

В. П. Красовський^{1,*}, О. Є. Шапіро²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, м. Київ, Україна

²Titanium Brazing, Inc., Columbus, USA

*vitalkras1955@gmail.com

Змочування і паяння припійними розплавами надтвердих матеріалів на основі щільних модифікацій BN

Наведено нові дані по змочуванню надтвердих матеріалів на основі щільних модифікацій BN припійними металевими розплавами Zr–Ti–Ni, Ti–Zr–Cu–Ni та Cu–Sn–Ti методом лежачої краплі в інтервалі 900–1000 °С. Куту змочування змінюються від 5 до 25 ° в залежності від вмісту активного компонента (Zr, Ti) в складі припою. Досліджено контактну межу металевий розплав/BN. Встановлено формування на межі поділу нітридів і боридів Zr та Ti. Отримані паяні з'єднання зразків cBN між собою та вивчено фізико-механічні характеристики спаїв на зсув та згин.

Ключові слова: нітрид бору, змочування, паяння, титан і цирконій, фізико-механічні характеристики, зсув, згин.

ВСТУП

Надтверді матеріали (НТМ) на основі щільних модифікацій нітриду бору вже знайшли широке застосування в промисловості в якості інструментальних матеріалів у разі обробки загартованих сталей і чавунів. Завдяки своїм унікальним властивостям вони можуть використовуватися і в якості конструкційних матеріалів у багатьох галузях машинобудування. Хімічний і фазовий склад щільних матеріалів на основі нітриду бору може бути різним: крім cBN (сфалерітоподібної) і wBN (вюрцітоподібної) структури виробляють і композити, що поєднують ці фази, а також комбінацію BN_{сф} з нітридом (AlN) і боридами (AlB₂, β-AlB₁₂) алюмінію [1, 2].

НТМ виготовляють в апаратах високого тиску, розміри робочих камер яких обмежені, тому зразки виробляють у вигляді порошків чи заготовок невеликих розмірів. Для використання НТМ в виробництві потрібне їх кріпити до металевої основи інструменту, а оскільки методами механічного кріплення це практично не можна виконати, то єдиним можливим варіантом з'єднання інструментальних матеріалів на основі щільних модифікацій нітриду бору з металами є паяння металевими припоями. Застосування НТМ в якості конструкційного матеріалу, отримання нероз'ємних міцних паяних з'єднань з металевою основою або між собою стає особливо актуальним.

Тугоплавкі нітриди, карбіди, бориди – сполуки перехідних металів IV, V, VI груп періодичної системи з вуглецем, бором і азотом, а також сполуки неметалів між собою (C–B, C–Si, B–N), які широко застосовують в сучасній техніці, відносяться до речовин з ковалентним типом хімічного зв'язку. Ковалентні речовини підрозділяються на дві групи:

– металопоподібні карбіди, бориди, нітриди – сполуки перехідних металів, що мають металопоподібні властивості;

– неметалеві (ковалентні) сполуки (BN, B₄C, Si₃N₄, SiC і т. д.).

На змочування ковалентних сполук металевими розплавами впливає контактна взаємодія металу розплаву з кожним із атомів-компонентів твердої фази (обом підатратками), наприклад з азотом і бором для нітриду бору, як речовинами у вільному стані. Отже, змочування BN залежить від хімічної спорідненості металу розплаву до азоту та бору – можливість утворювати нові хімічні сполуки на міжфазній межі тверде/рідке. Слід зазначити, що інтенсивність фактичної взаємодії рідкого металу і твердої фази повинна бути ослаблена силами зв'язку між компонентами в решітці твердої сполуки, наприклад нітриду бору.

Матеріали на основі BN – ковалентні речовини, хімічно інертні до більшості металів і сплавів. Встановлено [3–7], що неперехідні метали Іа–ІVа груп періодичної системи, які є інертними до нітриду бору (мають низьку хімічну спорідненість до азоту чи бору), не змочують і не взаємодіють з надтвердими матеріалами – кут змочування $\theta = 120\text{--}150^\circ$ (табл. 1). Метали Cu, Au, Ag, In, Ge, Ga, Sn, Pb в контакт з азотом створюють нестійкі сполуки (енергія Гіббса їхнього утворення має позитивне або мале негативне значення), що розкладаються або навіть вибухають за невеликого нагрівання. Метали Au, Ag, In, Sn, Pb в контакт з бором практично не сплавляються. Невелику розчинність В спостерігали в рідкій міді [8, 9].

