

**Zhang Xiaoli^{1,3,*}, Wei Li¹, Wang Yanbin¹, Liu Jiahui¹,
Wang Zhuo¹, Ye Tengfei², Zheng Jiaqi¹, Zhang Yikang¹,
Chen Zhangjing⁴, Jiang Zongheng³**

¹School of Materials and Chemical Engineering,

Zhongyuan University of Technology, ZhengZhou, China

²Zhengzhou Research Institute for Abrasives and Grinding Co. Ltd,

ZhengZhou, China

³Institute of Materials Research & Engineering (IMRE),

A*STAR, Fusionopolis Wy, Singapore

⁴Virginia Polytechnic Institute and State University,

Blacksburg, USA

*karer2004@163.com

Вплив умов підготовки та збільшення вмісту Al на міцність на вигин та зносостійкість надтвердого композита $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$

Розроблено і успішно виготовлено надтвердий композит $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ у низькотемпературному інфільтруючому розплаві алюмінію за температури 975 °C протягом 20 хв, щоби компенсувати недоліки низької температури розкладання та стійкості до окислення, а також високої температури приготування існуючого композита cBN/MAX. Рентгеноструктурний аналіз показав, що основною фазою надтвердого композита $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ були сформований in-situ $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ та залишок cBN, водночас вакуум був більш сприятливим для отримання високої щільності і лінійної усадки, а залежність між тиском формування і усадкою цього композита у вакуумі мала параболічну форму. Збільшення вмісту інфільтрованого Al сприяло підвищенню міцності на вигин, коли вміст Al збільшився до того ж рівня, що і в надтвердих матеріалах c-BN/Al, – 2,86 % (ат.) або 9,8 % (за об'ємом), міцність на вигин надтвердого композита $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ досягла найвищого значення. Крім того, надтвердий матеріал на основі кераміки $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ має відмінні зносостійкі властивості, які були оцінені за допомогою експерименту з тертя та зносу між контриліфувальним кільцем з $W_{18}\text{Cr}_4\text{V}$ та підготовленим блоком з кераміки $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ в моделі сухого тертя з навантаженням 49 Н.

Ключові слова: надтвердий композит $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$, інфільтрація розплаву, міцність на вигин, зносостійкість, збільшення вмісту Al, низька вартість.

ВСТУП

Відомо, що MAX-кераміка має характеристики як металів, так і кераміки, з хорошою пластичністю і оброблюваністю, термостійкістю, високою міцністю і легкою вагою. Тому вона має унікальний потенціал як матеріал-носії для c-BN [1–4]. У [5] було запропоновано композит MAX/c-BN, який має чудові переваги у виробництві прес-форм.

Фактично, MAX-фаза – це двофазна кераміка з карбіду та нітриду. Основна хімічна формула – $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, де M – перехідний метал; A – елемент головної

групи, зазвичай IIIA або IVA; X – C або N; $n = 1, 2$ або 3 . Найпоширенішими матеріалами є Ti_2AlC (M_2AX) і Ti_3SiC_2 (M_3AX_2). Обидва матеріали мають кращі механічні властивості, електричні властивості та теплопровідність, ніж чистий титан, а також хорошу стійкість до окислення та термічного удару [6–9]. Порівняно з традиційною керамікою, MAX-кераміка забезпечує кращу в'язкість руйнування та меншу твердість. Крім того, склад MAX-кераміки можна безперервно регулювати [10, 11].

Однак MAX-кераміка розкладається на повітрі за температури $850\text{--}2300\text{ }^\circ\text{C}$ [12]. Синтез композиційних матеріалів c-BN/MAX також вимагає високих температур, оскільки ковалентні зв'язки c-BN можуть перебудовуватися лише за високих температур [13–15]. Отже, підготовка композиційних матеріалів MAX/c-BN стикається з проблемою, тобто обидві фази реагують одночасно в умовах високих температур, а MAX не повинен розкладатися або знижувати свої характеристики.

