

11. Schwartz, M. M. (1997). *Composite materials. Volume 1: Properties, non-destructive testing, and repair*. NJ: Prentice Hall
12. J.-E. Ståhl, M. Andersson, V. Bushlya, et al. (2012). *Metal cutting theories and models*. Lund: Lund University Press.
13. National Research Council. (1995). *Materials for high-temperature semiconductor devices*. Washington, DC: The National Academies Press.
14. Sheng, J., Wang, L. D., Zhao, et al. (2017). Effect of solution treatment on the texture and tensile properties of Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>W/2024Al composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 716–721.
15. Kanyanta, V. (Ed.). (2016). *Microstructure-Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials*. Springer.
16. Grigoriev O. N., Frolov G. A., Evdokimenko Yu. I., et. al. (2012) Ultravysokotemperaturnaia keramika dlia aviatsionno-kosmicheskoi tekhniki [Ultrahightemperature ceramic for aerospace engineering]. *Aviatsionno-kosmicheskaja tekhnika i tekhnologija – Aerospace engineering and technology*. 95, 8, 119–128 [in Russian].
17. Roylance D. Mechanical properties of materials. *docplayer.net*. Retrieved from <https://docplayer.net/13161575-Mechanical-properties-of-materials-david-roylance.html>.

УДК 661.657.5; 621.762.5

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-270-278

М. П. Беженар, д-р техн. наук; Я. М. Романенко, інж.; Т. О. Гарбуз, канд. техн. наук

## ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ СИСТЕМИ cBN–TiC–Al

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,  
04074, м. Київ, E-mail: bezhenar@ukr.net

В роботі представлено результати дослідження структури і властивостей PCBN композитів, отриманих при реакційному спіканні в умовах високого тиску і температури порошків системи cBN–TiC–Al. Використовували апарати високого тиску типу «ковадло з заглибленням». Методом рентгеноструктурного аналізу в композиті ідентифіковано фази cBN, AlN, TiC і твердий розчин Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub>. Не було ідентифіковано як окремі фази тверді розчини азоту і кисню в кристалічній ґратці TiC, а також вуглець (графіт). Утворення твердого розчину диборидів титану і алюмінію свідчить про реакційну взаємодію на міжфазних контактах TiC–cBN і TiC–Al, а також про вплив TiC на гальмування структурних перетворень від дибориду до вищих боридів алюмінію при зміні термобаричних параметрів спікання. Відмічено, що під час спільного спікання порошків cBN і TiC твердофазна взаємодія між ними реалізується шляхом дифузії легких елементів (кисню, азоту, вуглецю). Це приводить до створення твердих розчинів на базі кристалічних ґраток карбиду титану Ti(C,O) і сфалеритного нітриду бору B(N,O), при цьому в умовах гетеровалентного заміщення утворюються структурні вакансії в підґратках титану і бору.

**Ключові слова:** кубічний нітрид бору, карбід титану, надтвердий композит, кристалічна структура, тверді розчини, фазовий склад, високий тиск, рентгеноструктурний аналіз, твердість.

### Вступ

Полікристалічні надтверді матеріали на основі кубічного нітриду бору (PCBN) широко відомі у світі як інструментальні матеріали для оснащення лезового інструменту, ефективного при обробленні загартованих сталей, чавунів, спеціальних сплавів, інших важкооброблюваних

матеріалів. Для чистових і напівчистових операцій металооброблення, як правило, у складі шихти cBN використовують одну із тугоплавких сполук – карбід, нітрид або карбонітрид титану [1]. Недоліком композитів, отриманих із двокомпонентної шихти cBN–TiC, є утворення твердого розчину кисню на базі кристалічної ґратки кубічного нітриду бору [2; 3], що призводить до зниження термостійкості інструменту внаслідок формування під дією високих температур різання сполук низької міцності – оксиду бору та графітоподібного нітриду бору. Для уникнення утворення цих сполук у шихту додавали алюміній, який ефективно зв’язує кисень.