Таблиця 1. Кути змочування θ і робота адгезії W_a рідких неперехідних металів поверхні кубічного та гексагонального BN [3, 4, 6]

Рідкий метал	Кубічний нітрид бору, cBN			Гексагональний нітрид бору, hBN		
	T, °C	θ , град	W_a , мДж/м ²	T, °C	θ , град	W_a , мДж/м ²
Ag	1000	146	160	1000	140	200
Cu	1100	137	360	1100	146	225
Sn	1100	137	115	1100	150	60
Pb	900	125	115	–	–	–
Ga	1100	130	225	–	–	–
In	1000	110	300	1000	136	115

В процесах отримання з'єднань керамічних матеріалів з металами методом адгезійно-активного паяння [10, 11], композиційних матеріалів методом самовільного просочення [12] використовують адгезійно-активні домішки в складі рідкої фази. Адгезійно-активні компоненти також можна використовувати як покриття, яке наносять на поверхні, що з'єднуються [13, 14]. В якості таких активних домішок або покриттів використовують метали, що мають високу хімічну спорідненість до неметалу твердого тіла. Високий ступінь змочування нітриду бору мають всі перехідні метали, а також деякі неперехідні метали, металоїди (Al, Si та ін.), що утворюють міцні хімічні сполуки з елементами твердих фаз – бором, азотом. Рідкий алюміній добре змочує cBN за температури 1100 °C. Кут змочування змінюється з часом в діапазоні від 120° до 60° і досягає рівноважного значення 60° через ~ 40 хв. Подальший нагрів до 1150 °C за тиску від 0,26 до 1,8 МПа призводить до зменшення кута змочування до ~ 30° [3, 4, 10, 11]. Додавання титану значно активізує змочування міддю, сріблом, оловом та іншими інертними металами нітриду бору [3, 12–20]. Так, у разі

змочування BN розплавом Cu–50Ti¹ за температури 1000 °C кут змочування θ дорівнює 8° [16]. Сплав Cu–8,8Zr за температури 1100 °C не змочує нітрид бору – кут змочування θ дорівнює 128°, а додавання титану в цей сплав значно покращує змочування [16]. Сплави Cu–Sn–Sb–Ni–Ti або Ag–Cu–In–Ti змочують нітрид з кутом меншим 30° [18, 19]. Зіставлення змочування ковалентних речовин алмазу і нітриду бору розплавами системи Cu–Sn–Ti [5] показало, що вони змочуються по різному: значення кута змочування BN обумовлено фізико-хімічної природою твердої фази – зменшенням ковалентності і зростанням іонної частки хімічного зв'язку в кристалах BN у порівнянні з ковалентними кристалами алмазу [20]. Активні метали дифундують з розплаву в тверду фазу, утворюючи перехідний шар з нітридів і/або боридів перехідних металів [15–17, 21]. Перехідний шар товщиною кілька мікрон, що утворюється у разі зустрічної дифузії елементів, визначає якість з'єднання BN з підкладкою (сталь, твердий сплав), складається з TiN, TiB₂ і складних твердих розчинів [22]. Встановлено [23], що в зоні контакту системи (Ag–3Ti)/BN знаходиться перехідний шар товщиною ~ 2 мкм, а фаза на межі розділу ідентифікована як TiN.

Результати зі змочування нітриду бору дозволили розробити припої та технології паяння щільних матеріалів на основі BN з різними матеріалами і сталлю. Вивчення фізико-механічних характеристик таких з'єднань має велике значення під час виготовлення інструменту різного призначення. Механічну міцність (розтягування, зрушення) з'єднань сталь/НТМ на основі BN припоями систем: Ag–Cu–Ti; Cu–Sn–Pb–Ti; Cu–Sn–Pb–Ni–Ti досліджували в [24]. Міцність паяних з'єднань на розрив складала 78–125 МПа, а поверхня руйнування проходила переважно по тілу полікристалу. Середні значення граничних зсувних напруг НТМ на основі BN/сталь змінювалися в залежності від складу адгезійно-активного припою в межах 127–215 МПа. Значний розкид значень механічної міцності спостерігали в [2, 25, 26], що обумовлено режимами виготовлення полікристалів. Дослідження механічних характеристик міцності випробуванням на зрушення, розрив і вигин – це найбільш простий, але досить ефективний метод оцінки якості паяних контактів. Результати таких вимірів, зіставлені з властивостями міцності полікристалічних заготовок і характером руйнування спаїв під дією навантажень, дозволяють встановити не тільки чисельні значення певних величин, але і виявити слабку ланку в системі НТМ/припій, що закристалізувався/НТМ.

Дотепер гексагональну модифікацію нітриду бору hBN також багато використовують в промисловості для виготовлення тиглів, хімічно інертних електроізоляторів, елементів ливарних форм, деталей високотемпературних печей. Головними перевагами цього матеріалу є можливість оброблення різанням, мала питома вага та хімічна інертність. Вакуумне паяння hBN, що застосовують для з'єднання елементів простої форми (стрижні, труби, плити), значно розширює номенклатуру виробів з гексагонального нітриду бору і зменшує вартість конструкцій складної геометричної форми. Однак змочування hBN активними (вміст титану чи цирконію до 4,5 % (за масою)) або надактивними (вміст Ti і/або Zr до 60 % (за масою)) припоями зовсім не вивчено.

