

10. Глазов В. М., Татиевская С.И., Глаголева Н. И. Жидкие полупроводники. – М.: Наука, 1967. – 244 с.
11. Европ. пат. № 0116403, МКИ В24 D 3/4, С 09 К 3/14. An abrasive article / С. Phaal, N. J. Pirkin, R. P. Burnand. – Опубл. 22.08.84.
12. Воронін Г. О., Осіпов О. С., Шульженко О. О. Композит на основі алмазу та карбїду кремнію, призначений для оснащення бурового інструменту // Минералог. журн. – 1995. - № 6. – С. 90–95.
13. Волков В. К., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации // Физика горения и взрыва. – 1990. – № 3. – С. 123–125.
14. Пат. № 34174А Україна, М. клб С22С 26/00. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / М. В. Новіков, О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, О. О. Бочечка. – Опубл. 15.02. 01; Бюл. № 1.
15. Пат. на корисну модель № 21897, МПК (2006) С01В 31/00 (2007.01). Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. – Опубл. 10.04. 07; Бюл. № 4.
16. Алмазний полікристаллический композиційний матеріал и его свойства / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. А. Русінова, А. С. Осіпов и др. // Сверхтвердые материалы. – 2010. – № 6. – С. 3–14.
17. Алмазний полікристаллический матеріал для оснащення бурового інструмента / А. А. Шульженко, Р. К. Богданов, В. Г. Гаргін и др. // Пороодообразующий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 189-196.
18. Пат. України на винахід № 34175. Алмазно-твердосплавна пластина / М. В. Новіков, О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, О. О. Бочечка. – Опубл. 17.11.03; Бюл. № 11.
19. Дисперсно-упрочненные композиции алмаз-карбид кремния – новые материалы для машиностроения / С. К. Гордеев, А. Ю. Ежов, Т. Д. Каримбаев и др. // Композиты и наноструктуры. - 2015. – 7, № 2. – С. 61–71.

Надійшла 15.06.17

УДК 666.792.3

**К. В. Сліпченко**, асп., **Д. А. Стратійчук**, канд. техн. наук, **І. А. Петруша**, д-р техн. наук,  
**В. З. Туркевич**, член кор. НАН України

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ*

### ТЕРМОБАРИЧНЕ СПІКАННЯ КОМПОЗИТУ $cBN-Cr_3C_2$

*Здійснено спікання та досліджено характеристики спеченого композиту системи  $cBN-Cr_3C_2$ . Спікання виконано в умовах високого тиску (7,7 ГПа) та температурного діапазону 1500–2100 °С. Об'єкт дослідження – дві композиції з вмістом 50 та 90 об.%  $cBN$ . Суміші отримано мокрим змішуванням порошків  $cBN$  та  $Cr_3C_2$  у барабанному змішувачі PULVERISETTE 6 classic line. Вивчено фазовий склад керамоматричних композитів отриманих, шляхом термобаричної обробки сумішей. Отримані результати свідчать, що варіювання умов спікання приводить до зміни фазового складу та властивостей керамо-матричних композитів. Підвищення температури спікання приводить до зростання твердості досліджуваних композитів.*

**Ключові слова:** апарат високого тиску, надтверда кераміка, кубічний нітрид бору, фазовий склад, структура, твердість.

## Вступ

Матеріали на основі кубічного нітриду бору (сBN), є одними з найкращих для оброблення загартованих сталей, сірих чавунів і суперсплавів на основі нікелю. Їх використання зумовлено високою стійкістю до окислення та хімічною інертністю щодо до заліза і сплавів заліза [1]. Для комерційних потреб використовують полікристалічний матеріал на основі сBN з додаванням зв'язуючої фази (РсBN). Склад матеріалу варіюється залежно від умов оброблення та типу оброблюваних матеріалів. В 2007 фахівці ENSAM (Франція) досліджували працездатність керамо-матричних композитів на основі сBN в умовах фінішного оброблення жароміцного сплаву Inconel 718.

Виявлено, що найоптимальніший результат за зносостійкістю демонструє композит з низьким вмістом сBN (50–65%) та дрібними зернами (порядку 2–3 мкм) [2]. Відповідно до [3], зв'язуючі фази придатні для виробництва РсBN це метали IV–VI груп періодичної системи Менделєєва або їх сполуки, такі як TiC, TiCN, TiN. Хімічні реакції, що спостерігаються при термобаричному спіканні, зумовлюють утворення нових фаз. Саме тому важливий термодинамічний аналіз хімічних взаємодій між компонентами суміші, що можуть спостерігатись при спіканні [4]. Автори роботи [5] відмічають присутність тонких прошарків бориду хрому при спіканні системи сBN-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> методом гарячого пресування ( $p = 0,3$  МПа,  $T = 1400$  °С).