Розглянуті в [2-4] експерименти зі спікання двохфазних композитів cBN–TiC, cBN–TiN в умовах існування джерел кисню в робочій зоні АВТ показали, що фізико-хімічна взаємодія між компонентами шихти відбувається шляхом гетеродифузії легких елементів в кристалічних ґратках cBN і тугоплавких сполук. Внаслідок цього, наприклад, під час спікання cBN з TiC утворюються тверді розчини кисню – в кристалічній ґратці cBN, азоту і кисню – в кристалічній ґратці TiC. Останні мають вакансії в металічній підґратці і можуть розпадатися з утворенням окремих фаз карбонітридів і оксикарбонітридів титану з кристалічними ґратками типу NaCl. Формування неперервного каркасу карбіду титану за вмісту в шихті 50% TiC було загальмовано, про що свідчить перевага процесів відпалу дефектів над процесами пластичної деформації TiC в інтервалі температур 1000–1600 К, і саме в цьому інтервалі температур починалося утворення оксикарбідів титану з вакансіями в підґратці титану.

### Матеріали і методи досліджень

Для одержання композитів за основу брали шихту для одержання матеріалу киборит-3, що містить cBN, TiC, Al [5, 6]. Вихідні матеріали – мікропорошки cBN виробництва ІНМ НАН України, порошок алюмінію марки АСД, фракція -40 та порошок TiC Донецького заводу хімічних реактивів. Зміною кількісного співвідношення між компонентами шихти досягався різний процентний вміст карбіду титану та тугоплавких сполук алюмінію в зразках після спікання. Спікання здійснювали в апараті високого тиску «ковадло з заглибленням».

Фазовий склад зразків після спікання розраховували за балансом маси в реакціях в припущенні, що TiC не реагує з компонентами шихти (реакція (1)), а також визначали методом аналізу рентгенодифракційних (XRD) спектрів, знятих від робочого шару композиту.



Кількісний вміст cBN, Al, AlN розраховували за інтенсивністю найбільш сильних ліній ідентифікованих фаз з використанням градування за еталонами, кількість AlB<sub>2</sub> – за балансом маси в реакції між cBN і Al. Вміст TiC визначали з використанням градування за еталонними зразками – двофазними сумішами cBN –TiC. Вміст TiC в % за інтенсивністю (XRD) рахували, як показано в табл. 1. Дані табл. 1 використовували для перерахунку % за інтенсивністю (XRD) в % за масою. Варіанти шихти і фазового складу зразків після спікання показано в табл. 2.

Таблиця 1. Склад еталонної суміші (% за мас.) і відношення інтенсивностей відбиттів (111) в XRD–спектрах

Склад, мас. %	$I_{111cBN}$	$I_{111TiC}$	$I_{111TiC}$
			$(I_{111cBN} + I_{111TiC})$
90cBN –10TiC	100	37	0,270
90cBN –10TiC	100	40	0,286
72cBN –28TiC	100	74	0,425
72cBN –28TiC	100	73	0,422
50cBN –50TiC	47	100	0,680
50cBN –50TiC	39	100	0,719

Таблиця 2. Фазовий склад шихти і композитів після спікання

Група	Склад шихти, % (за мас.)			Склад композитів, % (за об'ємом)			
	cBN	Al	TiC	cBN	AlN	AlB <sub>2</sub>	TiC
I	66	8	26	65	9	6	20
II	48	14	38	43	17	11	29

При виборі дисперсності вихідних порошків cBN виходили з основного призначення композиційного матеріалу – фінішної лезової обробки. В групах шихти одного фазового складу використовували зернистості cBN і TiC, показані в табл. 3

Таблиця 3. Варіанти шихти за фазовим складом і дисперсністю порошків

Група шихти	cBN	TiC	$D_{med-cBN} / D_{med-TiC}$
Ia	КМ –40	TiC –3	90 (56)
Iб	КМ –40	TiC 7/5	6,9 (4,3)
Iв	КМ 3/2	TiC 7/5	0,33
Iг	КМ 3/2	TiC 5/1	0,95
Iд	КМ 3/1	TiC –3	3,45
Iе	КМ 3/1	TiC 5/1	0,77
II	КМ 3/1	TiC –3	3,45

### Результати досліджень

Для отримання композиту з двома взаємопронизуючими каркасами cBN і TiC доцільно було використати дослід реакційного спікання КНБ з алюмінієм з попереднім просоченням під тиском, яке дозволило отримати щільні, практично безпористі композити системи cBN-Al. Можливість використання способу попереднього просочення алюмінієм під тиском шихти, що містила порошки cBN, TiC і Al, базувалася, по-перше, на достатньому об'ємі інформації про температурні залежності кутів змочування алюмінієм тугоплавких сполук в умовах вакууму та захисної атмосфери [7].