Метою роботи було вивчення змочування і адгезії припоїв до композитів на основі щільних модифікацій нітриду бору, оптимізації високотемпературних складів припоїв і режимів паяння, використання припоїв у вигляді прокатаної стрічки ($\delta = 50\text{--}200$ мкм), аморфної стрічки ($\delta = 55\text{--}75$ мкм) або порошку, а також вивченню фізико-механічних характеристик паяних з'єднань.

¹ Тут і далі склад розплаву і сплавів наведено в % (за масою).

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МАТЕРІАЛИ

Вивчення змочування щільних модифікацій на основі нітриду бору виконували методом лежачої краплі в вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па в широкому інтервалі температур. В якості твердої фази використовували поліморфні модифікації нітриду бору: ельбор-Р, гексаніт-Р ($\text{BN}_{\text{сф}} + \text{BN}_{\text{в}}$) та композит 05-ІТ (табл. 2).

Таблиця 2. Фазовий склад і фізико-механічні характеристики НТМ на основі щільних модифікацій нітриду бору [2]

Композит	Фазовий склад, %	$\sigma_{\text{ст}}$, ГПа	$\sigma_{\text{р}}$, ГПа	Твердість за Кнупом ($F = 20$ Н), ГПа	E , ГПа
Ельбор-Р	100 $\text{BN}_{\text{сф}}$	$2,70 \pm 0,45$	$0,46 \pm 0,03$	$35,0 \pm 0,36$	840 ± 71
05-ІТ	2 Cr; 0,5 Zr; < 0,1 Al; інше $\text{BN}_{\text{сф}}$	$2,17 \pm 0,31$	$0,20 \pm 0,03$	$18,5 \pm 1,2$	620 ± 56
Гексаніт-Р	60 $\text{BN}_{\text{сф}}$; 40 $\text{BN}_{\text{в}}$	$2,30 \pm 0,56$	$0,32 \pm 0,05$	$38,6 \pm 4,1$	715 ± 62

Примітка. $\sigma_{\text{ст}}$ – міцність на стискання, $\sigma_{\text{р}}$ – міцність на розтягування, E – модуль Юнга.

Як рідку фазу використовували надактивні припої з ряду Zr–Ti–Ni та Ti–Zr–Cu–Ni (“Titanium Brazing. Inc.” Coventry Cross Lane, Columbus, USA; керівник Dr. Alexander Shapiro). Характеристики припоїв наведено в табл. 3. Титанові і цирконієві припої було виготовлено методом швидкого затвердіння в вигляді аморфних стрічок товщиною 55–75 мкм. Також вивчали змочування BN сплавами на основі Cu–Sn з домішками Pb та Ti. Для змочування всі сплави виплавляли, використовуючи чисті метали з вмістом компонента не менше 99,999 %, в фторидних тиглях [27] в вакуумі за температур 1250 та 900 °С.

Таблиця 3. Деякі припої, які використовуються для з’єднання нітриду бору з металами та керамікою [21]

Склад припою, %	$T_{\text{кр}}$, °С	$T_{\text{пл}}$, °С	$T_{\text{п}}$, °С
Ag–26,7Cu–4,5Ti	780	900	920–960
Ag–35,2Cu–1,75Ti	780	815	830–850
Ag–27Cu–12,5In–1,25Ti	605	715	740–750
Ti–37,5Zr–15Cu–10Ni	825	835	850–900
Ti–20Zr–20Cu–20Ni	848	863	870–920
Zr–17Ti–20Ni–1,5Hf	796	813	860–900

Примітка. $T_{\text{кр}}$, $T_{\text{пл}}$ і $T_{\text{п}}$ – температура кристалізації, плавлення і паяння відповідно.

Паяння зразків для фізико-механічних випробувань (вихідна таблетка діаметром 4,5 мм та висотою 4 мм), з сBN (ельбор-Р) виконували за допомогою прокатаних стрічок ($\delta = 100\text{--}200$ мкм) припоїв складу: (Cu–20Sn)–10Ti та (Cu–18,1Ga)–10Ti, які виплавляли в фторидних тиглях за температури 1200 °С та прокатували в стрічку, а також використовували аморфну фольгу Ti–20Zr–20Cu–20Ni ($\delta = 55$ мкм) фірми “Titanium Brazing. Inc.”. Паяння проводили у вакуумі $p = 5 \cdot 10^{-3}$ Па за температури 950 °С та витримки 20 хв. Зразки для досліджень на зсув готували спаяванням двох таблеток, а для випробування на згин довжиною 16 мм отримували паянням по торцях чотирьох вихідних таблеток ельбору-Р.

