dissolution phenomena in the $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ –WC–Ni system / S. Ahn, S. Kang // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2008. – Vol. 26, Iss. 4. – P. 340–345. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2007.08.007.
75. Xiang, J. Y. Mechanochemically activated synthesis of zirconium carbide nanoparticles at room temperature: A simple route to prepare nanoparticles of transition metal carbides / J. Y. Xiang, S. C. Liu, W. T. Hu [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31, Iss. 8. – P. 1491–1496. – doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.022.
76. Maweja, K. Microstructure and crystal structure of an equimolar Mg–Ti alloy processed by Simoloyer high energy ball mill / K. Maweja, M. Phasha, N. van der Berg // *Powder Technology*. – 2010. – Vol. 199, Iss. 3. – P. 256–263. – doi: 10.1016/j.powtec.2010.01.014.
77. Angseryd, J. Detailed microstructure of a cBN based cutting tool material / J. Angseryd, M. Elfving, E. Olsson, H.-O. Andrén // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2009. – Vol. 27, Iss. 1. – P. 249–255. – doi: 10.1016/j.ijrmhm.2008.09.008.
78. Zhao, Y. C. Cubic BN sintered with Al under high temperature and high pressure / Y. C. Zhao, M. Z. Wang // *Chinese Physics Letters*. – 2007. – Vol. 24, Iss. 8. – P. 2412–2414. – doi: 10.1088/0256-307X/24/8/070.
79. Monteiro, S. Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material - An overview / S. Monteiro, A. L. Skury, M. Azevedo, G.

Bobrovnitchii // Journal of Materials Research and Technology. – 2013. – Vol. 2, № 1. – P. 68–74. – doi: 10.1016/j.jmrt.2013.03.004.

80. Avner, S. H. Introduction to Physical Metallurgy / S. H. Avner. – 2nd ed. – New York: McGraw-Hill, 1974. – 696 p.

81. Subramanian, C. Synthesis and consolidation of titanium diboride / C. Subramanian, T. S. R. Ch. Murthy, A. K. Suri. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2007. — Vol. 25, Iss. 4. — P. 345–350. — doi: 10.1016/j.ijrmhm.2006.09.003

82. Yazu, S. New cBN-TiN composite sintered under ultra high pressure: Tech. Rep. / S. Yazu, Y. Kohno, S. Satu, A. Hara. – Osaka: Sumitomo Electric Industries Ltd., 1985.

83. Schmid, H. K. TEM-Studies on the microstructure/micro-chemistry of Boron Nitride cutting tool materials: CSIR Report MEG 678 / H. K. Schmid. – Pretoria: CSIR, 1993.

84. Larsson, P. Wear of a type of diamond composites / P. Larsson, N. Axen, T. Ekstrom, S. Gordeev, S. Hogmark // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1999. – Vol. 17, Iss. 6. – P. 453–460. – doi: 10.1016/S0263-4368(00)00006-8.

85. Rogl, P. Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems / P. Rogl, J. C. Schuster. – Materials Park: ASM International, 1992. – 151 p.

86. Rizzoli, C. X-ray investigation of the Al-B-N ternary system: isothermal section at 1500 °C: Crystal structure of the $\text{Al}_{0.185}\text{B}_6\text{CN}_{0.256}$ compound / C. Rizzoli, P. S. Salamakha, O. L. Sologub, G. Bocelli // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 343, Iss. 1-2. – P. 135–142. – doi: 10.1016/S0925-8388(02)00282-7.

87. Davis, R. M. Mechanical alloying of brittle components: silicon and germanium / R. M. Davis, C. C. Koch // Scripta Metallurgica. – 1987. – Vol. 21, Iss. 3. – P. 305–310. – doi: 10.1016/0036-9748(87)90218-3.

88. Davis, R. M. Mechanical alloying of brittle materials / R. M. Davis, B. McDermott, C. C. Koch // Metallurgical Transactions A. – 1988. – Vol. 19A, Iss. 12. – P. 2867–2874. – doi: 10.1007/BF02647712.