В табл. 4 наведено для порівняння деякі дані по змочуванню алюмінієм TiC [7] і cBN [8] без впливу високого тиску.

Таблиця 4. Змочування алюмінієм TiC і cBN в вакуумі

Сполука	T, К	t, хв.	$\sigma_{жг}$ , МДж·м <sup>-2</sup>	$\theta$ , град	$W_a$ , МДж·м <sup>-2</sup>
TiC	1423	5	914	108	630
TiC	1423	10-20	914	92	880
TiC	1473	5	914	60	1370
TiC	1473	15-25	914	44	1570
cBN	1373	5	914	96	816
cBN	1373	20-30	914	66	1283
cBN	1473	5	914	80	1070
cBN	1473	20-30	914	36	1650

Роботу адгезії розраховували за формулою  $W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos\theta)$ . Поверхневий натяг розплаву алюмінію в вакуумі  $\sigma_{жг} = 914 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$  [7]. Дані табл. 4 показують, що в умовах вакууму залежність кутів змочування від температури, а також кінетика розтікання алюмінію за температури 1473 К і робота адгезії для TiC і КНБ мало відрізняються.

Загальні закономірності змочування кераміки розплавами в умовах високого тиску, відомі з робіт О.О. Шульженка, Ю.В. Найдича, і наші дослідження з визначення залежності від тиску крайових кутів змочування алюмінієм нітриду бору дозволяють прогнозувати, що в умовах високих тисків просочення розплавом Al шихти, до складу якої входить TiC, буде відбуватися виключно під дією зовнішнього квазігідростатичного тиску.

При подальшому зростанні температури спікання розтікання алюмінію по поверхні TiC настає дещо раніше (див.  $W_a$  при  $T=1473 \text{ К}$ ,  $\tau=5 \text{ хв.}$ , табл. 4), тому в шихті cBN –Al –TiC створюються кращі умови модифікації (зв'язування адсорбованого кисню) для поверхні TiC, ніж для cBN. Це підтверджує період кристалічної ґратки TiC (табл. 5).

Таблиця 5. Період і комплектність кристалічної ґратки TiC в шихті і полікристалах після спікання в умовах високого тиску (за даними XRD)

Шихта	$p$ , ГПа	$T$ , К	$a$ , нм	$g_{\text{Ti}}^*$	$g_{\text{C}}^*$	TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>z</sub> **)
Порошок TiC	–	–	0,43274(3)	1,00	1,00	Ні
TiC+cBN	7,7	1700	0,43288 (3)	0,85	1,00	Так [3]
TiC+cBN+Al	4,2	1750	0,43304 (7)	0,98	1,00	Ні

\* Коефіцієнти заповнення правильних позицій атомів титану і вуглецю в кристалічній ґратці TiC.

\*\* Ідентифікація в фазовому складі зразку, крім TiC, подвійних або потрійних фаз (твердих розчинів) на основі TiC.

На відміну від фазового складу композиту системи cBN-Al, особливості фазового складу композиту системи cBN-TiC-Al полягають в кристалізації з розплаву дибориду алюмінію замість потрійних фаз системи Al-B-C.

Відомо, що в TiC співвідношення між атомним вмістом неметалу і металу  $X/\text{Me} \leq 1$ . Некомплектна підґратка титану при спіканні ( $X/\text{Me} > 1$ ) означає, що в кристалічній ґратці TiC розчиняється кисень, і це корелює зі зменшенням періоду ґратки [9, 10]. Дані табл. 5 підтверджують, що при реакційному спіканні з алюмінієм дифузія кисню в ґратку TiC і утворення оксикарбиду титану гальмуються, так само, як і утворення фаз карбонітриду титану.