Механічні властивості зразків, що спаяні, вивчали на згин за триточковою схемою (база 16 мм) та на зсув на розривній установці Р-0,5 за кімнатної температури та швидкості деформації 6 мм/хв. Було проведено дослідження контактної межі металевий розплав–нітрид бору. Структурні дослідження виконані на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM5900 в лабораторії фірми “Titanium Brazing. Inc.”.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Змочування і контактна взаємодія надтвердих інструментальних матеріалів на основі щільних модифікацій нітриду бору з металевими розплавами

Результати змочування композитів з щільних модифікацій нітриду бору (ельбор-Р, гексаніт-Р та композит 05-ІТ) розплавами мідь–олово–титан за температури 950 °С та Cu–Sn–Pb–Ni–Ti приведено на рис. 1 та 2. Ці результати дозволяють зробити висновок, що композит гексаніт-Р, в склад якого входить до 40 % вюрцитоподібного BN, гірше змочується, ніж ельбор-Р, що складається зі 100 % кубічного нітриду бору. Це мабуть пов'язано з тим, що сфалеритна модифікація нітриду бору менш термодинамічно стабільна ніж вюрцитна. [3, 4]. Композит 05-ІТ на основі BN змочується металічними розплавами краще ніж ельбором-Р. З підвищенням температури дослідження значення кутів змочування зменшуються (див. рис. 2).

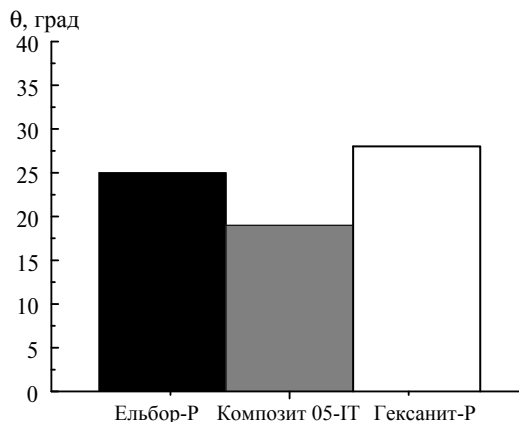


Рис. 1. Порівняльні результати змочування поліморфних модифікацій нітриду бору розплавом (Cu–20Sn)–10Ti за температури 950 °С.

В табл. 4 та на рис. 3 приведено результати змочування ельбору-Р різними металевими розплавами. Надактивні сплави з груп Zr–Ti–Ni та Ti–Zr–Cu–Ni забезпечують повне змочування (кути змочування близькі до нуля градусів) і повністю розтікаються по поверхні cBN.

Розплави Cu–Sn, Cu–Ga і Cu–Sn–Pb, які, як відомо, є інертними до нітриду бору (чисті метали Ag, Cu, Sn, Ga, Pb мають малу хімічну спорідненість до бору та азоту і змочують BN з кутами $\theta = 130\text{--}145^\circ$ [3, 6, 11]). Додавання Sn і Pb в Cu та Pb і нікелю в Cu–Sn практично не призводить до зміни кута змочування. Робота адгезії в таких системах дорівнює 180–240 мДж/м² [3, 4]. Такі значення кута змочування і роботи адгезії вказують на те, що відповідальними за змочування в таких системах є фізичні сили – має місце Ван-дер-Ваальсова взаємодія на міжфазній межі металевого розплаву з нітридом бору. Додавання Sn в мідь дає пониження температури плавлення сплаву і моно-

тонне зменшення поверхневого натягу, а додавання Pb в мідь сприяє значно більшому зменшенню поверхневого натягу сплаву.

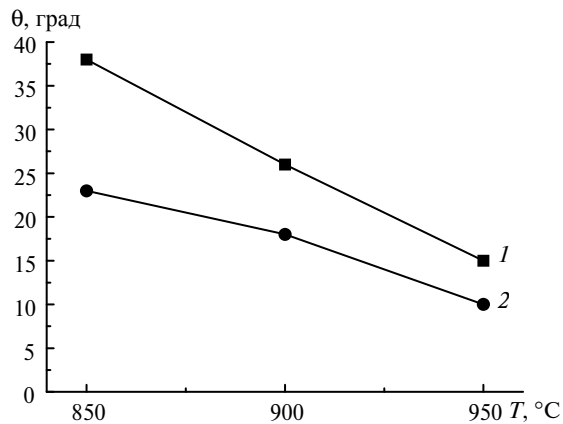


Рис. 2. Температурна залежності змочування поліморфних модифікацій нітриду бору розплавом 61Cu-19Sn-14Pb-1Ni-5Ti: 1 – гексаніт-Р; 2 – ельбор-Р.

Таблиця 4. Змочування ельбору-Р адгезійно-активними припійними розплавами за температури 950 °C

Склад припою, %	Кут змочування θ, град	Поверхневий натяг σ, мДж/м ² [28, 29]	Робота адгезії W _a , мДж/м ²
(Cu-20Sn)-20Ti	10 [3, 6, 11]	960	–
(Cu-18Sn-10Pb)-20Ti	8 [3, 6, 11]	–	–
(Ag-28Cu)-10Ti	25 [3, 6, 11]	–	–
(Cu-18,1Ga)-10Ti*	21	1243	2403
(Cu-18,1Ga)-10Zr*	22	1204	2320
(Cu-20Sn)-10Ti*	15	933	1582
Ti-20Zr-20Cu-20Ni	10	–	–
Zr-17Ti-24Ni	12	–	–
Zr-14Ti-12Ni-7Cu	6	–	–
Ti-37,5Zr-15Cu-10Ni	8	–	–
Ti-10Zr-50Cu	5	1508	3010
Zr-10Al-3Co-9Ni-8Cu	10	1492	2961
Zr-7,5Al-27,5Cu	15	1465	2880
Zr-10Ga-20Ni*	12	1539	3044