$Mo(Si,Al)_2$ також є металокерамікою заміщення. Оскільки вміст елемента Al можна змінювати довільно, міцність і в'язкість металокераміки також можна безперервно регулювати [16]. Ця кераміка починає розкладатися за температури вище $1450\text{ }^\circ\text{C}$ [17], що набагато вище, ніж $850\text{ }^\circ\text{C}$, за якої починається розкладання MAX-кераміки, тому вона задовольняє потреби в базовому матеріалі для надтвердої кераміки. У табл. 1 наведено механічні властивості кераміки $Mo(Si,Al)_2$ [18]. Видно, що показники міцності дуже високі – 737 МПа [19]. Металічні властивості цієї металокераміки видно з відбитка індентора на рис. 1, і вона має достатні характеристики пластичності [20].

Таблиця 1. Механічні властивості керамічних матеріалів $Mo(Si,Al)_2$ [18]

Механічні властивості	H_V , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	Міцність на вигин, МПа
За результатами попередніх досліджень	2,2	4,3	737
За даними гарячого пресування	7,9	2,35–2,85	140–224

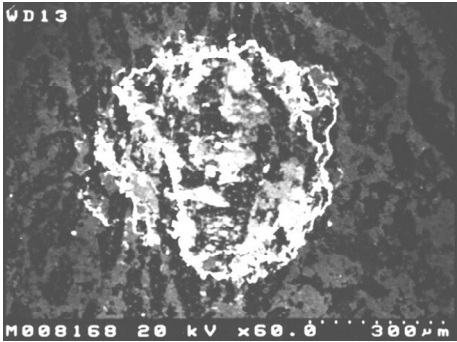


Рис. 1. Відбиток індентора на поверхні керамічного зразка $Mo(Si,Al)_2$, отриманого інфільтрацією розплаву Al [20].

Отже, можна зробити висновок, що кераміка $Mo(Si,Al)_2$ має подібні або навіть кращі механічні властивості та стійкість до окислення, ніж MAX [21], крім того, процес інфільтрації має більшість переваг, таких як низька вартість, простий процес приготування, достатня пластичність та можливість безперервного регулювання складу в процесі виготовлення кераміки

Mo(Si,Al)₂. З наведених вище механічних властивостей можна припустити, що кераміка Mo(Si,Al)₂ матиме сильні характеристики матеріалу матриці, які навіть перевершують MAX-кераміку. Отже, в цій роботі композит Mo(Si,Al)₂-cBN був отриманий за допомогою недорогого процесу інфільтрації, а також були обговорені фактори, які впливають на його фізико-механічні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПРОЦЕДУРА

Сировиною в цьому дослідженні для композитів Mo(Si,Al)₂-cBN, отриманих методом реакційної інфільтрації, були дисиліцид молібдену (MoSi₂) виробництва Henan Songshan Electric Heating Components Co, Ltd, алюмінієвий порошок (Al), придбаний на веб-сайті Taobao, кубічний нітрид бору (cBN) виробництва Henan Zhengzhou Bote Hard Material Co.,Ltd., а також фенольні сполучні речовини. Всі порошки, використані в цьому дослідженні, мають середній розмір частинок 400 меш.

Порошок MoSi₂, що використовували в цьому дослідженні, має середній розмір частинок 42 мкм, а комерційно доступний порошок алюмінієвого сплаву – 78 мкм. Порошки MoSi₂, cBN і смоли PF гомогенно перемішували протягом приблизно 48 годин. Зважили 95 % MoSi₂ і 5 % cBN, ретельно змішали MoSi₂ і cBN у пропорції, додали 12 % фенольного зв'язуючого і рівномірно розтерли в ступці. Змішані порошки пресували холодним способом в прямокутні тверді тіла розміром 40×5×4 мм (~ 3 г кожного зразка). Після цього пресовані компакти поміщали в графітовий тигель, що містив алюмінієвий порошок, а тигель поміщали в електричну піч опору. Зразки спікали в середовищі аргону за температури 975 °C протягом 20 хв. Нарешті, для видалення залишкового алюмінію з поверхні зразків була необхідна витримка за підвищеної температури у вакуумі.