Механізм такого гальмування можна пояснити так. При твердофазовому спіканні cBN з TiC наслідком взаємодифузії легких елементів (O, C і N) було утворення твердих розчинів азоту в TiC, кисню – в TiC і в cBN, а вуглець або входив до складу твердого розчину в cBN (період ґратки зростає), або утворював окрему фазу (графіт) [3]. При реакційному спіканні, по-перше, алюміній утворює з киснем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – найбільш термодинамічно стабільний з усіх можливих оксидів (TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а їх відновлення веде до зменшення хімічного потенціалу кисню в твердих розчинах на базі кристалічних ґраток cBN і TiC. По-друге, азот не транспортується розплавом алюмінію в TiC, а утворює AlN, а вуглець може транспортуватися через розплав [11], при тому утворювати твердий розчин в cBN і заповнювати неметалічну підґратку карбиду титану, наближаючи склад останнього до стехіометрії.

Слід відзначити, що наслідком дифузійних процесів в системі cBN –TiC –Al, в порівнянні з системою cBN –Al, буде перевага процесів відновлення і наближення до стехіометрії карбиду титану за рахунок деякого гальмування таких самих процесів в cBN. Про це свідчать дещо менші значення періоду кристалічної ґратки cBN –TiC –Al в зразках композиту системи cBN –TiC –Al в порівнянні з композитами системи cBN –Al (киборитом-2).

Ще одну особливість формування фазового складу композитів систем cBN –TiC –Al і cBN –Al можна вважати наслідком впливу карбіду титану на хімічні потенціали вуглецю і бору в розплаві алюмінію. А саме, при спіканні композитів cBN –Al під тиском 4,2 ГПа за температури 1750 К не був ідентифікований AlB<sub>2</sub>, що пояснювалося утворенням вищих боридних фаз. В складі композитів cBN–TiC–Al, отриманих при таких самих *p, T*-параметрах спікання, була ідентифікована фаза структурного типу AlB<sub>2</sub>, яка за параметрами кристалічної ґратки наближається до дибориду титану.

Періоди кристалічних ґраток (і об'єми елементарних комірок) диборидів титану і алюмінію дуже близькі [12] (табл. 6, 7).

Таблиця 6. Періоди кристалічних ґраток фаз структурного типу AlB<sub>2</sub> за даними [10, 11]

Фаза	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>c/a</i>	<i>a</i> <sup>2</sup> <i>c</i> , нм <sup>3</sup>
AlB <sub>2</sub>	0,3009±0,0001	0,3262±0,0001	1,0841	0,02953±0,00003
TiB <sub>2</sub>	0,30245	0,32326	1,069	0,02957
	0,3028	0,3228	1,066	0,02960
	0,3026	0,3213	1,062	0,02942

Для більш детального структурного аналізу порівнювали інтенсивність відбиттів в XRD–спектрах від зразків К-3-1, К-3-2\*, К-3-3\* (див. табл. 7).

Таблиця 7. Періоди кристалічної ґратки \* фази структурного типу AlB<sub>2</sub> в XRD–спектрах від дослідних зразків, отриманих спіканням шихти cBN+TiC+Al при *p*=4,2 ГПа, *T*=1750 К

Шифр	№ зразку	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>a</i> <sup>2</sup> <i>c</i> , нм <sup>3</sup>	<i>c/a</i>
К-3 (серія 1)	1	0,30306(3)	0,32345(4)	0,02971(1)	1,0673(2)
	2	0,30322(6)	0,32343(8)	0,02972(3)	1,0667(5)
	3	0,30298(9)	0,32380(15)	0,02972(3)	1,0687(8)
К-3 (серія 2)	1*	0,30317(7)	0,32309(14)	0,02970(3)	1,0657(7)
	2*	0,30356(9)	0,32358(18)	0,02982(3)	1,0660(9)
	3*	0,30293(3)	0,32378(4)	0,02971(1)	1,0688(2)
	5*	0,30342(9)	0,32343(14)	0,02978(3)	1,0659(8)
	7*	0,30327(7)	0,32291(9)	0,02970(2)	1,0648(5)
Середні значення **	Всі	0,30320 ±0,00008	0,32340 ±0,00010	0,02974 ±0,0002	1,0667 ±0,0005

\* В дужках – інструментальна похибка в останній значущій цифрі;

\*\* Дисперсія при довірчій ймовірності 0,68.

