

ЛИТЕРАТУРА

1. Обработка металлов давлением в машиностроении /П. И. Полухин [и др.]. – М. Машиностроение, 1983. – 273 с.
2. Астапчик С. А. Лазерные технологии в машиностроении и металлообработке/ С. А. Астапчик, В. С. Голубев, А. Г. Маклаков. – Минск, Белорус. Наука, 2008. – 251 с.
3. Коваленко, В. С. Лазерная технология. – Киев: Высш. шк., 1989. – 280 с.
4. Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн.6. Основы лазерного упрочнения сплавов/ Под ред. А. Г. Григорьянца. – М.: Высш. шк., 1988. – 159 с.
5. Лисовский, А. Л. Лазерное упрочнение штампового инструмента/А. Л. Лисовский, И. В. Плетнёв. – Могилёв // Вестник Белорусско-Российского университета, 2008, №3 (20). – С. 90–94.
6. Голубев, В. С. Лазерная поверхностная обработка материалов и пути повышения ее эффективности / В. С. Голубев, В. И. Гуринович И. А. Романчук. – Минск //Вестник Физико-Технического института НАНБ. – №5. – 2017.
7. Кане М.М Основы исследований, изобретательства и инновационной деятельности в машиностроении: учебник / М. М. Кане. – Минск, Высшэйшая школа, 2018. – 366 с.

Поступила 05.01.2022

УДК 621.762:621.921

Сенюць В. Т., Парницкий А. М., Валькович И. В., Жорник В. И.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХТВЕРДОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО BN, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ ВЮРЦИТНОГО BN С ДОБАВКАМИ АЛЮМИНИЯ

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,

Минск, Беларусь

Разработана математическая модель технологического процесса синтеза в условиях высоких давлений и температур поликристаллического сверхтвердого материала на основе кубического нитрида бора (сBN). Сверхтвердый материал получен на основе порошка вюрцитного BN (wBN), модифицированного алюминием, являющимся инициатором процесса фазового превращения wBN→сBN. В результате моделирования рассчитаны граничные P, T-параметры синтеза сверхтвердого материала и необходимое количество добавки алюминия. Установлено, что синтез материала с твердостью на уровне 28–30 ГПа необходимо осуществлять в диапазоне давлений 5–7 ГПа при температурах 2100–2250 °С, а содержание добавки алюминия должно составлять 7,5–10,0 мас. %.

Введение. Синтез поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе кубического нитрида бора (сBN) с заданными структурно-фазовым составом и физико-механическими характеристиками является важной задачей инструментального производства. Известно, что ПСТМ из кубического BN, как правило, получают либо спеканием порошков сBN и композиций на их основе, либо за счет фазового превращения графитоподобного/вюрцитного BN в условиях высоких давлений и температур [1].

Поликристаллические сверхтвердые материалы на основе вюрцитного нитрида бора (wBN), известные под марками «гексанит-Р» (композит-10), ПТНБ (композит-09), «вюрцин», «вюрбон» и др., получают методом горячего прессования порошка wBN в условиях высоких давлений и температур, при которых происходит частичное или полное превращение wBN в кубический нитрид бора (сBN). Отличительной особенностью ПСТМ на основе wBN является их мелкозернистая (нанодисперсная) структура, дающая возможность эксплуатировать данный материал при значительных ударных нагрузках [2].

Физико-механические свойства поликристаллов на основе сBN, полученные из wBN, зависят от структуры материала, которая, в свою очередь, в значительной степени определяется механизмами фазового превращения wBN→сBN, зависящими от параметров термобарической обработки [3]. На режимы фазового превращения может влиять и использование добавок. Известно, что применение добавок сBN, В, TiB₂ может способствовать как незначительному снижению температуры превращения wBN в сBN при заданном давлении, так и приводить к повышению давления и температуры превращения вюрцитного BN в кубический BN [4].