* За температури 1000 °C

Додавання в інертні розплави до 20 % адгезійно-активних компонентів Ti і Zr призводить до зменшення кута змочування та відповідно до підвищення роботи адгезії (див. рис. 3 і табл. 4). Ti і Zr утворюють термодинамічно міцні бориди та нітриди на міжфазній межі борид/розплав, що і забезпечує змочування з кутами 5–25°. Зростання температури сприяє значному покращенню змочування. Роботу адгезії розраховували за рівнянням

$$W_a = \sigma_{pr}(1 + \cos\theta), \quad (1)$$

де σ_{pr} – поверхневий натяг рідкого металу на міжфазній межі рідина–газ.

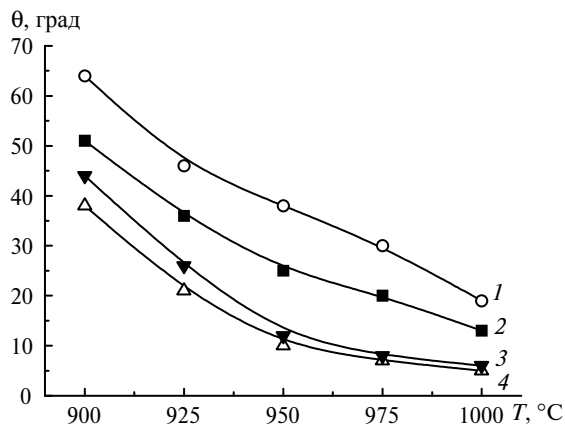


Рис. 3. Температурні залежності змочування ельбору-Р різними металевими розплавами з адгезійно-активними домішками: 1 – (Cu–18,1Ga)–10Ti; 2 – (Cu–20Sn)–10Ti; 3 – Zr–17Ti–24Ni; 4 – Ti–20Zr–20Cu–20Ni.

Було проведено дослідження контактної межі металевий розплав/BN. На рис. 4 приведено результати дослідження контактної межі під час взаємодії гексагонального BN з припійним розплавом Ti–20Zr–20Cu–20Ni, а на рис. 5 – контактна межа у разі паянни кубічного нітриду бору зі сплавом Ti–6Al–4V таким же припоєм.

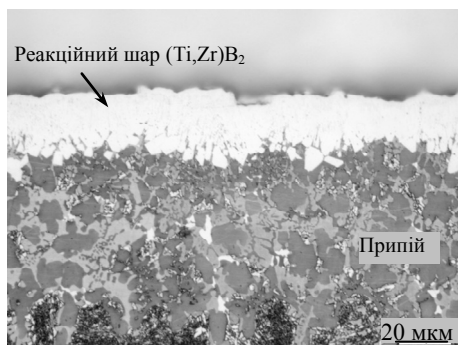


Рис. 4. Мікроструктура міжфазної межі hBN/припійний розплав Ti–20Zr–20Cu–20Ni за температури 900 °C.

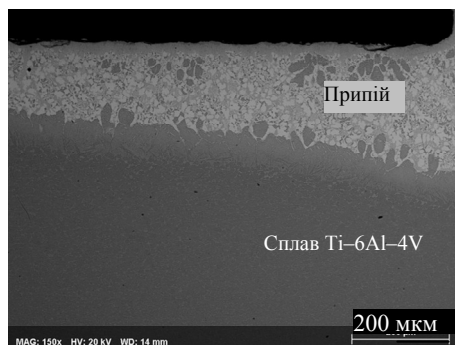
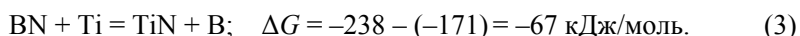
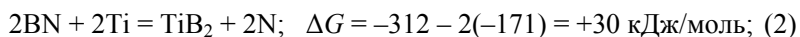


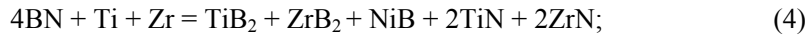
Рис. 5. Мікроструктура міжфазної межі cBN/припійний розплав Ti–20Zr–20Cu–20Ni/сплав Ti–6Al–4V; паяння за температури 920 °C; $\times 150$.

В результаті хімічної реакції на міжфазній межі розплав/BN за температури 900 °C відбувається утворення нітридів та боридів титану за наступними реакціями:



Позитивні та малі від'ємні значення енергії Гіббса реакції вказують на малу інтенсивність хімічного процесу на міжфазній межі. Однак, за результатами структурних досліджень та статтям інших авторів [15–17, 21], на контактній межі утворюється прошарок з нітридів (TiN) та боридів (TiB₂) титану значної товщини.