Аналіз інтенсивності відбиттів фази структурного типу AlB<sub>2</sub> показав, що в металевій підґратці вміст атомів алюмінію більший, ніж атомів титану (табл. 8). В досліджених зразках об'єм елементарної комірки, головним чином за рахунок зростання періоду “*a*”, був значимо більшим в порівнянні з таким в еталонних спектрах обох диборидів. Можливо, внаслідок впливу високого тиску. Але відомо, що і за атмосферного тиску фаза TiB<sub>2</sub> має широку область гомогенності.

Таблиця 8. Коефіцієнти заповнення правильних позицій в кристалічній ґратці структурного типу  $AlB_2$  (в XRD-спектрах від дослідних зразків, отриманих спіканням шихти 66% cBN+26% TiC+8%Al при  $p=4,2$  ГПа,  $T=1750$  К)

Зразок	% фази за інтенсивн.	Ti $\rightarrow$ в 1(a)	B $\rightarrow$ в 2(d)	Al $\rightarrow$ в 1(a)	Al(ат. %)/Ti (ат. %)
К-3-1	11	0,22	2,00	0,78	3,55
К-3-2*	12	0,25	2,00	0,75	3,0
К-3-3*	11	0,40	2,00	0,60	1,5

Отримані результати змінюють уяву про незалежність характеру взаємодії між cBN і Al від присутності в шихті TiC. Ідентифікація  $TiB_2$ , поруч з  $AlB_2$ , або їх твердого розчину, в продуктах спікання композитів системи cBN–TiC–Al свідчить про реакційну взаємодію на міжфазних контактах cBN–TiC за участю Al. Наприклад, в зразку К-3-2 фаза складу  $Al_{0,75}Ti_{0,25}B_2$  (див. табл. 8) створилася внаслідок протікання реакцій – переважно (1), а також (2). Їх суперпозицію, що відповідає співвідношенню атомів Al/Ti в металевій підґратці дибориду, представляє реакція (3).



Для подальшого аналізу різних факторів впливу на твердість композитів в табл. 9 співставлені дані табл. 8 з твердістю зразків. Результат показує, що значимого впливу немає, а є деяка тенденція до зростання твердості зі зміною напрямку реакційної взаємодії під час спікання.

Таблиця 9. Склад фази  $Al(Ti)B_2$  і твердість зразків

Зразок	Густина, г/см <sup>3</sup>	$Al_xTi_yB_2$	HKN, ГПа	HV, ГПа
К-3-1	3,67	$Al_{0,78}Ti_{0,22}B_2$	26,3±1,0	27±1
К-3-2*	3,67	$Al_{0,75}Ti_{0,25}B_2$	27±2	27±2
К-3-3*	3,68	$Al_{0,6}Ti_{0,4}B_2$	27±1	32±2

Субструктуру основних фаз – розмір ОКР ( $L$ ) і мікроспотворення кристалічної ґратки ( $\Delta d/d$ ) визначали методами XRD. В табл. 10 і 11 наведено такі характеристики і з їх використанням розраховано щільність дислокацій за формулами Вільямсона і Смолмена:

$$\rho_D = 3n/L^2 \quad (4)$$

$$\rho_Z = (K/F) \cdot [(2\Delta d/d)^2 / b^2] \quad (5)$$

$$\rho = (\rho_D \cdot \rho_Z)^{1/2} \quad (6)$$

Таблиця 10. Параметри субструктури і щільність дислокацій в кристалічній ґратці cBN в залежності від складу і умов спікання зразків