Фазовий склад визначали методом рентгенофазового аналізу на дифракційному приладі D/MAX-RA японського виробництва з використанням CuKα випромінювання за кімнатної температури. Мікроструктурний аналіз проводили на растровому електронному мікроскопі (PEM) S-2700. Міцність на вигин вимірювали методом триточкового вигину на розривній машині Instron 95 зі швидкістю навантаження 0,5 мм/хв і прольотом 20 мм. Міцність на вигин, наведена в цій роботі, є середнім значенням для трьох зразків.

Випробування на тертя та зношування композитів Mo(Si,Al)₂-cBN проводили за допомогою шліфування на шліфувальному крузі, виготовленому з W₈Cr₄V.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Ідентифікація фаз

Компакти серії, що складаються з дисиліциду молібдену (MoSi₂), алюмінієвого порошку (Al), кубічного нітриду бору (cBN) і фенольних зв'язуючих, були спечені методом реакції інфільтрації в розплаві алюмінію. Фазовий склад продукту показано на рис. 2. Показано, що продукти містять найбільшу кількість фази Mo(Si,Al)₂, що утворилася *in situ*, а також надтверді BN-частинки і деяку кількість фази MoB, що утворилася *in situ*, також залишилася фаза MoSi₂ і т. д.

Мікроструктура інфільтрованих розплавом алюмінію композитів Mo(Si,Al)₂-cBN, спечених у середовищі аргону, показана на рис. 3. Наприклад, з області, позначеної рамкою, видно, що в процесі інфільтрації дві фази в утворених

частинках $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ були добре з'єднані між собою, але все ж таки ці зразки мали більшу пористість в разі спікання у середовищі аргону.

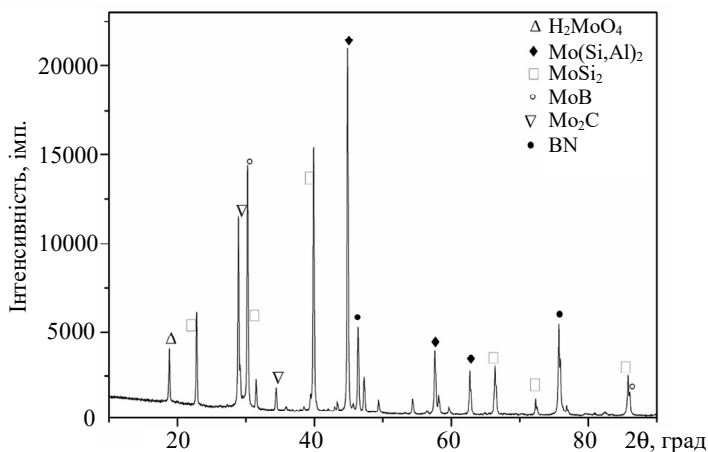


Рис. 2 Фазовий склад розплавів, що прореагували ($\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ (PDF#10-0277); BN (PDF#35-1365), (PDF означає єдину ISO-сертифіковану кристалографічну базу даних, цифра після PDF означає номер картки фази, ідентифікованої з цієї бази даних).

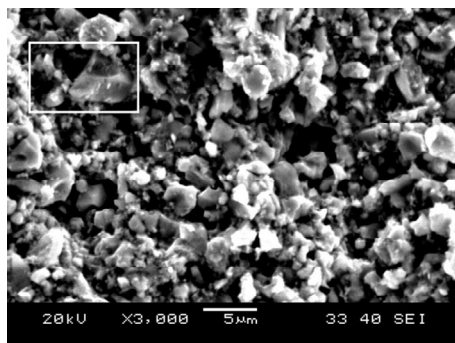


Рис. 3 Мікроструктура зламу композитів $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ з пористістю 19 % та міцністю на вигин 36 МПа, спечених у середовищі повітрі.