Повну хімічну реакцію взаємодії, що відбувається на контактній межі можна записати наступним чином:



$$\Delta G = -312 + (-315) + 2(-238) + 2(-287) - 4(-171) = -993 \text{ кДж/моль.}$$

Енергія Гіббса утворення боридів та нітридів за температури 900 °С, кДж/моль: $\text{ZrB}_2 = -315$, $\text{TiB}_2 = -312$, $\text{NiB} = -94$, $\text{ZrN} = -287$, $\text{TiN} = -238$, $\text{BN} = -171$ [30].

Процес взаємодії нітриду бору зі сплавом TiZrCuNi проходить інтенсивно: чим вище значення енергії Гіббса утворення сполуки компонентів сплаву, тим більше ймовірність утворення нової фази.

Результати, що були отримані під час змочування нітриду бору металевими розплавами, дозволили вибрати припої та режими паяння таких матеріалів.

Випробування зразків на зсув та згин

Механічні випробування виконували тільки на трьох паяних зразках. Міцність на зсув розраховували за формулою

$$\sigma_{\text{зс}} = \frac{F}{S}, \quad (5)$$

де F – зусилля зсуву, Н; S – площа відбитку контакту з нітридом бору, м² [31].

Результати випробувань на зсув (зрушення) наведено в табл. 5.

Таблиця 5. Міцність на зсув (зрушення) паяних зразків ельбору-Р за температури 950 °С

Припій, %	Площа паяння, см ²	Міцність на зсув $\sigma_{\text{зс}}$, МПа	Характер руйнування
(Cu–20Sn)–10Ti	0,16	274	Адгезійно-когезійне руйнування
(Cu–18,1Ga)–10Ti	0,16	336	Когезійне руйнування по тілу ельбору-Р
Ti–20Zr–20Cu–20Ni	0,16	232	Когезійне руйнування по тілу ельбору-Р

Границю міцності на згин [32] визначали за формулою

$$\sigma_{\text{зг}} = \frac{M}{W}, \quad (6)$$

де W – момент опору перерізу зразка; M – максимальний згинальний момент випробовуваного зразка, що розраховують за формулою

$$M = \frac{FL}{4}, \quad (7)$$

де F – сила згину зразка в момент руйнування; L – довжина бази зразка у разі випробування на згин за триточковою схемою.

Момент опору перерізу зразка визначали [33] за формулою

$$W = \frac{\pi d^3}{32}, \quad (8)$$

де d – діаметр випробовуваного зразку.

Для круглого перерізу зразка [34] формула розрахунку міцності $\sigma_{\text{зг}}$ має вигляд

$$\sigma_{\text{зг}} = \frac{8FL}{\pi d^3}, \quad (9)$$

Таблиця 6. Міцність на згин зразків ельбору-Р, паяних за температури 950 °С

Припій, %	Площа паяння, см ²	Міцність на згин $\sigma_{зг}$, МПа	Характер руйнування
(Cu–20Sn)–10Ti,	0,16	328	Когезійне руйнування по тілу ельбору-Р
(Cu–18,1Ga)–10Ti	0,16	382	Когезійне руйнування по тілу ельбору-Р
Ti–20Zr–20Cu–20Ni	0,16	264	Когезійне руйнування по тілу ельбору-Р

Механічні випробування показали, що для паяних контактів, які формувалися за температури 950 °С, характерно було адгезійно-когезійне або когезійне руйнування. Це, мабуть, пов'язано з тим, що за високих (950–1000 °С) температур паяння відбувається інтенсивне протікання хімічної взаємодії припою з ельбором-Р і відповідно більше зменшення прикордонного шару матеріалу. Встановлені середні значення граничних зсувних навантажень для паяних з'єднань ельбор-Р/припій, що закристалізувався/ельбор-Р, в залежності від образних складів адгезійно-активних припоїв, для пари, що контактує, змінювалися від 232 до 336 МПа, значення міцності на згин – в діапазоні від 264 до 382 МПа.

Міцність паяних з'єднань залежить не тільки від складу припійного сплаву, а й від ступеня реакції з нітридом бору і товщини перехідних шарів TiN, ZrN або TiB₂, ZrB₂, що утворюються на межі поділу cBN. Загалом, чим більше вміст титану і/або цирконію в припої, тим товстішим буде крихкий інтерметалічний шар на межі поділу.

Водночас більший вміст Ti і Zr забезпечує кращу адгезію і щільне зчеплення припою з основним матеріалом. Отже, вплив концентрації Ti на міцність паяних з'єднань не є лінійним.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження змочування щільних модифікацій НТМ на основі нітриду бору припійними металевими розплавами Zr–Ti–Ni, Ti–Zr–Cu–Ni та Cu–Sn–Ti в інтервалі 900–1000 °С показали, що кути змочування змінюються від 5 до 25° в залежності від вмісту активного компонента (Zr, Ti) в складі припою. Надактивні сплави з груп Zr–Ti–Ni та Ti–Zr–Cu–Ni забезпечують повне змочування (кути змочування близькі до нуля градусів) і повністю розтікаються по поверхні cBN. Результати змочування ельбору-Р різними металевими розплавами вказують на те, що змочування покращується з підвищенням температури.