Повысить эффективность превращения wBN в кубическую модификацию BN в процессе спекания под давлением wBN позволяет прокатка исходных порошков wBN [5], введение в реакционную шихту ультрадисперсных (наноструктурных) порошков алмаза [6], а также механоактивация wBN, в т. ч. с наноалмазами [7].

В [8; 9] было показано, что предварительное химико-термическое модифицирование порошков графитоподобного или вюрцитного BN алюминием способствует более значительному снижению параметров фазового превращения указанных фаз в сBN и формированию поликристаллического материала на его основе с высоким уровнем микротвердости и трещиностойкости.

Поскольку сверхтвердые материалы на основе сBN получают с использованием дорогостоящей оснастки при экстремально высоких давлениях и температурах, задача определения оптимальных параметров синтеза таких ПСТМ, обеспечивающих их минимальную себестоимость при заданном уровне эксплуатационных показателей материала, представляется актуальной.

Цель данной работы – разработка экспериментально-статистической модели получения ПСТМ на основе кубического BN из вюрцитного BN, модифицированного алюминием, в условиях высоких давлений и температур.

Методики и исходные материалы. В качестве исходного материала для синтеза ПСТМ применяли наноструктурный порошок wBN динамического синтеза производства ПАО «Запорожский абразивный комбинат» (Украина) с размером зерен 0,1–0,3 мкм. Общее содержание BN в исходном порошке составляет 98,0–98,9 % при содержании фазы wBN в диапазоне 95,5–96,1 %.

Далее на порошок wBN химико-термическим способом наносили инициатор фазового превращения, в качестве которого был выбран алюминий (Al). Для этого к навеске порошка wBN добавляли порошок алюминиевой пудры (ГОСТ 5494-95) в пределах концентраций 5–10 мас. %, перемешивали и осуществляли отжиг смеси в герметичном контейнере в парах галогенидов алюминия при температуре 900 °С в течение 1,5–3,0 ч.

Обработку wBN после модифицирования в условиях высоких давлений и температур проводили в аппарате высокого давления (АВД) типа «наковальня с лункой» при давлениях 4–7 ГПа и температурах до 2200 °С. В качестве среды, передающей давление, служил контейнер из литографского камня, внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом.

Микротвердость по Виккерсу и трещиностойкость исследуемых образцов измерялись на микротвердомере ПМТ-3. Измерения микротвердости осуществлялись по ГОСТ 9450–76 и нагрузкой 50–200 г. Погрешность измерений составляла ± 5 %. Определение коэффициента трещиностойкости или вязкости разрушения K_{1с} спеченных композитов выполнены при нагрузке 200 г.

Результаты и их обсуждение. Математическую модель уравнения отклика от независимых переменных с учетом эффектов их взаимодействий и ошибки эксперимента представляем в виде полинома второй степени:

$$y = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq k} b_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq l \leq k} b_{il} x_i x_l + \sum_{1 \leq i \leq k} b_{ii} x_i^2,$$

где y – параметр оптимизации;

k – число факторов;

i, l – номера факторов, $i \neq l$;

x_i, x_l – варьируемые факторы;

b_0, b_i, b_{il}, b_{ii} – коэффициенты регрессии, описывающие направление и степень влияния каждого из факторов на параметр оптимизации.

Для получения модели процесса получения ПСТМ в виде полинома второй степени реализован некомпозиционный план второго порядка. Использование некомпозиционных планов, предусматривающих всего три уровня варьирования факторов (+1, 0, -1), упрощает и удешевляет проведение эксперимента. Некомпозиционные планы характеризуются наличием в строках матрицы планирования большого числа нулей, в результате чего существенно упрощается вычисление коэффициентов модели [10; 11].