89. Zdujic, M. V. Mechanochemical treatment of ZnO and Al₂O₃ powders by ball milling / M. V. Zdujic, O. B. Milosevic, Lj. C. Karanovic // *Materials Letters*. – 1992. – Vol. 13, Iss. 2-3. – P. 125–129. – doi: 10.1016/0167-577X(92)90122-Z.
90. Zhang, S. Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C,N) as revealed by lattice parameter increase / S. Zhang, C. D. Qin, L. C. Lim // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 1993. – Vol. 12, Iss. 5. – P. 329–333. – doi: 10.1016/0263-4368(93)90022-8.
91. Zhang, S. Mechanical alloying of a TiC–TiN ceramic system / S. Zhang, S. C. Tam // *Journal of Materials Processing Technology*. – 1997. – Vol. 67, Iss. 1-3. – P. 112–116. – doi: 10.1016/S0924-0136(96)02828-2.
92. Klug, H. P. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials / H. P. Klug, L. E. Alexander. – 2nd ed. – New York: Wiley-Interscience, 1974. – 992 p.
93. Can, N. Cubic boron nitride compact: пат. US 8007552 B2 США / N. Can, S. A. Andersin; заявитель и патентообладатель Sandvik Intellectual Property AB. – Заявл. 24.06.2008; опубл. 30.08.2011.
94. Dahl, J. H. Cutting tool insert: пат. US 8105966 B2 США / J. H. Dahl, J. M. Andersson; заявитель и патентообладатель Sandvik Intellectual Property AB. – Заявл. 28.09.2009; опубл. 31.01.2012.
95. Cutting tool made of cubic boron nitride: пат. US 6316094 B1 США / T. Fukaya, S. Kukino, J. Shiraishi; заявитель и патентообладатель Sumitomo Electric Industries, Ltd. – Заявл. 22.05.1998; опубл. 13.11.2001.
96. Can, A. Cubic boron nitride composite compact: пат. US 20180244581 A1 США / A. Can, A. M. M. Motchelaho. – Заявл. 28.02.2017; опубл. 30.08.2018.
97. Costes, J. P. Tool-life and wear mechanisms of cBN tools in machining of Inconel 718 / J. P. Costes, Y. Guillet, G. Poulachon, M. Dessoly // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. – 2007. – Vol. 47, Iss. 7-8. – P. 1081–1087. – doi: 10.1016/j.ijmachtools.2006.09.031.

98. Mayrhofer, P. Microstructural design of hard coatings / P. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens // *Progress in Materials Science*. – 2006. – Vol. 51. – P. 1032–1114. – doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.002.
99. M'Saoubi, R. Wear mechanisms of PVD-coated PcBN cutting tools / R. M'Saoubi, M. P. Johansson, J. M. Andersson // *Wear*. – 2013. – Vol. 302, Iss. 1-2. – P. 1219–1229. – doi: 10.1016/j.wear.2013.01.074.
100. Wada, T. Tool wear of (Ti,Al)N-coated polycrystalline cubic boron nitride compact in cutting of hardened steel / T. Wada, H. Hanyu // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 264. – P. 1–8. – doi: 10.1088/1757-899X/264/1/012017.
101. Coelho, R. T. Tool wear when turning hardened AISI 4340 with coated PcBN tools using finishing cutting conditions / R. T. Coelho, E. G. Ng, M. A. Elbestawi // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. – 2007. – Vol. 47. – P. 263–272. – doi: 10.1016/j.ijmachtools.2006.03.020.
102. Galoppi, G. de S. Hard turning of tempered DIN 100Cr6 steel with coated and no coated CBN inserts / G. de S. Galoppi, M. S. Filho, G. F. Batalha // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2006. – No. 179. – P. 146–153. – doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.03.067.
103. Bartosik, M. Influence of phase transformation on the damage tolerance of Ti - Al-N coatings / M. Bartosik, H. J. Bohm, C. Krywka, Z. L. Zhang, P. H. Mayrhofer // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 155. – P. 153–157. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.06.001.
104. Cowley, J. M. Diffraction physics / J. M. Cowley. – Amsterdam: North-Holland, 1975. – 420 p.
105. WinXPow Software [Электронный ресурс] / STOE & CIE GmbH. – 2002.
106. Match! Software [Электронный ресурс] / Crystal Impact GbR. – 2016.
107. Зеер, Г. М. Исследование фазообразования при твердофазном спекании нанопорошков оксидов цинка и олова / Г. М. Зеер, Е. Г. Зеленкова, Л. А. Скоробогатова // *Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы*. – 2019. – № 6. – С. 115–116.