Дослідження контактної межі припійний металевий розплав Ti–20Zr–20Cu–20Ni/BN під час паяння гексагонального та кубічного нітриду бору показали утворення перехідного прошарку з нітридів та боридів титану і/або цирконію. Термодинамічний розрахунок енергії Гіббса хімічних реакцій взаємодії в таких системах за температури 900 °С підтвердив формування перехідного шару з таких сполук, і, що важливо, інтенсивна хімічна взаємодія має місце у разі одночасного утворення і нітридів, і боридів адгезійно-активних компонентів Ti, Zr.

Результати, що були отримані під час змочування cBN металевими розплавами, дозволили вибрати припої та режими паяння таких матеріалів. Вивчено фізико-механічні характеристики паяних з'єднань. Для паяних контактів, які формувалися за температури 950 °С, характерно було адгезійно-когезійне або когезійне руйнування. Середні значення граничних зсувних навантажень для паяних з'єднань ельбор-Р/припій, що закристалізував-

ся/ельбор-Р в залежності від обраних складів адгезійно-активних припоїв, для пари, що контактує, змінювалися від 232 до 336 МПа, значення міцності на згин – в діапазоні від 264 до 382 МПа.

V. P. Krasovsky¹, A. E. Shapiro²

¹Frantsevitch Institute for Problems of Materials Science,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Titanium Brazing, Inc., Columbus, USA

Wetting and soldering of superhard materials based on dense modifications of BN by solder melts

New data are presented on the wetting of superhard materials based on dense modifications of boron nitride by Zr–Ti–Ni, Ti–Zr–Cu–Ni, and Cu–Sn–Ti solder metal melts by the sessile drop method in the range of 900–1000 °C. The contact angles are from 5 to 25°, depending on the concentration of the active component (Zr, Ti) in the composition of the solder. The contact boundary of the metal melt/BN has been studied. The formation of titanium and zirconium nitrides and borides has been established. Soldered joints of samples with BN among themselves were obtained and the physic-mechanical characteristics of the joining in shear and bending were studied.

Keywords: boron nitride, wetting, soldering, titanium and zirconium, physics-mechanical characteristics, shear, bending.

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / под общ. ред. Н.В. Новикова. Киев: ИПЦ “Алкон”, 2003. 320 с.
2. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. 1986. Т. 2: Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы / под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наук. думка, 264 с.
3. Naidich Ju. V. The wettability of solids by liquid metals. *Progress Surface Membrane Sci.* 1981. Vol. 14. P. 353–484.
4. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наук. думка, 1972. 196 с.
5. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Друй М.С., Фельдгун Л.И. Закономерности растекания металлических расплавов по поверхности нитрида бора. I. Элементы химически инертные к нитриду бора. *Физика и химия обработки поверхности*. 1970. № 6. С. 56–60.
6. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Лавриненко И.А., Моцак Я.Ф. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов. Киев: Наук. думка, 1977. 186 с.
7. Naidich Y.V., Zhuravlev V.S., Naidich Y.V., Zhuravlev V.S., Gab I.I., Kostyuk B.D., Krasovsky V.P., Adamovsky A.A., Taranets N.Yu. Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28. P. 717–728.
8. Collection of Phase Diagrams: <https://www.crct.polymtl.ca/fact/>
9. Villars P., Prince A., Okamoto H. Handbook Ternary Alloy Phase Diagrams. ASM International, Materials Park, OH, 1995.
10. Найдич Ю.В., Адамовський А.А., Журавльов В.С., Зюкин С.І. Змочування та паяння надтвердих матеріалів. *Порошкова металургія*. 2019. № 7/8. С. 145–152.
11. Колесниченко Г.А., Зюкин Н.С., Шайкевич С.С., Моцак Я.Ф. Исследование смачиваемости и адгезии сплавов на основе медь–олово–титан к материалам из алмаза и нитрида бора. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1977. Вып. 2. С. 40–45.
12. Krasovsky V.P., Kostyuk B.D., Gab I.I., Krasovskaya N.A., Stetsyuk T.V. Effect of metallic nanocoatings deposited on silicon oxide on wetting by filler melts. I. Wetting of Ti, Nb, Cr, V, and Mo nanocoatings deposited on SiO₂ with filler melts. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2020. Vol. 59, no. 1–2. P. 29–34.
13. Krasovsky V.P., Kostyuk B.D., Gab I.I., Krasovskaya N.A., Stetsyuk T.V. Effect of metallic nanocoatings deposited on silicon oxide on wetting by filler melts. II. Effect from the annealing of nanocoatings deposited on SiO₂ their structure and interaction with the oxide. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2020. V. 59, no. 3–4. P. 134–140.
14. Красовский В.П., Костюк Б.Д., Красовская Н.А. Вивчення впливу металевих наноплівків на адгезійні властивості та міцність паяних з’єднань оксид кремнію/алюмінієвий сплав. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2019. Вып. 52. С. 114–119.