На основе априорной информации были выбраны уровни и интервалы варьирования факторов (табл. 1)

Таблица 1 – Уровни и интервалы варьирования факторов

Факторы (параметры)	Кодовое обозначение	Интервалы варьирования	Уровни факторов		
			основной 0	верхний +1	нижний -1
Температура спекания T , °C	x_1	250	2000	2250	1750
Давление, Р ГПа	x_2	1,5	5,5	7,0	4,0
Количество добавки порошка алюминия C_{Al} , мас. %	x_3	2,5	7,5	10	5

Матрица некомпозиционного плана второго порядка для трех факторов представлена в табл. 2.

В соответствии с условиями опытов (табл. 2) проводили термобарическое спекание модифицированного wBN и измеряли значения твердости. Значения Y_{HV} , указанные в табл. 2, получены как средние из 3 измерений.

Таблица 2 – Матрица планирования и результаты опытов

Номер опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	x_1^2	x_2^2	x_3^2	Y_{HV} , ГПа
1	+	+	+	0	+	0	0	+	+	0	39,6
2	+	+	-	0	-	0	0	+	+	0	4,8
3	+	-	+	0	-	0	0	+	+	0	26,0
4	+	-	-	0	+	0	0	+	+	0	7,5
5	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25,1
6	+	+	0	+	0	+	0	+	0	+	36,0
7	+	+	0	-	0	-	0	+	0	+	33,1
8	+	-	0	+	0	-	0	+	0	+	29,3
9	+	-	0	-	0	+	0	+	0	+	24,5
10	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	28,2
11	+	0	+	+	0	0	+	0	+	+	34,0
12	+	0	+	-	0	0	-	0	+	+	30,0
13	+	0	-	+	0	0	-	0	+	+	5,4
14	+	0	-	-	0	0	+	0	+	+	5,2
15	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25,5

По данным опытов, проведенных согласно матрице планирования, получена модель, характеризующая зависимость Y_{HV} от исследуемых факторов процесса, представляющая полином второй степени:

$$Y_{HNV} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2. \quad (1)$$

Коэффициенты модели вычисляли по приведенным в [10] формулам.

$$b_0 = \frac{1}{3} \sum_{u=1}^3 y_{0u}; \quad b_i = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^{15} x_{ij} y_j; \quad b_{il} = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{15} x_{ij} x_{lj} y_j;$$

$$b_{ii} = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{15} x_{ij}^2 y_j - \frac{1}{16} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{15} x_{ij}^2 y_j - \frac{1}{6} \sum_{u=1}^3 y_{0u}.$$

После вычислений получены следующие значения коэффициентов уравнения регрессии (с округлением до 3-х знаков после запятой):

$$b_0 = 26,27; \quad b_1 = 3,28; \quad b_2 = 13,34; \quad b_3 = 1,49; \quad b_{12} = 4,08; \quad b_{13} = -0,48; \quad b_{23} = 0,95; \quad b_{11} = 2,64;$$

$$b_{22} = -9,43; \quad b_{33} = 1,82.$$

Дисперсию $s^2\{Y_{HNV}\}$ параметра оптимизации определяли по результатам опытов в центре плана (табл. 2, опыты 5; 10; 15). Для вычисления дисперсии $s^2\{Y_{HNV}\}$ составлена вспомогательная таблица (табл. 3).

Таблица 3 – Вспомогательная таблица для расчета $s^2\{Y_{HNV}\}$

Номер опыта в центре плана	Y_{HNV}	$\overline{Y_{HNV}}$	$Y_{HNV} - \overline{Y_{HNV}}$	$(Y_{HNV} - \overline{Y_{HNV}})^2$
5	25,1	26,3	-1,2	1,36
10	28,2		1,9	3,74
15	25,5		-0,8	0,59
$s^2\{Y_{HNV}\} = \frac{s_E}{n_0 - 1} = \frac{5,69}{3 - 1} = 2,84$				$s_E = \sum (Y_{HNV} - \overline{Y_{HNV}})^2 = 5,69$