Густина композита $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ в різних газових середовищах

На рис. 4 і 5 показано зміну густини і пористості $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-5 \% cBN}$ у середовищі аргону і вакуумі відповідно, де дані є середнім значенням для кожних 3–5 зразків за різних значень тиску пресування. З цих експериментальних результатів видно, що в разі спікання в середовищі аргону і за різного тиску пресування густина надтвердого матеріалу $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ становить $3,80\text{--}4,35 \text{ г/см}^3$ і є меншою порівняно з густиною надтвердого матеріалу $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ в умовах вакууму, яка становить $4,23\text{--}4,51 \text{ г/см}^3$. Очевидно, що в умовах спікання у вакуумі загальна густина надтвердого матеріалу $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ вища, ніж у разі спікання в середовищі аргону. Також порівнювання пористості за різного тиску і в різних умовах спікання показало, що розподіл пористості кожного зразка становить $0,175\text{--}0,28$ у вакуумі, в той час як у середовищі аргону розподіл пористості кожного зразка становить $0,22\text{--}0,35$, що узгоджується з правилами густини, тобто в умовах вакууму підготовлені зразки можуть мати більш високу густину.

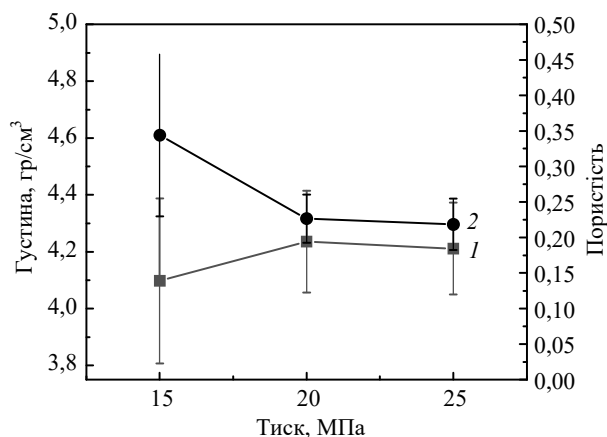


Рис. 4. Середня густина (1) та пористість (2) спечених зразків в середовищі аргону.

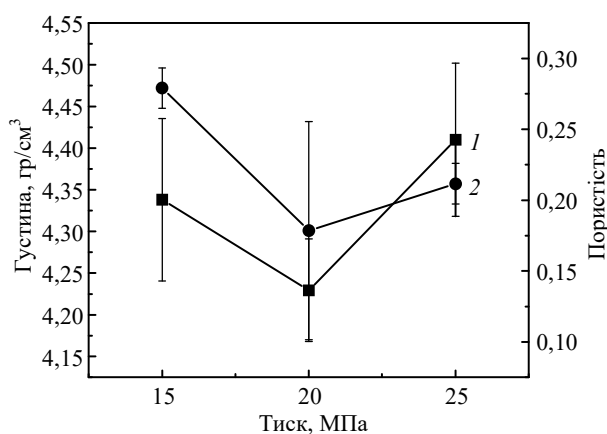


Рис. 5. Середня густина (1) та пористість (2) зразків, спечених у вакуумі.

Причина високої густини спечених зразків у вакуумі (див. рис. 4 і 5), полягає, головним чином, у впливі розміру атомів середовища спікання на густину. Добре відомо, що спікання можна розглядати як процес видалення газу із сирцю [22]. Процес перетворення сирцю на кераміку вимагає великої кількості енергії для видалення газів. Газу з більшими атомними радіусами важко розчиняються в твердій кристалічній решітці, і їхня розчинність дуже мала. Після розчинення вони займають міжвузлові позиції і дифундують через міжвузлові проміжки, щоб досягти зовнішньої поверхні. Енергія активації дифузії занадто велика, що робить дифузію майже неможливою. Якщо газ, що знаходиться в порах, є газом з надзвичайно малим атомним радіусом, таким як H_2 і He , то за високої температури і під дією високого тиску він легко розчиняється в міжвузловому просторі твердої кристалічної решітки, а енергія активації міжвузлової дифузії невелика, тому він може легко дифундувати через пори, щоб досягти зовнішніх поверхонь. Тому H_2 і He є корисними для спікання. Очевидно, що використання вакууму або газу з малим атомним радіусом як середовища спікання допоможе збільшити густину спеченого тіла.