15. Lin Q., Wang L., Sui R., Sharif M. H. Wetting of h-BN by molten Cu-8,8Zr-xTi ternary alloys at 1373 K. *Vacuum*. 2020. Vol. 173. art. 109147.
16. Mao Y., Peng L., Deng Q., Nie D., Wang S., Xi L. Wetting behavior and interactions of molten Cu50Ti alloy with hexagonal BN and TiB₂ ceramics. *Ceram. Int*. 2016. Vol. 42, no. 8. P. 9906–9912.
17. Fan Y., Fan J., Wang C. Influence of TiH₂ on interfacial reaction features between cubic boron nitride and Cu-Sn-Ti active filler metals. *Metallurgical Mater. Transact. B*. 2019. Vol. 50, no. 2. P. 601–606.
18. Зюкин Н.С., Колесниченко Г.А. Адгезия отвердевших адгезионно-активных сплавов на основе меди, содержащих хром, ванадий и титан, к поликристаллам сверх-твердых материалов. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1983. Вып. 11. С. 74–76.
19. Найдич Ю.В., Мартиросян А.М., Колесниченко Г.А., Захаренко П.В. Процессы пайки поликристаллов на основе нитрида бора с использованием адгезионно-активных сплавов. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1990. Вып. 23. С. 81–83.
20. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Друй М.С., Фельдгун Л.И. Закономерности растекания металлических расплавов по поверхности нитрида бора. II. Элементы адгезионно-активные к нитриду бора. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1971. № 1. С. 51–54.
21. Shapiro A.E. *Brazing of Conventional Titanium Alloys. Handbook*. Vol. 6. Welding, Brazing and Soldering. ASM International. 2016.
22. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Друй М.С., Фельдгун Л.И. Изучение контактного взаимодействия металлических расплавов с поверхностью нитрида бора. *Абразивы*. 1970. Т. 76, № 3. С. 1–5.
23. Найдич Ю. В., Колесниченко Г.А., Друй М.С., Фельдгун Л.И. Адгезия и смачивание гексагонального и кубического BN расплавленными металлами. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1970. Т. 6, № 10. С. 1758–1761.
24. Найдич Ю.В., Мартиросян А.М., Колесниченко Г.А., Зюкин Н.С. Особенности прочностных характеристик спаев сверхтвердых инструментальных материалов на основе нитрида бора с металлами. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1989. Вып. 22. С. 62–66.
25. Найдич Ю.В., Мартиросян А.М., Колесниченко Г.А. Прочностные характеристики спаев сверхтвердых инструментальных материалов на основе нитрида бора с металлами. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1988. Вып. 20. С. 87 – 90.
26. Naidich Y.V., Kolesnichenko G.A., Martirosyan A.M. Strength characteristics of the brazed joints of the spheralite and wurtzite boron nitrides polycrystals during tensile and shear testing. *High Temp. Capillarity: Proc. Int. Conf.*, Bratislava, Slovak, 8–11 May, 1994. Bratislava, 1994. P. 401–405.
27. Красовський В.П., Красовська Н.О. Галогенідні вогнетривкі тиглі багаторазового використання для плавлення, ізотермічної гомогенізації і високо температурного синтезу хімічно агресивних сплавів на основі Ti, Zr, Nb, V. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2016. Вып. 49. С. 96–102.
28. Красовский В.П., Найдич Ю.В., Красовская Н.А. Капиллярные характеристики сплавов, обладающих аморфо образующей способностью, на основе циркония и титана. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2005. Вып. 38. С. 44–50.
29. Красовский В.П., Найдич Ю.В., Красовская Н.А., Поверхностное натяжение и плотность некоторых титансодержащих припойных расплавов. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2006. Вып. 39. С. 14–21.
30. Kosolapova T.Y. *High temperature compounds: properties, production, applications*. NY: Hemisphere Publishing. 1990.
31. Уманский В.П., Бугаев А.А., Евдокимов В.А., Коноваленко Т.Б. Вакуумный метод изготовления буровых коронок. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2004. Вып. 37. С. 95–102.
32. Подрезов Ю.Н., Вербило Д.Г. Бродниковский Н.П., Луговской Ю.Ф., Чугунова С.И., Новиков Н.В., Дуб С.Н. Механические свойства. Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах: В 2 т. Энциклопедическое издание / под. ред. Г.Г. Гнесина, В.В. Скорохода. Киев: Наук. думка, 2008. Т. 1. С. 925–956.
33. Писаренко Г.В., Агарев В.А., Квитка А.Л., Попков В.Г., Уманский Э.С. Сопrotивление материалов. Киев: Вища школа, 1973. 672 с
34. Блюменауэр Х. Испытание материалов. Москва: Металлургия, 1979. 447 с.

Надійшла до редакції 13.09.22

Після доопрацювання 07.10.22

Прийнята до опублікування 12.10.22