Дисперсии, характеризующие ошибки в определении коэффициентов уравнения регрессии, вычисляли по приведенным в [10] формулам при числе факторов $k = 3$. Получены следующие значения дисперсий:

$$s^2\{b_0\} = \frac{1}{3} s^2\{Y_{HNV}\} = 0,95; \quad s^2\{b_i\} = \frac{1}{8} s^2\{Y_{HNV}\} = 0,36; \quad s^2\{b_{il}\} = \frac{1}{4} s^2\{Y_{HNV}\} = 0,71;$$

$$s^2\{b_{ii}\} = \frac{13}{48} s^2\{Y_{HNV}\} = 0,77.$$

Для проверки значимости коэффициентов модели находим их доверительные интервалы. Доверительный интервал Δb_0 коэффициента b_0 находим по выражению

$$\Delta b_0 = \pm t_T s\{b_0\} = \pm 1,986,$$

где t_T – табличное значение критерия Стьюдента; при числе степеней свободы f равном 30 и 5 %-ном уровне значимости $t_T = 2,04$.

$$f = (n-1) \cdot N = (3-1) \cdot 15 = 30,$$

где N – число опытов в матрице планирования;

n – число параллельных опытов.

Аналогично определяем доверительные интервалы коэффициентов b_i , b_{ij} , b_{ii}

$$\Delta b_i = \pm t_{TS} \{b_i\} = \pm 1,216; \quad \Delta b_{ij} = \pm t_{TS} \{b_{ij}\} = \pm 1,720;$$

$$\Delta b_{ii} = \pm t_{TS} \{b_{ii}\} = \pm 1,790.$$

Коэффициент значим, если его абсолютная величина больше доверительного интервала. Коэффициенты b_{13} и b_{23} меньше доверительного интервала, поэтому их можно признать статистически незначимыми и исключить из уравнения регрессии. Тогда уравнение регрессии (1) получает вид:

$$Y_{HV} = 26,27 + 3,28x_1 + 13,34x_2 + 1,49x_3 + 4,08x_1x_2 + 2,64x_1^2 - 9,43x_2^2 + 1,82x_3^2. \quad (2)$$

Адекватность полученной модели проверяем по F-критерию Фишера. Для вычисления дисперсии s_{ad}^2 адекватности находим сумму s_R квадратов отклонений расчетных значений \hat{Y}_{HV} от экспериментальных Y_{HV} во всех точках плана (табл. 2). Расчетные значения \hat{Y}_{HV} определяем по выражению (2), $s_E = 5,69$ (см. табл. 3).

Таблица 4 – Вспомогательная таблица для вычисления s_R

Номер опыта	Y_{HV}	\hat{Y}_{HV}	$Y_{HV} - \hat{Y}_{HV}$	$(Y_{HV} - \hat{Y}_{HV})^2$
1	39,6	40,2	-0,6	0,3
2	4,8	5,3	-0,5	0,3
3	26,0	25,5	0,5	0,3
4	7,5	6,9	0,6	0,3
5	25,1	26,3	-1,2	1,4
6	36,0	35,5	0,5	0,3
7	33,1	32,5	0,6	0,3
8	29,3	28,9	0,4	0,1
9	24,5	26,0	-1,5	2,1
10	28,2	26,3	1,9	3,7
11	34,0	33,5	0,5	0,3
12	30,0	30,5	-0,5	0,3
13	5,4	6,8	-1,4	2,0
14	5,2	3,8	1,4	1,9
15	25,5	26,3	-0,8	0,6
$s_R = \sum (Y_{HV} - \hat{Y}_{HV})^2 = 14,2$				

Находим дисперсию:

$$s_{ад}^2 = \frac{s_R - s_E}{N - k' - (n_0 - 1)} = \frac{14,2 - 5,69}{15 - 8 - (3 - 1)} = 1,69,$$

где N – общее количество опытов;

k' – количество коэффициентов аппроксимирующего полинома (количество значимых факторов);

n_0 – количество опытов в центре плана.