108. Decker, B. F. The crystal structure of the Ni–Mo–Al equivalent of the sigma phase / B. F. Decker, J. S. Kasper // *Acta Crystallographica*. – 1954. – Vol. 7, No. 1. – P. 77–80.
109. Lv, R. High pressure sintering of cubic boron nitride compacts with Al and AlN / R. Lv, J. Liu, Y. J. Li [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2008. – Vol. 17, No. 12. – P. 2062–2066. – doi: 10.1016/j.diamond.2008.07.002.
110. Rogl, P. Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems / P. Rogl, J. C. Schuster. – Materials Park : ASM International, 1992.
111. Sridar, S. Thermodynamic modelling of Al-B-N system / S. Sridar, R. Kumar, K. C. H. Kumar. — Текст : непосредственный // *Calphad*. — 2019. — Vol. 65. — P. 291–298. — ISSN 0364-5916. — doi: 10.1016/j.calphad.2019.03.008.
112. Sigworth, G. K. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys / G. K. Sigworth // *Metallurgical Transactions A*. – 2013. – Vol. 15A. – P. 104–110. – doi: 10.1179/cm.1977.16.1.104
113. Гусев, А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений / А. И. Гусев. – Москва : Наука, 1991. – 286 с.
114. Liu, Y. Effects of TiAl Alloy as a Binder on Cubic Boron Nitride Composites / Y. Liu, W. Zhang, Y. Peng [et al.] // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, No. 21. – Art. 6335. – doi: 10.3390/ma14216335.
115. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в ... т. Т. 1 / Н. П. Лякишев. – Москва : Машиностроение, 1996. – С. 461–464.
116. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в ... т. Т. 1 / Н. П. Лякишев. – Москва : Машиностроение, 1996. – С. 734–736.
117. Niihara, K. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman // *Journal of Materials Science Letters*. – 1982. – Vol. 1. – P. 13–16. – doi: 10.1007/BF00724706.

118. Lawn, B. R. Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture / B. R. Lawn, E. R. Fuller // *Journal of Materials Science*. – 1975. – Vol. 10, No. 12. – P. 2016–2024. – doi: 10.1007/BF00557479.
119. Tanaka, K. Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness: the inclusion core model / K. Tanaka // *Journal of Materials Science*. – 1987. – Vol. 22, No. 4. – P. 1501–1508. – doi: 10.1007/BF01233154.
120. Klimczyk, P. Cubic boron nitride based composites for cutting applications / P. Klimczyk, P. Figiel, I. Petrusha, A. Olszyna // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2011. – Vol. 44. – P. 198–204.
121. Durst, K. Indentation size effect in metallic materials: Modeling strength from pop-in to macroscopic hardness using geometrically necessary dislocations / K. Durst, B. Backes, O. Franke, M. Göken // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54, No. 9. – P. 2547–2555. – doi: 10.1016/j.actamat.2006.01.036.
122. Andrejovska, J. Hardness and Indentation Load/Size Effect in Silicon based Ceramics / J. Andrejovska, J. Dusza // *Proceedings of the NANOCON*. – Roznov pod Radhostem, Czech Republic, 2009.
123. Buckle, H. Process in Micro-Indentation Hardness Testing / H. Buckle // *Metallurgical Reviews*. – 1959. – Vol. 4. – P. 49–100.
124. Mason, W. Importance of Load Cell Sensitivity in Determination of the Load Dependence of Hardness in Recording Microhardness Tests / W. Mason, P. F. Johnson, J. R. Varner // *Journal of Materials Science*. – 1991. – Vol. 26. – P. 6576–6580. – doi: 10.1007/BF00553680.
125. Tarkanian, M. L. The Science of Hardness Testing and Its Research Applications / M. L. Tarkanian, J. P. Neumann, L. Raymond ; ed. by J. H. Westbrook and H. Conrad. – Metal Park, OH : American Society for Metals, 1973.
126. Li, H. The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals / H. Li, R. C. Bradt // *Journal of Materials Science*. – 1993. – Vol. 28. – P. 917–926. – doi: 10.1007/BF00400874.
127. Tabor, D. The hardness of Metals / D. Tabor. – Oxford : Oxford University Press, 1951.