Композит, шихта	$p$ і $T$ спікання	$L$ , нм	$\Delta d/d$ , $10^{-3}$	$\rho_D$ , $10^{11}$ см <sup>-2</sup>	$\rho_Z$ , $10^{11}$ см <sup>-2</sup>	$\rho$ , $10^{11}$ см <sup>-2</sup>
cBN+26% TiC +8% Al *	4,2 ГПа, 1750К	27(2)	0,74(2)	4,1±0,6	0,54±0,03	1,49±0,32
cBN+10–50% TiC**	7,7 ГПа, 2300К	30(4)	0,80(3)	3,3±0,9	0,63±0,05	1,45±0,47
Киборит-2 cBN+10%Al***	4,2 ГПа, 1750К	20 (1)	1,5(2)	7,5±0,75	2,2±0,6	4,06±0,67
Amborite	-	21,0	0,84	6,8	0,7	2,2

\* Результати експерименту з шихтою Ia (див. табл. 3);

\*\* Середні значення для шихти cBN –TiC різного складу;

\*\*\* Середні значення з великого об'єму статистики по кибориту-2.

Таблиця 11. Параметри субструктури і щільність дислокацій в кристалічній ґратці TiC в залежності від складу і умов спікання зразків

Шихта	$p$ , ГПа	$T$ , К	$L$ , нм	$\Delta d/d$ , $10^{-3}$	$\rho_D$ , $10^{11}$ см $^{-2}$	$\rho_Z$ , $10^{11}$ см $^{-2}$	$\rho$ , $10^{11}$ см $^{-2}$
cBN+26% TiC +8% Al *	4,2	1750	25±5	1,5±0,2	4.8±1.9	1.6± 0.4	2.7±1.2
cBN+10 –50% TiC**	7.7	1600	27±2	0,9±0,1	4.1±0.6	0.56± 0.12	1.5±0.4
cBN+10 –50% TiC**	7,7	2300	35±4	1,2±0,1	2.5±0.6	1.05± 0.24	1.6±0.4

\*, \*\* – див. табл. 10.

Коефіцієнти в формулах (4–6) для TiC і cBN однакові; відрізняються значення векторів Бюргерса  $\mathbf{b}=\frac{1}{2}[110]$ ;  $|\mathbf{b}|_{cBN} = 0,255$  нм;  $|\mathbf{b}|_{TiC} = 0,306$  нм;

Основним механізмом спікання за високого тиску є пластична деформація, яка приводить до зростання щільності дислокацій. Наведені результати показують, що для реалізації механізмів пластичної деформації в кристалічній ґратці TiC умови спікання в системі cBN-TiC-Al більш прийнятні в порівнянні з такими без алюмінію. Цьому сприяє модифікація хімічного складу поверхні TiC, що знижує хімічний потенціал домішок кисню і азоту, які гальмують рух дислокацій.

Навпаки, характеристики субструктури cBN і менша щільність дислокацій за спікання шихти cBN –TiC –Al свідчать про кращі умови для реалізації механізмів пластичної деформації за спікання шихти cBN –Al (киборита-2), саме тому, що TiC в шихті гальмує процеси модифікації алюмінієм поверхні cBN. Це слід мати на увазі при аналізі впливу дисперсності порошоків cBN на твердість композитів.

Густина зразків, отриманих реакційним спіканням шихти I (див. табл. 3), складала 3,67 –3,68 г/см $^3$ . За оцінками фазового складу зразків після спікання це відповідає пористості  $\leq 1\%$ . Кореляції з твердістю в таких межах не виявлено.

### Висновки

В зразках композитів системи cBN-TiC-Al не було ідентифіковано як окремі фази тверді розчини азоту і кисню в кристалічній ґратці TiC, а також вуглець (графіт). Це свідчить, що в умовах реакційного спікання процес утворення твердих розчинів в кристалічній ґратці TiC гальмується

На відміну від фазового складу композиту системи cBN-Al, особливості фазового складу композиту системи cBN-TiC-Al полягають в кристалізації з розплаву дибориду алюмінію або твердого розчину диборидів титану і алюмінію. Це свідчить про реакційну взаємодію на міжфазних контактах TiC-cBN і TiC-Al, а також про вплив TiC на гальмування структурних перетворень від дибориду до вищих боридів алюмінію при зміні термобаричних параметрів спікання.