Дисперсия $s^2\{Y_{HV}\} = 2,84$ (см. табл. 3), поэтому расчетное значение F-критерия:

$$F_p = \frac{s_{ад}^2}{s^2\{Y_{HV}\}} = 0,6.$$

Табличное значение F-критерия при 5 %-ном уровне значимости и числах степеней свободы для большей дисперсии $m_1 = N - k' - n_0 + 1 = 5$, меньшей дисперсии $m_2 = n_0 - 1 = 2$, $F_T = 19,37$. Так как $F_p < F_T$, полученная модель (2) адекватна при 5 %-ном уровне значимости.

Анализ уравнения (2) показывает, что в пределах установленных интервалов варьирования факторов увеличение фактора x_1 в большей степени влияет на увеличение показателя твердости, чем у факторов x_2 и x_3 , однако в связи с наличием квадратичных членов в уравнении (2) зависимость эта носит нелинейный характер, что наиболее сильно проявляется через фактор x_1 .

Для удобства интерпретации полученных результатов и использования уравнения (2) для практических расчетов необходимо перейти от кодированных значений (x_1, x_2, x_3) факторов к натуральным значениям (T, P, C_{Al}). Для этого использовали следующие формулы:

$$x_1 = \frac{T - T_0}{\Delta T}; \quad x_2 = \frac{P - P_0}{\Delta P}; \quad x_3 = \frac{C_{Al} - C_{Al0}}{\Delta C_{Al}},$$

где T_0, P_0, C_{Al0} – натуральные значения факторов на основных уровнях;

$\Delta T, \Delta P, \Delta C_{Al}$ – значения интервалов варьирования.

Таким образом, в соответствии с табл. 1:

$$x_1 = \frac{T - 2000}{250}; \quad x_2 = \frac{P - 5,5}{1,5}; \quad x_3 = \frac{C_{Al} - 7,5}{2,5}.$$

С учетом перехода к натуральным значениям факторов уравнение регрессии (2) примет вид:

$$Y_{HV} = 100,49 - 0,0747 \cdot T + 0,22 \cdot P - 2 \cdot C_{Al} + 0,0027 \cdot T \cdot P - 0,000016 \cdot T^2 - 0,45 \cdot P^2 + 0,16 \cdot C_{Al}^2. \quad (3)$$

Уравнения регрессии (3) можно использовать для выбора технологических режимов термобарического спекания ПСТМ, обеспечивающих оптимальные значения твердости в зависимости от исследуемых факторов (T , P , C_{Al}). На рис. 1 представлены полученные с помощью уравнений (3) графические зависимости твердости от исследуемых факторов. При построении поверхности откликов (программа SigmaPlot 12) варьировались только два фактора.