## Методика дослідження

Шихту для спікання готували з комерційного порошку Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> виробництва H.C. Starck (Німечина) з часточками середнього розміру часток 1,6 мкм та двох фракцій порошку сBN grade 2–4 виробництва E6 (Великобританія) з розміром часток 2,1 мкм та КМ 1/3. Склад вихідних сумішей наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Композиційний склад вихідних сумішей для термобаричного спікання

Серія	Вихідні компоненти	Об'ємне співвідношення компонентів
BL	сBN: Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	50:50
BH	сBN: Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	90:10

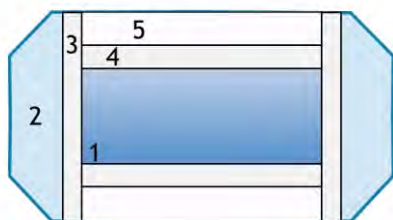


Рис. 1. Схема комірки високого тиску для АВТ Тор-20 у розрізі: 1 – досліджуваний зразок; 2 – контейнер з літографського каменю; 3 – графітовий трубчастий нагрівач; 4 – графітові пластини; 5 – теплоізоляційні вставки з пірофіліту

Перед спіканням вихідні компоненти шихти змішували в барабанному змішувачі PULVERISETTE 6 classic line в присутності Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> куль протягом 4 год в середовищі ізопропилового спирту. Після просушування, шихту для спікання запресовували в графітову капсулу та вмістили до в комірці високого тиску (рис. 1). Термобаричне оброблення здійснено в апараті високого тиску типу «тороїд» – АВТТ-20 під тиском 7,7 ГПа. Температуру спікання вибрали в межах 1500–2100 °С з кроком 200°. Режим зміни потужності в нагрівачі ( $W$ ) відповідав наступній схемі: підвищення потужності згідно з градуванням АВТТ-20 за

температурою  $T_{сп}(W)$  протягом 5 с, витримка даної потужності на встановленому рівні впродовж 45 с з подальшим поступовим її зниженням впродовж 10 с.

Для усунення залишкового графіту з поверхні зразків після спікання останні шліфували до розмірів  $d = 7$  мм та  $h = 3,18$  мм з використанням алмазних кругів. Перед дослідженням мікроструктури зразки відшліфовано з використанням алмазної суспензії (9 та 1 мкм) в апараті Struers Tegramin.

#### Характеристика зразків

Для визначення фазового складу зразків залежно від умов термобаричного спікання здійснено рентгенофазові дослідження на установці ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ ). Мікроструктурні дослідження проводили в лабораторії NanoLund з використанням скануючого електронного мікроскопа ZEISS LEO 1560. Густина зразків визначали прямим вимірюванням маси та об'єму. Пружні модулі досліджували методами ультразвукової діагностики [6]. Твердість зразків по Вікерсу досліджували на обладнанні ПМТЗ з навантаженням 100 Н.

#### Результати дослідження та їх обговорення

Дифрактограма вхідної суміші на основі cBN групи BN демонструє присутність двох фаз, кубічного нітриду бору ( $F-43m$ ) та карбіду хрому ( $Pnma$ ) з міжплослинною відстанню  $a = b = c = 0,36159$  нм та  $a = 0,55252$  нм,  $b = 0,28307$  нм,  $c = 0,14791$  нм відповідно. Результати фазового аналізу наведено в табл. 2. Термобаричне спікання в температурному діапазоні 1700–1900 °C не призводить до структурних чи фазових змін, що підтверджують рентгенографічні дослідження (рис. 2).