Лінійна усадка композита $Mo(Si,Al)_2-cBN$, спеченого в різних атмосферах

На рис. 6 показано середню лінійну усадку під час виготовлення композита $Mo(Si,Al)_2-cBN$ у середовищі аргону та вакууму відповідно. Як видно на рис. 6,

за умов спікання у вакуумі середня лінійна усадка зразків становить 0,512–0,575 %, тоді як за умов спікання в середовищі аргону середня лінійна усадка зразків становить 0,0372–0,0499 %. Причини цього полягають у тому, що в атмосфері аргону газ з більшим атомним радіусом важко розчиняється і після розчинення займають пори, а через занадто велику енергію активації дифузія є практично неможливою. Тому усадка у разі спікання композитного матеріалу в аргоні є низькою, що призводить до високої пористості та відносно невеликої щільності цих спечених тіл, навпаки, умови вакууму сприяють його високому ущільненню.

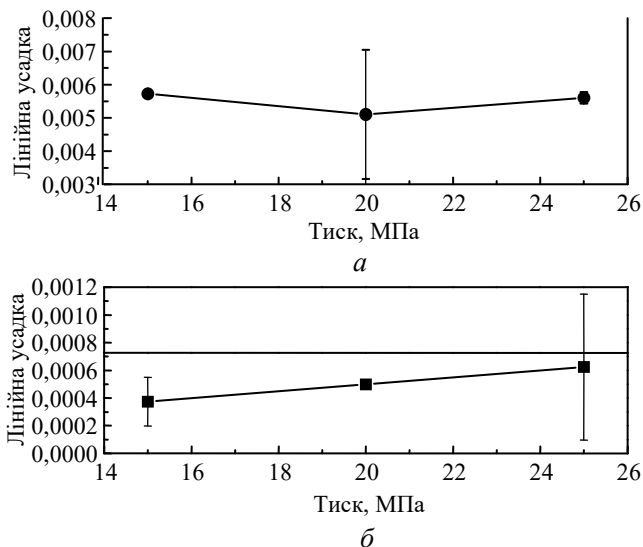


Рис. 6. Середня лінійна усадка в умовах спікання у вакуумі (а) та в середовищі аргону (б).

Взаємозв'язок між тиском формування і усадкою пов'язаний з факторами впливу на капілярну силу. Що стосується реакції інфільтрації, то Ф. Деланне та ін. [23] описали процес протікання в капілярній трубці, як показано на рис. 7, а. У цій моделі припускають, що рідина проникає в циліндричну капілярну трубку, а на межі розділу капілярна трубка–повітря знаходиться рідина. Зміна вільної енергії системи в цьому разі визначається рівнянням Лапласа–Янга. Капілярний тиск P має наступний вигляд:

$$P = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{r}. \quad (1)$$

Згідно з рівнянням Евстапопулоса [24] для рідкої фази, що досягає температури плавлення в рівновазі, кут змочування (рис. 7. б) підпорядковується наступному співвідношенню:

$$1 - \cos \theta = K \left(\frac{T_{m1}}{T_{m2}} - 1 \right), \quad (2)$$

де T_{m1} і T_{m2} – температури плавлення твердої та рідкої фаз відповідно; K – константа, її теоретичне значення 0,28, а виміряне – 0,36.

Тоді для цієї матеріальної системи за різних середовищ спікання відповідні тверда і рідка фази та їхні температури плавлення залишаються незмінними, тому кут змочування θ не змінюється і за різних середовищ спікання капілярний тиск інфільтрації є однаковим [25, 26].

