10. Глазов В. М., Татиевская С.И., Глаголева Н. И. Жидкие полупроводники. – М.: Наука, 1967. – 244 с.
11. Европ. пат. № 0116403, МКИ B24 D 3/4, C 09 K 3/14. An abrasive article / C. Phaal, N. J. Pipkin, R. P. Burnand. – Опубл. 22.08.84.
12. Воронін Г. О., Осіпов О. С., Шульженко О. О. Композит на основі алмазу та карбіду 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. кл6 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. Алмазный поликристаллический композиционный материал и его свойства / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, Н. А. Русинова, А. С. Осипов и др. // Сверхтвердые материалы. – 2010. – № 6. – С. 3–14.
17. Алмазный поликристаллический материал для оснащения бурового инструмента / А. А. Шульженко, Р. К. Богданов, В. Г. Гаргин и др. // Породообразующий 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. Гаргин, 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 (cBN), 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 cBN з додаванням зв'язуючої фази (PcBN). Склад матеріалу варіюється залежно від умов оброблення та типу оброблюваних матеріалів. В 2007 фахівці ENSAM (Франція) досліджували працездатність керамо-матричних композитів на основі cBN в умовах фінішного оброблення жароміцного сплаву Inconel 718.

Виявлено, що найоптимальніший результат за зносостійкістю демонструє композит з низьким вмістом cBN (50–65%) та дрібними зернами (порядку 2–3 мкм) [2]. Відповідно до [3], зв'язуючі фази придатні для виробництва PcBN 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 cBN-Cr_3C_2 методом гарячого пресування (p = 0,3 МПа, T = 1400 °C).

Методика дослідження

Шихту для спікання готували з комерційного порошку Cr_3C_2 виробництва H.C. Starck (Німечина) з часточками середнього розміру часток 1,6 мкм та двох фракцій порошку cBN grade 2–4 виробництва *E*6 (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	cBN: Cr_3C_2	50:50
BH	cBN: Cr_3C_2	90:10

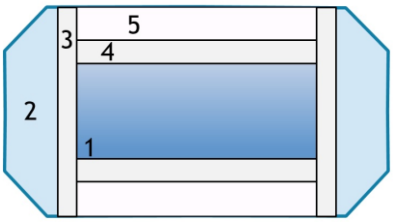


Рис. 1. Схема комірки високого тиску для АВТ Тор-20 у розрізі: 1 – досліджуваний зразок; 2 – контейнер з літографського каменю; 3 – графітовий трубчастий нагрівач; 4 – графітові пластини; 5 – теплоізоляційні вставки з пірофіліту

Перед спіканням вихідні компоненти шихти змішували в барабанному змішувачі PULVERISETTE 6 classic line в присутності Si_3N_4 куль протягом 4 год в середовищі ізопропилового спирту. Після просушування, шихту для спікання запресовували в графітову капсулу та вмістили до в комірки 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 °C з кроком 200°. Режим зміни потужності в нагрівачі (W) відповідав наступній схемі: підвищення потужності згідно з градуюванням 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 шліфовували 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 ($Cu_{K\alpha}$). Мікроструктурні дослідження проводили в лабораторії NanoLund з використанням скануючого електронного мікроскопа ZEISS LEO 1560. Густину зразків визначали прямим вимірюванням маси та об'єму. Пружні модулі досліджували методами ультразвукової діагностики [6]. Твердість зразків по Вікерсу досліджували на обладнанні ПМТ3 з навантаженням 100 Н.

Результати дослідження та їх обговорення

Дифрактограма вхідної суміші на основі cBN групи *BH* демонструє присутність двох фаз, кубічного нітриду бору (*F-43m*) та карбіду хрому (*Pnma*) з міжплощинною 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 °С не призводить до структурних чи фазових змін, що підтверджують рентгенографічні дослідження (рис. 2).