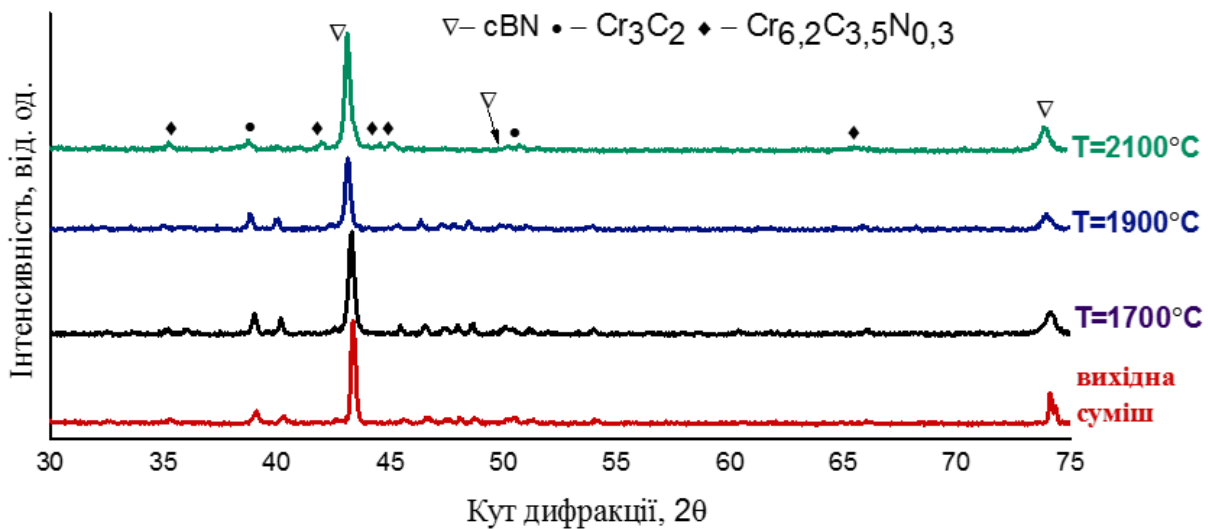


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма керамо-матричного композиту cBN–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (вміст cBN – 90 об.%)

При підвищенні температури спікання рентгеноструктурний аналіз фіксує утворення карбо-нітриду хрому з формулою Cr<sub>6,2</sub>C<sub>3,5</sub>N<sub>0,3</sub>, параметрами решітки  $a = 6.952$  нм,  $b = 9.255$  нм,  $c = 2.843$  нм та просторовою групою ( $Ama2$ ). Фазовий склад вихідної суміші та композиції для спікання при температурі 2100 °C наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Результати фазового аналізу композиції групи ВН

Фазовий склад шихти для спікання						Фазовий склад композиту після спікання при температурі 2100 °С							
2θ, град	I, % (екс)	cBN		Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		2θ, град	I, % (екс)	cBN		Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		Cr <sub>6,2</sub> C <sub>3,5</sub> N <sub>0,3</sub>	
		I, %	hkl	I, %	hkl			I, %	hkl	I, %	hkl		
35,265	4,5	-	-	3,6	104	35,243	4,2	-	-	-	-	9,1	111
39,035	15,4	-	-	15,4	112	38,248	2,3	-	-	-	-	-	-
40,251	8,9	-	-	12,7	203	38,755	7,7	-	-	4,2	112	3,5	040
42,622	3,3	-	-	3,1	105	40,018	1,7	-	-	3,5	203	-	-
43,333	100,0	100,0	111	-	-	40,987	2,3	-	-	-	-	1,2	140
45,581	3,7	-	-	2,9	204	41,984	4,7	-	-	-	-	4,7	211
46,577	6,0	-	-	7,7	211	43,128	100	100	111	-	-	3,0	031
47,487	4,7	-	-	6,4	006	45,072	4,6	-	-	-	-	4,7	131
48,054	5,1	-	-	5,6	114	50,219	3,5	5,0	002	-	-	-	-
48,697	5,7	-	-	6,2	212	50,739	4,2	-	-	-	-	3,4	231
50,138	4,3	-	-	5,0	301	51,564	1,9	-	-	0,1	205	1,2	311
50,451	6,0	5,0	002	-	-	65,548	7,6	-	-	1,2	017	4,5	002
51,200	4,0	-	-	3,8	015	73,914	32,2	37,6	022	0,1	315	-	-
54,021	4,2	-	-	3,6	115								
74,124	31,6	37,6	022	-	-								

Під час спікання композитів групи *BL* фазовий склад композиту залишається незмінним, структурних чи фазових зміни не відбувалось (рис. 3).