128. Stevenson, M. E. Microhardness anisotropy and the indentation size effect on the basal plane of single crystal hematite / M. E. Stevenson, M. Kaji, R. C. Bradt // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 22. – P. 1137–1148. – doi: 10.1016/S0955-2219(01)00415-0.
129. Gong, J. Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics / J. Gong, J. Wu, Z. Guan // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 19, No. 15. – P. 2625–2631. – doi: 10.1016/S0955-2219(99)00043-6.
130. Berriche, R. Effect of load on the hardness of hot isostatically pressed silicon nitride / R. Berriche, R. T. Holt // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – Vol. 76, No. 6. – P. 1602–1604. – doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03946.x.
131. Liu, Y. Study on D6AC Steel PCBN Hard Turning and Optimization / Y. Liu, S. Huang, R. Li [et al.] // *Materials*. – 2026. – Vol. 19, No. 9. – Art. 1850. – doi: 10.3390/ma19091850.
132. Vlasveld, A. C. Characterization and performance of partially filtered arc TiAlN coatings / A. C. Vlasveld, S. G. Harris, E. D. Doyle, D. B. Lewis, W.-D. Munz // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 149, No. 2-3. – P. 217–223. – doi: 10.1016/S0257-8972(01)01448-7.
133. Thornton, J. A. Stress-related effects in thin films / J. A. Thornton, D. W. Hoffman // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 171, No. 1. – P. 5–31. – doi: 10.1016/0040-6090(89)90030-8.
134. Bouzakis, K.-D. The influence of the coating thickness on its strength properties and on the milling performance of PVD coated inserts / K.-D. Bouzakis, S. Hadjiyiannis, G. Skordaris [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 174-175. – P. 393–401. – doi: 10.1016/S0257-8972(03)00678-9.
135. Vereschaka, A. Influence of the thickness of multilayer composite nano-structured coating Ti-TiN-(Ti,Al,Si)N on the tool life of metal-cutting tools and the nature of wear / A. Vereschaka, S. Grigoriev, N. Sitnikov [et al.] // *Coatings*. – 2019. – Vol. 9, No. 11. – P. 730–757. – doi: 10.3390/coatings9110730.

136. Cook, R. F. Fracture sequences during elastic–plastic indentation of brittle materials / R. F. Cook // *Journal of Materials Research*. – 2019. – Vol. 34, No. 10. – P. 1633–1644. – doi: 10.1557/jmr.2019.112.
137. Pavlov, S. Hardness and Indentation Size Effect in Cubic Boron Nitride Materials (BL and BH Groups) / S. Pavlov, A. Yurkov, M. Andrianov // *Journal of Material Science and Technology Research*. – 2024. – Vol. 11, Iss. 4. – P. 107–115. – doi: 10.70322/htm.2024.10006.
138. Bartosik, M. Influence of phase transformation on the damage tolerance of Ti-Al-N coatings / M. Bartosik, H. J. Böhm, C. Krywka [et al.] // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 155. – P. 153–157. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.06.001.

ГОСТ 3. 1117 – 85 Форма 2									
Дубл.								Изм.	Дата
Взам.								Лист	№ докум.
Подп.								Подпись	1
Разраб.									
Провер.									
Принял.									
Утверд.									
Н.контр.									
ООО «Микробор»					МТСА 25000-00026				
 «УТВЕРЖДАЮ» <i>С.В. Мухоморов</i> «21» апреля 2026г.									
Проверил <i>[Signature]</i> подпись Разработал <i>[Signature]</i> подпись									
Ф.И.О. <i>Мухоморов С.В.</i> Ф.И.О. <i>Мухоморов С.В.</i>									
Комплект технологической документации на процесс изготовления пресс-порошка МВР 6530М									
ТУ									



ООО «Микробор» - ИНН 9723065341 - КПП 772301001 - ОГРН 1167746834736
109316, г. Москва, пр-кт Волгоградский,
д. 42, корпус 5, помещ. 2Н



УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

ООО «Микробор»

Богданов Ф.Н.