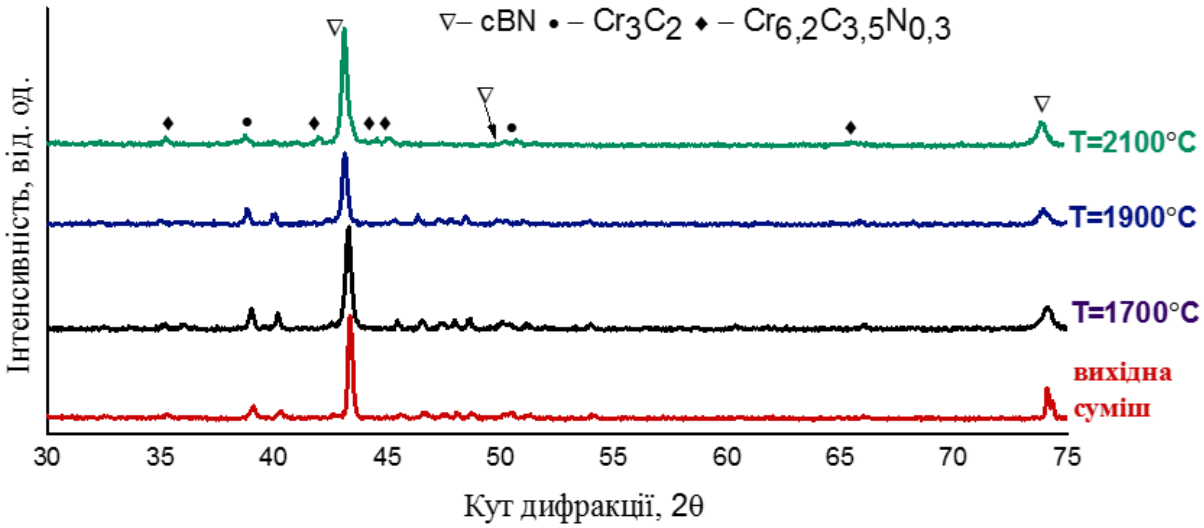


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма керамо-матричного композиту cBN–Cr_3C_2 (вміст cBN – 90 об.%)

При підвищенні температури спікання рентгеноструктурний аналіз фіксує утворення карбо-нітриду хрому з формулою $Cr_{6,2}C_{3,5}N_{0,3}$, параметрами решітки a = 6.952нм, b = 9.255нм, c = 2.843нм та просторовою групою (*Ama*2). Фазовий склад вихідної суміші та композиції для спікання при температурі 2100 °С наведено в табл. 2.

Таблиця 2. **Результати фазового аналізу композиції групи BH**

Фазовий склад шихти для спікання					
2θ, град	*I*, % (екс)	cBN		Cr_3C_2	
		I, %	*hkl*	*I*, %	*hkl*
35,265	4,5	-	-	3,6	104
39,035	15,4	-	-	15,4	112
40,251	8,9	-	-	12,7	203
42,622	3,3	-	-	3,1	105
43,333	100,0	100,0	111	-	-
45,581	3,7	-	-	2,9	204
46,577	6,0	-	-	7,7	211
47,487	4,7	-	-	6,4	006
48,054	5,1	-	-	5,6	114
48,697	5,7	-	-	6,2	212
50,138	4,3	-	-	5,0	301
50,451	6,0	5,0	002	-	-
51,200	4,0	-	-	3,8	015
54,021	4,2	-	-	3,6	115
74,124	31,6	37,6	022	-	-

Фазовий склад композиту після спікання при температурі 2100 °C							
2θ, град	*I*, % (екс)	cBN		Cr_3C_2		$Cr_{6,2}C_{3,5}N_{0,3}$	
		I, %	*hkl*	*I*, %	*hkl*	*I*, %	*hkl*
35,243	4,2	-	-	-	-	9,1	111
38,248	2,3	-	-	-	-	-	-
38,755	7,7	-	-	4,2	112	3,5	040
40,018	1,7	-	-	3,5	203	-	-
40,987	2,3	-	-	-	-	1,2	140
41,984	4,7	-	-	-	-	4,7	211
43,128	100	100	111	-	-	3,0	031
45,072	4,6	-	-	-	-	4,7	131
50,219	3,5	5,0	002	-	-	-	-
50,739	4,2	-	-	-	-	3,4	231
51,564	1,9	-	-	0,1	205	1,2	311
65,548	7,6	-	-	1,2	017	4,5	002
73,914	32,2	37,6	022	0,1	315	-	-