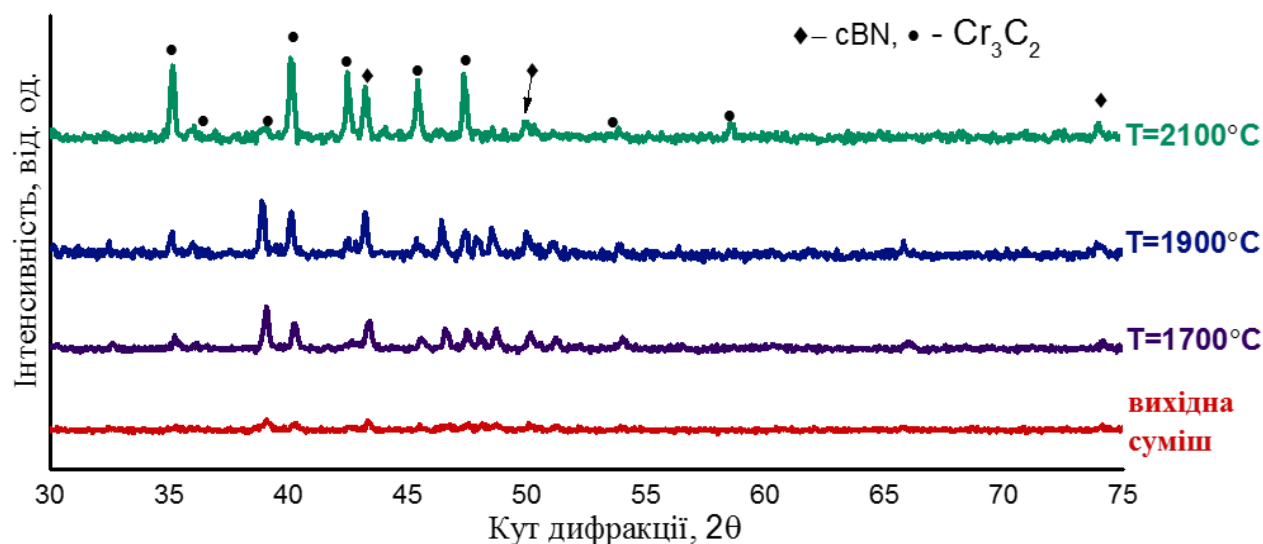


Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма керамо-матричного композиту cBN–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (вміст cBN – 50 об.%)

В структурах композиту cBN–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> після спікання в температурному інтервалі 1700–1900 °С (рис. 4) спостерігається рівномірний розподіл компонентів в об’ємі матеріалу.