Твердість композитів системи cBN-TiC-Al складає 27±1 ГПа, що є близьким до твердості композитів системи cBN-Al. Відносна густина композитів більше 99 %.

*В работе представлены результаты исследования структуры и свойств PCBN композитов, полученных при реакционном спекании в условиях высокого давления и температуры порошков системы cBN-TiC-Al. Использовали аппараты высокого давления типа «наковальня с углублением». Методом рентгеноструктурного анализа в композите идентифицированы фазы cBN, AlN, TiC и*

твердый раствор  $Ti_xAl_{1-x}B_2$ . Не были идентифицированы как отдельные фазы твердые растворы азота и кислорода в кристаллической решетке TiC, а также углерод (графит). Образование твердого раствора диборидов титана и алюминия свидетельствует о реакционном взаимодействии на межфазных контактах TiC-cBN и TiC-Al, а также о влиянии TiC на торможение структурных преобразований от диборида до высших боридов алюминия при изменении термобарических параметров спекания. Отмечено, что при совместном спекании порошков cBN и TiC твердофазное взаимодействие между ними реализуется путем диффузии легких элементов (кислорода, азота, углерода). Это приводит к созданию твердых растворов на базе кристаллических решеток карбида титана  $Ti(C,O)$  и сфалеритного нитрида бора  $B(N,O)$ , при этом в условиях гетеровалентного замещения образуются структурные вакансии в подрешетках титана и бора.

**Ключевые слова:** кубический нитрид бора, карбид титана, сверхтвердый композит, кристаллическая структура, твердые растворы, высокое давление, рентгеноструктурный анализ, твердость

**M. P. Bezhenar, Ya. M. Romanenko, T. O. Garbuz**

*V. Bakul Institute for Superhard materials NASU*

### **FEATURES OF THE FORMATION OF THE COMPOSITE STRUCTURE OF cBN-TiC-Al SYSTEM**

*The paper presents the results of the study of the structure and properties of PCBN composites obtained by reaction sintering powders of the cBN-TiC-Al system under high pressure and temperature conditions. The high-pressure apparatuses of the "anvil with a recess" were used. As a result of structural analysis in the composite, the phases cBN, AlN, TiC and solid  $Ti_xAl_{1-x}B_2$  are identified. No solid-liquid nitrogen and oxygen solutions in the TiC crystal lattice, as well as carbon (graphite), were identified as separate phases. The formation of a solid solution of titanium and aluminium diborides testifies to the reaction interaction on the interphase contacts of TiC-cBN and TiC-Al, as well as the effect of TiC on the inhibition of structural transformations from diboride to higher aluminum borides when changing the thermobaric parameters of sintering. It is noted that during the joint sintering of cBN and TiC powders, the solid-phase interaction between them is realized by diffusion of light elements (oxygen, nitrogen, carbon). This leads to the formation of solid solutions based on the crystalline titanium carbide  $Ti(C,O)$  and cubic boron nitride  $B(N,O)$  crystalline gratings, while structural vacancies in the sublattices of titanium and boron are formed under heterovalent substitution conditions.*

**Key words:** cubic boron nitride, titanium carbide, superhard composite, crystalline structure, solid solutions, high pressure, X-ray diffraction analysis, hardness.