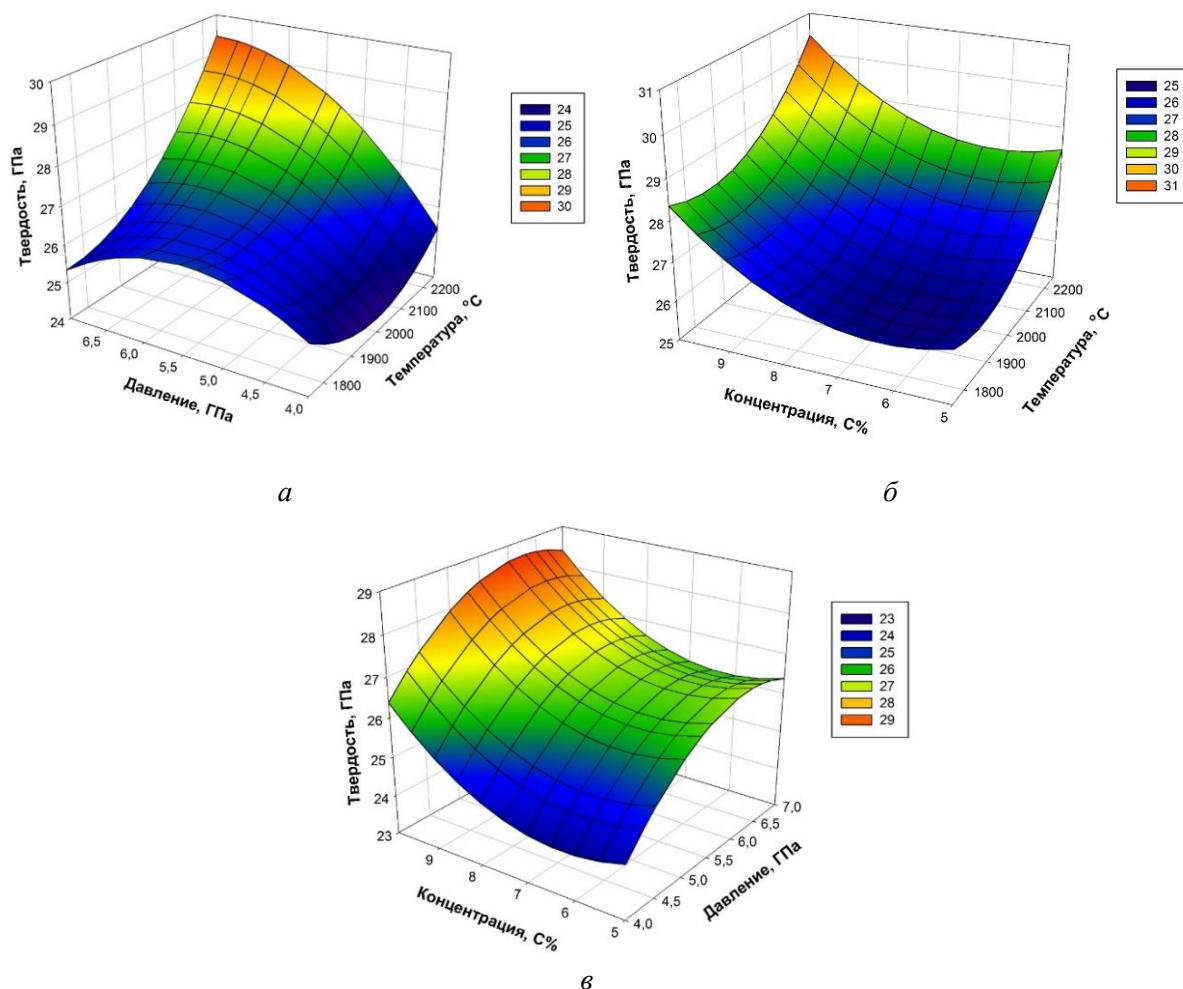


Рис. 1. Зависимость твердости Y_{HV} от технологических факторов (T , P , C_{Al}):
a – изменение твердости Y_{HV} от температуры T и давления P ($C_{Al} = 7,5$ мас. %);
б – изменение твердости Y_{HV} от температуры T и концентрации C_{Al} ($P = 5,5$ ГПа);
в – изменение твердости Y_{HV} от давления P и концентрации C_{Al} ($T = 2000$ °C)

Из рис. 1 видно, что с ростом температуры спекания T микротвердость материала повышается до определенного предела; дальнейшее увеличение T приводит к снижению микротвердости как вследствие рекристаллизации зерен sVN , так и в результате образования в материале графитоподобного VN [12]. Аналогично, изменение параметров давления P и концентрации добавки C_{Al} влечет за собой такие же изменение значения показателя микротвердости, но в меньшей степени. При этом значения микротвердости HV на уровне 28,5–30,4 ГПа обеспечиваются при температурах $T = 2100 \dots 2250$ °C, давлениях $P = 5,5 \dots 7,0$ ГПа и концентрации добавки $C_{Al} = 7,5 \dots 10,0$ мас. %.