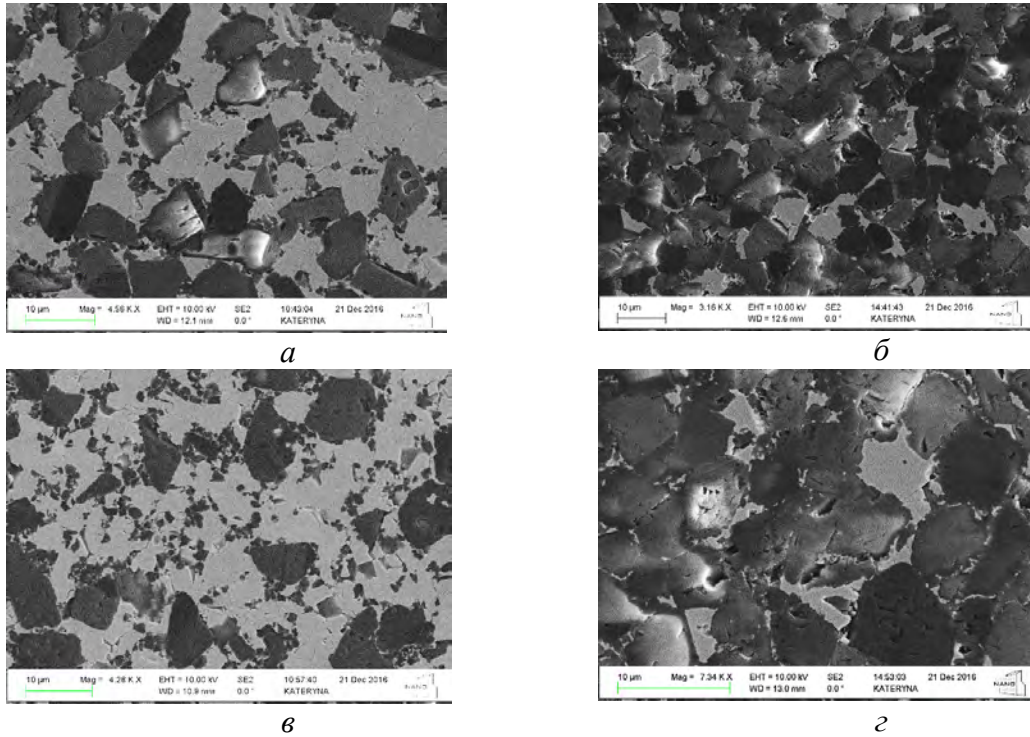


Рис. 4. Мікроструктури керамо-матричного композиту  $sBN-Cr_3C_2$ : а – 1700 °С група BL, б – 1700 °С група BH, в – 1900 °С група BL, г – 1900 °С група ( $sBN$  – темно-сірі чітко окреслені області,  $Cr_3C_2$  – світло-сірі області)

В зразках із вмістом  $sBN$  50 об.%  $Cr_3C_2$  фактично формує матричну структуру, що огортає частинки нітриду бору. При збільшенні вмісту  $sBN$  до 90 об.% у композиті групи BH формується каркас з  $sBN$  в якому розміщені зерна карбіду хрому.

Криві ущільнення композитів груп BL та BH, спечених в умовах високого тиску, мають вид залежностей з асимптотичним наближенням до деякого граничного значення (рис. 5 а), що зумовлено вихідним складом композиту. При температурі спікання понад 1700 °С густина зразків істотно не залежить від температури, структурні зміни відбуваються внаслідок рекристалізаційних процесів без істотної зміни густини.

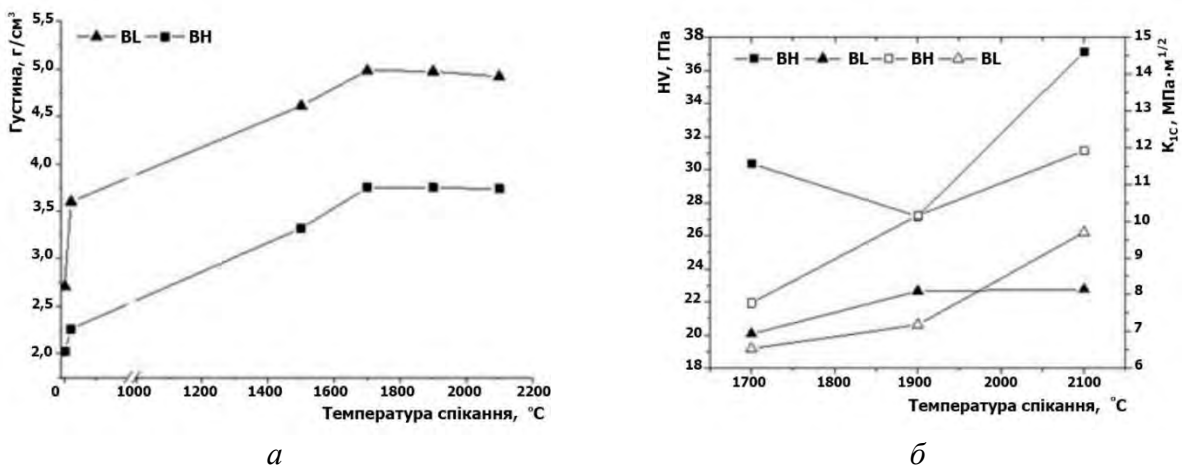


Рис. 5. Залежності густини (а), твердості та тріщиностійкості (б) композитів груп BH та BL від температури спікання

Механічні властивості спечених композитів наведено в табл. 3, підвищення температури спікання композитів групи ВН зумовлює зростання модуля Юнга – його значення досягає 642 ГПа при максимальній температурі спікання; для композитів групи ВЛ спостерігається обернена тенденція і зниження пружних властивостей.

Таблиця 3. Механічні властивості композитів після спікання

Система	$T_{\text{спікання}},$ °C	$\rho,$ г/см <sup>3</sup>	$E,$ ГПа	$G,$ ГПа	$B,$ ГПа	HV10, ГПа	$K_{1C},$ Па·м <sup>1/2</sup>
cBN:Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 50:50	1700	4,982	410,47	179,57	191,59	20,1	6,5
	1900	4,975	393,71	170,79	188,9	22,7	7,2
	2100	4,917	372,12	162,58	174,39	22,8	9,7
cBN:Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 90:10	1700	3,747	577,34	258,49	251,08	30,4	7,8
	1900	3,747	584,81	262,63	252,08	27,2	10,2
	2100	3,735	642,07	291,99	267,19	37,1	11,9

Тріщиностійкість в обох системах має подібну тенденцію та зростає з підвищенням температури спікання (рис. 5 б).