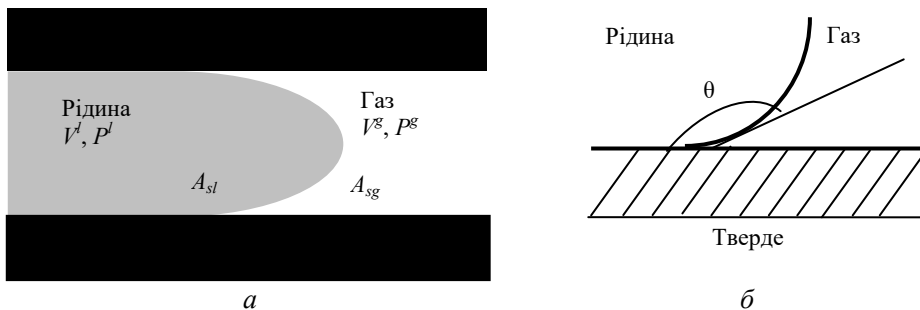


Рис. 7. Просочування рідини в капіляр (а) та визначення кута контакту (б).

Крім того, для процесу інфільтрації, відповідно до закону Дарсі [27], існує наступне рівняння:

$$h^2 = \frac{D\gamma_{lv} \cos \theta (1-\rho)^2}{15\eta\rho} t,$$

де η – в'язкість розплаву; h – глибина інфільтрації; t – час проникнення; D – середній розмір частинок; ρ – початкова густина; γ_{lv} – поверхневий натяг поверхні розділу рідина–газ; θ – кут змочування.

Отже, з вищесказаного видно, що чим вищий тиск формування, тим вища щільність компакта, тим менша глибина інфільтрації в процесі інфільтрації, тому вона в основному підпорядковується співвідношенню $y = 1/x^2$.

Отже, по-перше, під час спікання у вакуумі, оскільки процес інфільтрації пов'язаний лише з капілярною силою і тиском компакту, де капілярна сила пов'язана з кутом змочування, зміни процесу можна ігнорувати. Зі збільшенням щільності компакту, тобто з підвищенням тиску формування, щільність, пористість і швидкість усадки композитних матеріалів, отриманих за допомогою реактивного просочення, відповідають від'ємній степеневій функції і змінюються в параболічній формі. Потім, як пояснюється на рис. 6, в процесі інфільтрації у вакуумі, лінійна усадка змінювалася з тиском формування в параболічній формі.

По-друге, для спікання в середовищі аргону, оскільки газ аргон займає порожнини матеріалу під час спікання, то в такому стані капілярна сила і тиск аргону протистоять один одному. Ущільнення композитного матеріалу є результатом балансу між ними та законом Дарсі, тому за певного тиску формування щільність, пористість і усадка є вищими (див. рис. 6). Але в цілому, усадка набагато нижча, ніж в умовах вакуумного спікання.

Крім того, Чжан Мен, Луо Ін, Сюй Бяо [28] виявили, що в умовах вакууму процес інфільтрації відбувається швидше, і також порівняли мікроструктуру спечених мідно-алюмінієвих сплавів у вакуумі, на повітрі та в середовищі аргону. Було виявлено, що під час інфільтрації з використанням загорнутих алюмінієвих листів швидкість інфільтрації була найвищою у вакуумі, за якою слідували середовища повітря та аргону. Причина полягає в тому, що тиск повітря у вакуумі дуже малий. Після розплавлення алюмінію легко пробивається оксидна плівка, відбувається контакт з мідним порошковим блоком, і тому його нелегко окислити. Тобто, алюмінієва рідина швидко охоплює мідний блок, що сповільнює швидкість дифузії реакції інфільтрації в середовищі аргону, в якому отриманий інфільтрований шар буде товщиною 24–855 мкм.

Вплив збільшення вмісту Al на міцність на вигин надтвердого композита $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$

Завдяки надзвичайно високій твердості та сильній шліфувальній здатності надтвердих матеріалів надтверді шліфувальні круги характеризуються низькою температурою шліфування, високою ефективністю шліфування, високою якістю та точністю обробки, а також тривалим терміном служби. Їх широко використовують для обробки твердих і крихких кольорових металів, конструкційної кераміки, твердосплавних сплавів тощо, демонструючи перевагу в хорошій зносостійкості, тривалому терміні служби, здатності витримувати шліфування під великим навантаженням, формувальне шліфування, прецизійне та надточне шліфування високопродуктивних твердих і крихких матеріалів [29].