### **Література**

1. Application areas for PCBN materials / J. Barry, G. Akdogan, P. Smyth et al. // *Industrial Diamond Rev.* – 2006. – V.66, №3. – P. 46—53.
2. Беженарь Н.П., Божко С.А., Белявина Н.Н., Маркив В.Я. Физико-химическое взаимодействие сфалеритного нитрида бора с карбидом титана при спекании в условиях высокого давления // *Сверхтвердые материалы.* – 1996. – № 6. – С. 54–61.
3. Беженарь Н.П., Божко С.А., Белявина Н.Н., Маркив В.Я. Исследование твердофазного взаимодействия при спекании сфалеритного нитрида бора с карбидом и нитридом титана в присутствии кислорода при высоком // *Сверхтв. материалы.* – 1998. – № 2. – С. 29–35.
4. Беженар М.П. Дослідження пластичної деформації та утворення твердих розчинів при спіканні кубічного нітриду бору з тугоплавкими сполуками // *Сверхтвердые материалы.* – 1999. – № 2. – С.24–28.
5. Новиков Н.В., Шульженко А.А., Беженар Н.П. и др. Киборит: получение, структура, свойства, применение // *Сверхтв. материалы.* – 2001. – № 2. – С. 40–51.
6. Пат. 28827А, Україна, МКИ С04В35/58. Шихта для композиційного матеріалу на основі кубічного нітриду бору / М.В. Новіков, О.О. Шульженко, М.П. Беженар,



- С.А. Божко, О.І. Боримський, П.А. Нагорний, М.О. Кузенкова. – Заявл. 02.10.97, опубл. 29.12.99, бюд. №8.
7. Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах. Справочник. – К.: Наук. думка, 1986. – 352 с.
  8. Беженар М.П., Логінова О.Б., Божко С.А. Вплив інших фаз в полікрystalах ВNсф на їх змочування алюмінієм // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 5. – С. 60–61.
  9. Storms E. K. The Refractory Carbides.— Academic Press: New York and London (1967).
  10. Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IV-а и V-а подгрупп. – М.: Наука 1981. – 144 с.
  11. Беженар М.П., Божко С.А., Нагорний П.А. та ін. Взаємодія кубічного нітриду бору з алюмінієм в присутності вуглецю // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 4. – С. 36–40.
  12. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
- Надійшла 16.07.19

### Referens

1. Barry J., Akdogan G., Smyth P., et al. (2006). Application areas for PCBN materials. *Industrial Diamond Rev.*, Vol. 66, 3, 46–53.
2. Bezhenar N. P., Bozhko S. A., Belyavina N. N. et al. (1996). Physicochemical interaction of cubic boron nitride with titanium carbide of sintering under high pressure conditions. *Journal of Superhard Materials*, 6, 54–61.
3. Bezhenar N. P., Bozhko S. A., Belyavina N. N. et al. (1998). Studies of solid-phase interaction in high-pressure sintering of cubic boron nitride with titanium carbide and nitride in the presence of oxygen. *Journal of Superhard Materials*, 2, 29–35.
4. Bezhenar M. P. (1999) Study of plastic deformation and the formation of solid solutions in the course of sintering cubic boron nitride with refractory compounds. *Journal of Superhard Materials*, 2, 24–28.
5. Novikov N. V., Shulzhenko A. A., Bezhenar N. P. et al. (2001). Kiborit: production, structure, properties, application. *Journal of Superhard Materials*, 2, 40–51.
6. Novikov N. V., Shulzhenko A. A., Bezhenar N. P. et al. (1997). Patent of Ukraine 28827.
7. Panacyuk A.D., Fomenko V.S., Glebova G.G. (1986). *Stoykost' nemetallicheskiykh materialov v rasplavakh/ Spravochnik. [Resistance of nonmetallic materials in melts. Reference book]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
8. Bezhenar M. P., Loginova O. B., and Bozhko S. A. (1998) Effect of other phases in cBN polycrystals on the wettability of the latter with aluminum. *Journal of Superhard Materials*, 5, 62–63.
9. Storms E. K. (1967) The Refractory Carbides. New York and London: Academic Press.
10. Alyamovskiy S.I., Zaynulin Yu.G., Shveykin G.P. (1981). *Oksikarbidy i oksinitridy metallov IV-a i V-a podgrupp [Oxycarbides and oxinitrides of metals of IV-a and V-a subgroups]* Moskou: Nauka [in Russian].
11. Bezhenar M. P., Bozhko S. A., Nagornyi P. A. et al. (2000) Interaction between cubic boron nitride and aluminum in the presence of carbon. *Journal of Superhard Materials*, 4, 36–40.
12. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. (1975). *Boridy [Borides]*. Moskou: Atomizdat [in Russian].