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

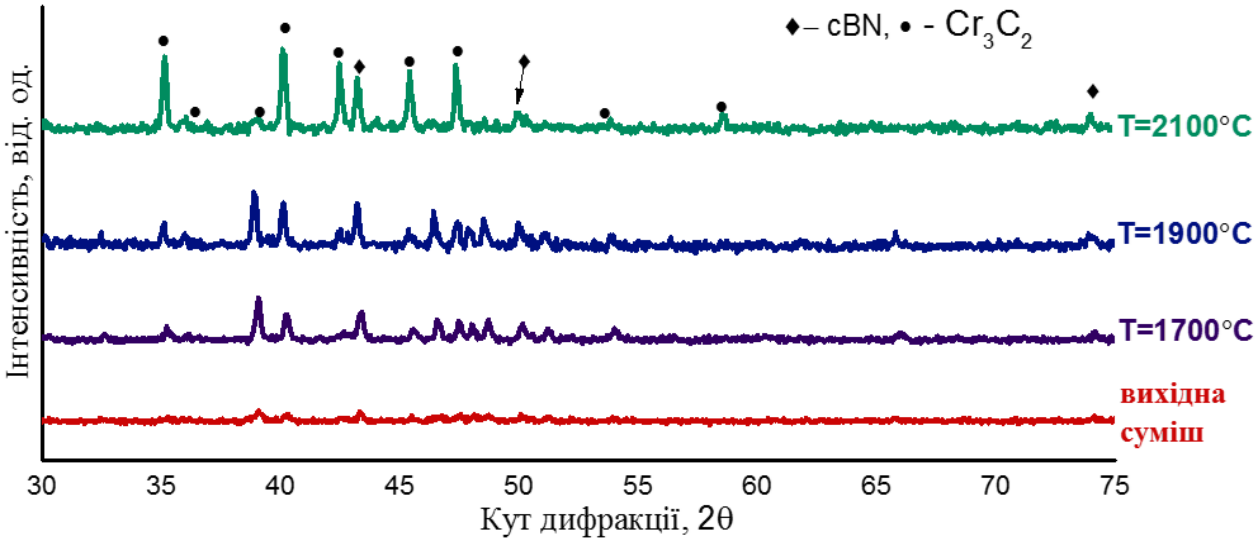
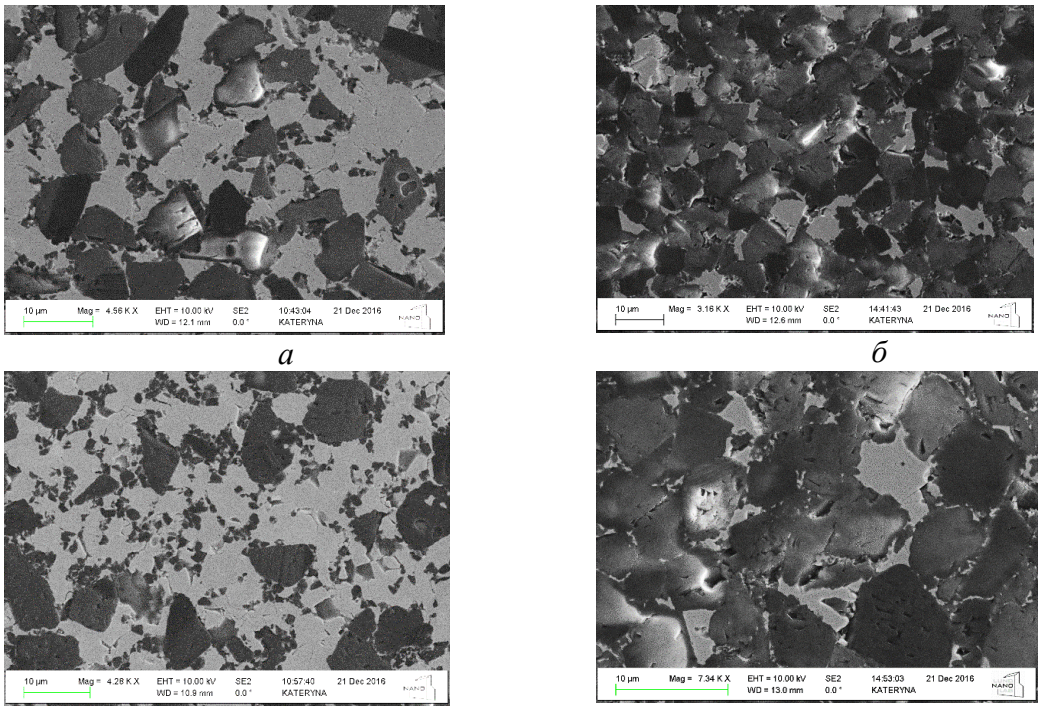


Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма керамо-матричного композиту cBN–Cr_3C_2 (вміст cBN – 50 об.%)

В структурах композиту cBN–Cr_3C_2 після спікання в температурному інтервалі 1700–1900 °C (рис. 4) спостерігається рівномірний розподіл компонентів в об’ємі матеріалу.