Дослідження Волмслі та Ланга [30] щодо cBN-Al показують, що вміст алюмінію як зв'язуючого компонента має бути кращим в межах 16–18 %. Крім того, аналіз трансмісійної мікроскопії показує, що нітрид алюмінію та диборид алюмінію можуть утворюватися на об'єднаній поверхні Al та cBN (рис. 8) [31]. Існування цих двох фаз може гальмувати перетворення cBN в hBN , однак, якщо його синтезувати в умовах високої температури і високого тиску, то швидке збільшення нітриду і дибориду алюмінію призведе до зниження механічних властивостей cBN-Al [32–35]. Звідси можна зробити висновок, що Al, очевидно, є корисним для кристалічної стабільності cBN . Крім того, низькотемпературне отримання Al-cBN без тиску запобігає погіршенню його механічних властивостей.

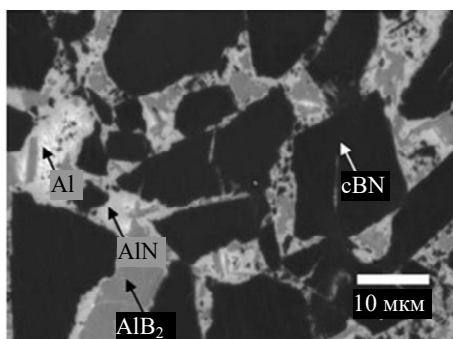


Рис. 8. Позиційне співвідношення між AlN , AlB_2 та cBN в cBN-Al [31].

Чу Дунлян та ін. Повідомили [36], що, коли cBN був покритий і сполучений з Al для отримання композитних матеріалів $\text{cBN-Al}_2\text{O}_3$, твердість зразка була збільшена на 37,5 %. Це означає, що алюміній є дуже корисним для сполучення з cBN .

Дослідження Ран Лв, Цзінь Лю, Юнцзюнь Лі, Січенг Лі, Зілі Коу, Дуанвей Хе показали [37], що, коли вміст Al знаходиться в межах 5–15 % (за масою), зі збільшенням вмісту cBN твердість композиційного матеріалу поступово зростає. Амада Маккі та ін. [38] вивчали вплив розміру частинок cBN та вмісту Al на твердість композитного матеріалу і виявили, що коли розмір частинок cBN становить 2 μm , а вміст Al – 15 % (за об'ємом), композитні матеріали мають найвищі значення твердості.

Шунджі Куроока, Цутому Ікеда, Акіхіро Танака дослідили вплив додавання Al на механічні та окислювальні властивості плівок cBN і виявили, що плівки нітриду бору з додаванням алюмінію були отримані методом двоіон-

ного пучкового розпилення. Зі збільшенням додавання Al вміст кубічної фази в плівках BN:Al монотонно зменшувався, а структура плівок змінювалася на гексагональну, коли вміст Al перевищував 3,2 % (ат.), в той час як напруження під час стиску 5,6 ГПа і значення твердості 60 ГПа знижувалися до 2 і 13 ГПа відповідно [39].

Ян Лю, Айлінг Сунь, Шенглінь Чжун, Пейчен Мо, Йі Ву повідомили [40], що коли вміст зв'язуючого Al–Ti становить 15–20 %, вміст армованої фази у вигляді стрижнів TiB₂ у зразку більший, співвідношення сторін помірне, і PCBN може отримати кращі комплексні механічні властивості. В якості вихідних матеріалів використовували порошки Ti (розмір зерен – 3–5 мкм, чистота – > 99,6 % (за масою) та Al (розмір зерен – 2–3 мкм, чистота – > 99,8 % (за масою)). Зразки зважували відповідно до співвідношення масових часток (за масою) cBN та Al–Ti (молярне співвідношення Al до Ti становить 2:1).