АКТ

о производственных испытаниях

Настоящим подтверждаем, что технологический регламент на процесс изготовления сверхтвердых режущих изделий со средним содержанием cBN (65 об. %), разработанный в рамках диссертационной работы Павлова Степана Сергеевича на тему «Сверхтвердые керамические композиционные материалы на основе кубического нитрида бора — оптимизация структуры и свойств» по специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», прошел производственные испытания в ООО «Микробор» и был признан пригодным для изготовления режущих пластин со средним содержанием cBN для высокоскоростной чистовой и получистовой обработки закаленных сталей с твердостью более 54 HRC. На промышленном оборудовании, в условиях действующего производства выпущена опытная партия пластин типа «CNGA120412» в количестве 50 шт и установочная партия для изделий «SNGA120412» в количестве 40 шт отгружена заказчику.

Главный технолог
ООО «Микробор»

М.А. Андрианов

22.04.2017.

Директор производства
ООО «Микробор»

С.В. Помогайбо



+7 (495) 984 35 75



www.micrabor.com



info@micrabor.com

Протокол испытаний тестовых изделий № 250130-НУ-1



Дата испытаний: 30.01.2025

Информация о партии бланков

№ партии: DNA650;Ш1083;Ш1056;Ш1050;
Комментарии: -

Информация об испытываемом изделии

Разбраковка № -
Тип пластины: CNGA120412503015N-B028-MBR65303
Комментарии: -
№ задания: -

Информация об оборудовании и обрабатываемом материале

Материал: ШХ15/ДУ
Тип обработки: Точение на удар
Тип державки: CCLNL 2525 M12
Тип оборудования: токарный станок Doosan Puma 240

Условия и результаты испытаний

Пластина/кромка	DNA650	Ш1056	Ш1083	Ш1050			
Диаметр обработки (d), мм	151->2	151->2	151->2	151->2			
Длина обработки (L), мм	3.6	3.6	3.6	3.6			
Скорость резания (v), м/мин	150	150	150	150			
Подача (S), мм/об	0.11	0.11	0.11	0.11			
Глубина (a), мм	0.2	0.2	0.2	0.2			
Число проходов (i)	18	18	18	18			
Время обработки (t), мин	20	20	20	20			
Сколы и выкрашивания	-	*	-	-			
Износ по задней поверхности, мкм	259	465	301	282			
Твердость HRC: У3	60.8-77.2	64.1-77.1	62.6-76.8	62-76			

Заключение по результатам проведения испытаний:

* - скол;

Подписи ответственных лиц

Испытание провел оператор токарного станка: Потапов Д.П.
Заклучение по результатам сделал сотрудник: Потапов Д.П.

Обозначение: CNGA120412503015N-B028-MBR65303

Время: 20 мин (DNA650)

Время: 20 мин (Ш1056)