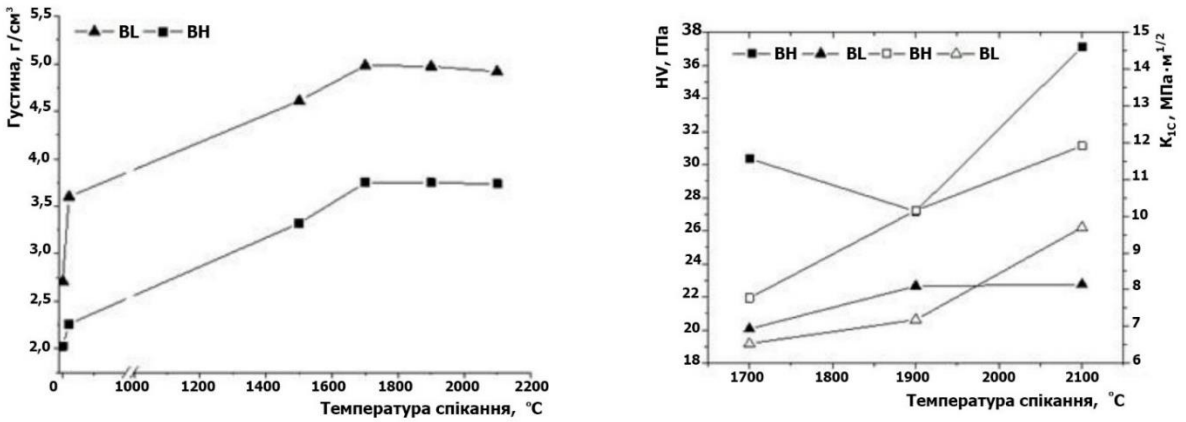
а *б*

в *г*

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

В зразках із вмістом cBN 50 об.% Cr_3C_2 фактично формує матричну структуру, що огортає частинки нітриду бору. При збільшенні вмісту cBN до 90 об.% у композиті групи *BH* формується каркас з cBN 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.



а *б*

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 *BL* спостерігається обернена тенденція і зниження пружних властивостей.

Таблиця 3. **Механічні властивості композитів після спікання**

Система	$T_{спікання}$, °C	ρ, г/см^3	E, ГПа	G, ГПа	B, ГПа	HV10, ГПа	K_{1C}, Па·м$^{1/2}$
cBN:Cr_3C_2 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_3C_2 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.

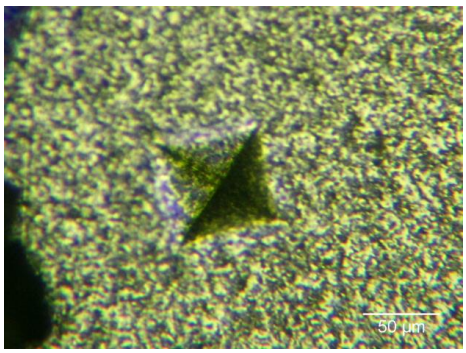


Рис. 6. Оптичне зображення відбитку індентора в композиті cBN–Cr_3C_2 групи BL при температурі спікання 2100 °C

Висновки

З огляду на пружні та механічні властивості композитів виявлено, що оптимальна температура для термобаричного спікання композитів на основі КНБ зі зв'язкою у вигляді карбіду хрому становить 1900 °C для групи *BL* та 2100 °C для групи *BH*. Структура композиту для групи BL залишається двофазною, взаємодія компонентів не відбувається. З підвищенням температури спікання композиту групи *BH* утворюється $Cr_{6,2}C_{3,5}N_{0,3}$ та посилюється твердість. Твердість композитів, спечених за оптимальних параметрів наближаться до твердості комерційного композиту CBN100 виробництва *E*6 (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_3C_2 в барабанном смесителе PULVERISETTE 6 classic line. Изучены фазовый состав керамоматричних 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_3C_2 COMPOSITE

cBN sintering with Cr_3C_2 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/Cr3C2 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