Сверхтвердый материал с достигнутыми свойствами может быть использован для лезвийной обработки закаленных до уровня 55–64 HRCэ сталей [13]. Дальнейшее увеличение указанных параметров сопряжено с повышением параметров спекания, что технически усложняет задачу получения сверхтвердого материала и увеличивает его себестоимость.

Заклучение. На основании полученных результатов показано, что для синтеза ПСТМ с микротвердостью на уровне 28,5–30,4 ГПа параметры процесса спекания в условиях высоких давлений и температур должны находиться в следующих пределах: давление $P = 5,5 \dots 7,0$ ГПа, температура $T = 2100 \dots 2250$ °С. Для получения материала с указанными характеристиками количество добавки алюминия необходимо варьировать в пределах $C_{Al} = 7,5 \dots 10,0$ мас. %.

Практическая проверка полученной экспериментально-статистической модели показала ее адекватность в пределах выбранных интервалов варьирования технологических параметров спекания при высоких давлениях и температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструменты из сверхтвердых материалов / Г. П. Богатырева [и др.] ; под ред. Н. В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005. – 555 с.
2. Курдюмов, А. В. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора / А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич. Киев: Наук. думка, 1979. – 188 с.
3. Олейник, Г. С. Структурные механизмы формирования керамики на основе вюрцитной модификации нитрида бора / Г. С. Олейник // Сверхтвердые материалы. – 1993. – № 6. – С. 3–12.
4. Akashi, T. Effect of TiB₂ and boron additions on the stability of wurtzite-type boron nitride at high temperatures and pressures / T. Akashi, A. Sawaoka, S. Saito // J. Am. Ceram. Soc. 1978. V.61 (5–6). P. 245–246.
5. Волкогон, В. М. Влияние сдвиговых напряжений на полиморфные превращения в вюрцитном нитриде бора / В. М. Волкогон // Сверхтвердые материалы. – 2003. №1. – С. 22–31.
6. Волкогон, В. М. Особенности фазовых превращений в системе «BN–алмаз» в зависимости от характеристик алмаза при ее спекании в условиях высоких давлений / В. М. Волкогон, С. К. Аврамчук, А. В. Степаненко и др. // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: Материалы 17-го Междунар. науч.-техн. семинара, 20–24.02.2017, г. Свалява. Киев: АТМ Украины, –2017. – С. 71–73.
7. Сенюць, В. Т. Синтез ПСТМ из механоактивированного вюрцитного нитрида бора с добавками наноалмазов / В. Т. Сенюць, С. А. Ковалева, И. В. Валькович, Е. И. Мосунов // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 14-й Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 9–11 сентября 2020 г.) / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, – 2020. – С. 423–429.
8. Senyut, V. T. Synthesis of polycrystalline cubic boron nitride from hexagonal boron nitride after mechanical activation and modification with aluminum / V. T. Senyut, P. A. Vityaz, S. A. Kovalyova, E. I. Mosunov, I. V. Valkovich, T. V. Gamzeleva // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Vol.7. No.1. P.53–57.
9. Сенюць, В. Т. Синтез сверхтвердого материала на основе модифицированного вюрцитного нитрида бора / В. Т. Сенюць // Материалы 19-го Международного научно-технического семинара «Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте», Словакия, г. Кошице. 18–22 февраля 2019 – Киев: АТМ Украины, 2019. – С. 184–188.
10. Спиридонов, А. А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / А. А. Спиридонов. – Москва: Машиностроение, 1981. – 184 с.
11. Хейфец, М. Л. Математическое моделирование технологических процессов / М. Л. Хейфец. Новополоцк: ПГУ, 1999. – 104 с.
12. Голубев, А. С. Нитрид бора. Структура, свойства, получение / А. С. Голубев, А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич. – Киев: Наук. думка, 1987. – 200 с.
13. Финишная обработка поверхностей при производстве деталей / С. А. Клименко [и др.]; под общ. ред. С. А. Чижика, М. Л. Хейфеца. – Минск: Беларуская. навука, 2017. – 376 с.

Поступила 29.04.2022