Зовнішній вигляд ділянки поверхні композиту з відбитком алмазного індентора, отриманого методом індентування по Вікерсу, показано на рис. 6. Твердість поверхні композиту, що підлягала дії алмазного індентора, визначали при навантаженні, до 100 Н. За такого навантаження не спостерігається утворення тріщин по кутах відбитку алмазної піраміди.

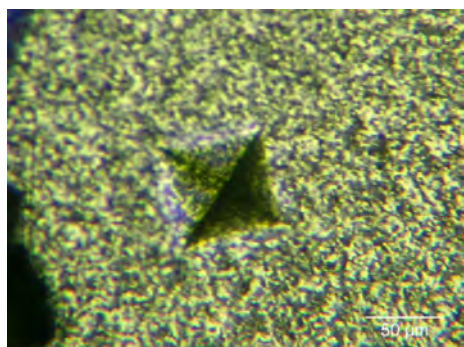


Рис. 6. Оптичне зображення відбитку індентора в композиті cBN–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> групи ВЛ при температурі спікання 2100 °C

утворюється Cr<sub>6,2</sub>C<sub>3,5</sub>N<sub>0,3</sub> та посилюється твердість. Твердість композитів, спечених за оптимальних параметрів наближаються до твердості комерційного композиту CBN100 виробництва E6 (Великобританія).

Дослідження виконували в межах European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme (Flintstone2020 грант № 689279) та Visby Scholarship (Swedish Institute).

При давлении 7, 7ГПа и температуре 1500–2100 °C исследовано спекание кубического нитрида бора с добавками карбида хрома. Объект исследования – две композиции с содержанием 50 и 90 об.% cBN. Смеси получены мокрым смешиванием порошков cBN и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в барабанном смесителе PULVERISETTE 6 classic line. Изучены фазовый состав керамоматричных композитов полученных в результате термобарической обработки смесей. Полученные результаты свидетельствуют, что

варьирование условий спекания приводит к изменению фазового состава и свойств КМК. С повышением температуры спекания повышается твердость исследуемых композитов.

**Ключевые слова:** кубический нитрид бора, карбид хрома, структура, твердость.

### THERMOBARIC SINTERING OF cBN-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> COMPOSITE

*cBN sintering with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> binder has been investigated at pressure 7,7 GPa in the temperature range from 1500°C to 2100°C. The subject of investigation was two compositions with 50 and 90 vol.% cBN. Mixtures obtained by wet mixing in PULVERISETTE 6 classic line. Phase composition, bulk modulus and mechanical properties were studied. The obtained results indicate that the variation of sintering conditions leads to changes in the phase composition and properties of composites. Increasing of sintering temperature leads to an increase of hardness of investigated composites.*

**Key words:** HPHT sintering, cBN, carbides, phase composition, hardness, structure.

#### Література

1. Wentrof R. H., DeVries R. C., Bundy F. P. Sintered Superhard Materials // Science. –1980. – 208. – N. 4446. – P. 873–880.
2. Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718 / Costes J.P. et al // International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2007. – 47, N 7. – P. 1081–1087.
3. Benko E., Wyczesany A., Barr T. L. CBN-metal/metal nitride composites // Ceramics international. – 2000. –26. – N. 6. – P. 639–644.
4. Benko E., Morgiel J., Czeppe T. BN sintered with Al: Microstructure and hardness // Ceramics international. – 1997. – 23. – N. 1. – P. 89–91.
5. CBN–Cr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composite materials: chemical equilibria, XPS investigations / Benko E. et al. // Ceramics International. – 2000. – 26. – N. 5. – P. 545–550.
6. Установка для ультразвукового неруйнівного контролю температурних полів і термічних напруг в корпусах водо-водяних ядерних реакторів при імпульсному тепловому навантаженні / М. О. Дордієнко, О. І. Запорожець, Р. О. Мазманян та ін. // Цільова комплексна програма НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин»: Зб. наук. ст. за результатами, отриманими в 2007–2009 рр. – К.: ІЕЗ ім. Є.О.Патона НАН України, 2009. – С.299 – 305.

Надійшла 26.06.17