249 мкм



500 мкм

Передняя поверхность

Передняя поверхность



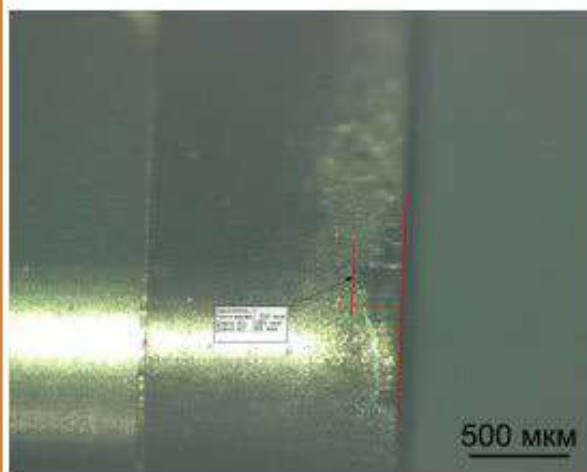
249 мкм



500 мкм

Фаска

Фаска



500 мкм



500 мкм

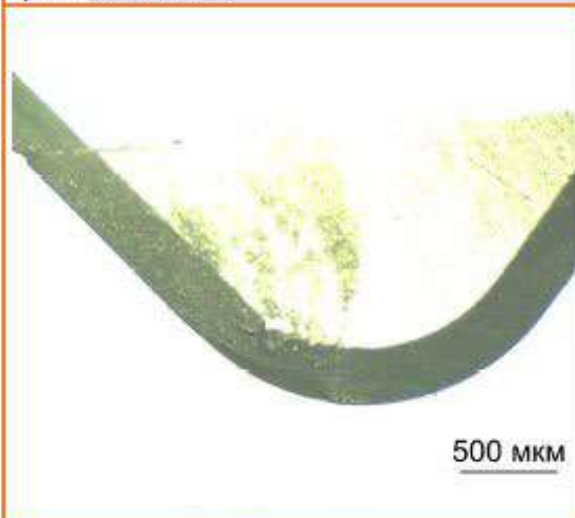
Задняя поверхность

Задняя поверхность

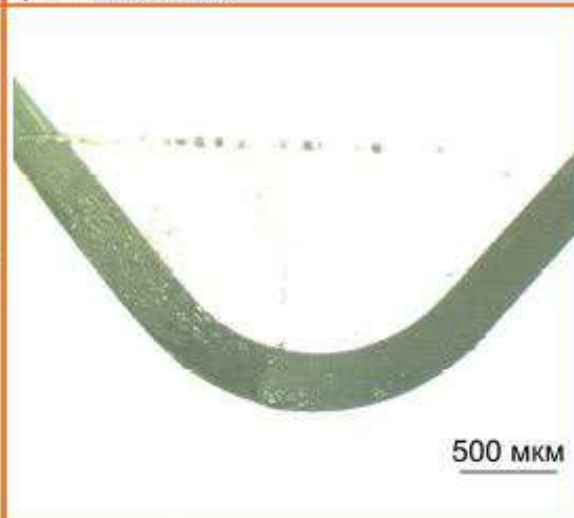
Обозначение: CNGA120412S03015N-B028-MBR6530Э

Время: 20 мин (Ш1083)

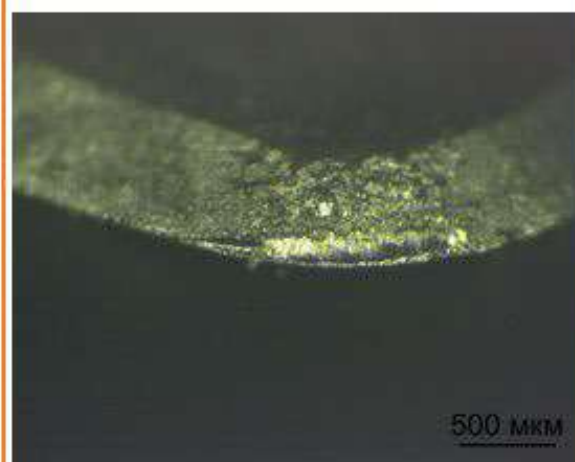
Время: 20 мин (Ш1050)



Передняя поверхность



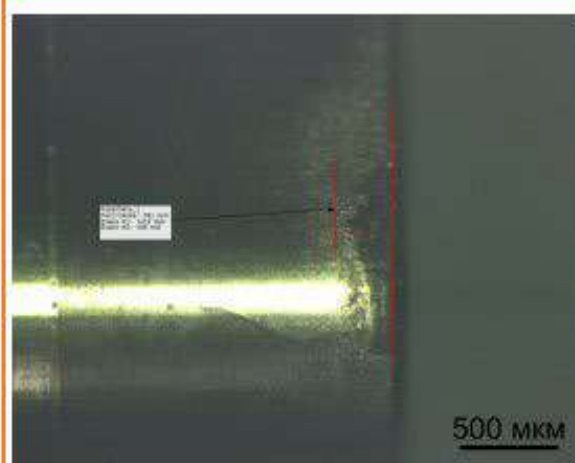
Передняя поверхность



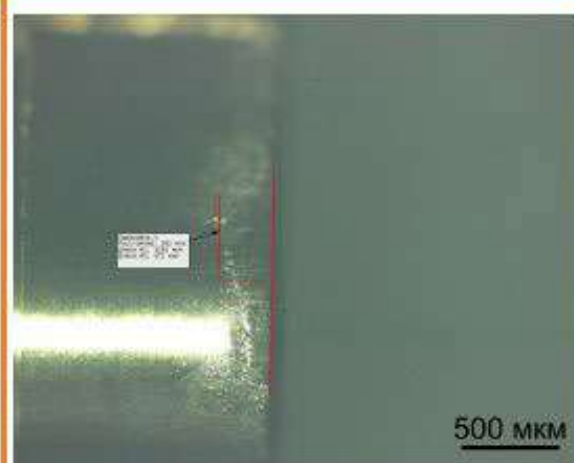
Фаска



Фаска



Задняя поверхность



Задняя поверхность