Йонг Лі, Джувіта Чен, Цзіньчжоу Чжан та ін. [41] повідомили, що було досліджено вплив вмісту Al у вихідній суміші на механізм реакції та механічні характеристики компактного спікання на основі cBN за 5 ГПа. Результати експериментів показали, що за вмісту Al в сировині не більше 15 % всі зразки мали однорідну мікроструктуру, а твердість зразків за Вікерсом завжди була вище 30 ГПа. Композити cBN з 15 % Al показали найкращі показники різання.

У цій роботі надтверді композити Mo(Si,Al)₂–cBN було отримано через інфільтрацію Al. У процесі приготування ретельно вимірювали приріст зміни ваги кожного зразка, який наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Зміна ваги зразків до і після процесу інфільтрації та відповідна міцність на вигин

Номер зразка	Перед інфільтрацією, гр	Після інфільтрації, гр	Приріст, гр	Міцність на вигин, МПа
1-5-15-1	3,30	3,37	0,07	53
1-5-15-2	3,32	3,39	0,07	63
1-5-20-1	3,28	3,37	0,09	53
1-5-20-2	3,21	3,32	0,11	52
1-5-25-1	3,25	3,31	0,08	45
1-5-25-2	3,32	3,49	0,17	142
1-10-15-1	3,27	3,37	0,10	49
1-10-15-2	3,38	3,42	0,04	54
1-10-20-1	3,16	3,22	0,06	32
1-10-20-2	3,23	3,32	0,09	41
1-10-25-1	3,31	3,39	0,08	56
1-10-25-2	3,22	3,26	0,04	30
1-15-15-1	3,39	3,45	0,06	17

З табл. 1 видно, що зразок № (1-5-25-2) має найбільший приріст ваги за рахунок інфільтрації Al, а також найвищу міцність на вигин. Крім того, цей приріст був оцінений в атомному, ваговому та об'ємному вираженні знову ж таки в табл. 3, як показано нижче.

Таблиця 3. Коефіцієнт збільшення алюмінію в атомному, ваговому та об'ємному вираженні для зразка № (1-5-25-2)

Склад	Склад суміші, % (за масою)	Вага, г	% (за масою)	% (ат.)	% (за об'ємом)
Al	просочився	0,170	4,9	2,86	9,8
BN	5	0,166	4,8	3,03	12,3
MoSi ₂	95	3,154	90,3	94,11	77,9

Отже, з табл. 2 видно, що цей зразок має вміст алюмінію нижче 3,2 %, що відповідає роботі Shunji Kurooka та ін. [39], а також узгоджується із роботою Yang Liu та ін. [40], в якій зв'язуюче Al–Ti становить 15–20 % і молярне співвідношення Al до Ti складає 2:1 (вміст Al, розрахований за масою, становить 7,9 % (за масою)). Також узгоджується з роботою Yong Li та ін. [41], що вміст Al в сировині не повинен перевищувати 15 % (за об'ємом) [41]. Як показують ці літературні джерела, такий композит набуває покращених властивостей, таких як продуктивність різання, комплексні механічні властивості, напруження під час стиску та значення твердості, а також не може перейти в гексагональну фазу, якщо вміст Al не перевищує 3,2 % (ат.) [37–40]. Також, як показано в табл. 2, цей вид зразка має найвищу міцність на вигин, виміряну в цій роботі.

Дійсно, тенденція зміни міцності на вигин надтвердих композитів серії Mo(Si,Al)₂–cBN, отриманих методом інфільтрації, зі збільшенням їхньої маси була статистично оброблена і відображена на рис. 9, де видно, що залежність між межею міцності на вигин і масою розплавленого алюмінію, інфільтрованого в зразки, підпорядковується функції $y = 1,0/0,02615 + 0,01355x - 0,74007x^2$ (рис. 9, а), де у – межа міцності на вигин, а х – маса розплавленого алюмінію всередині композитів.

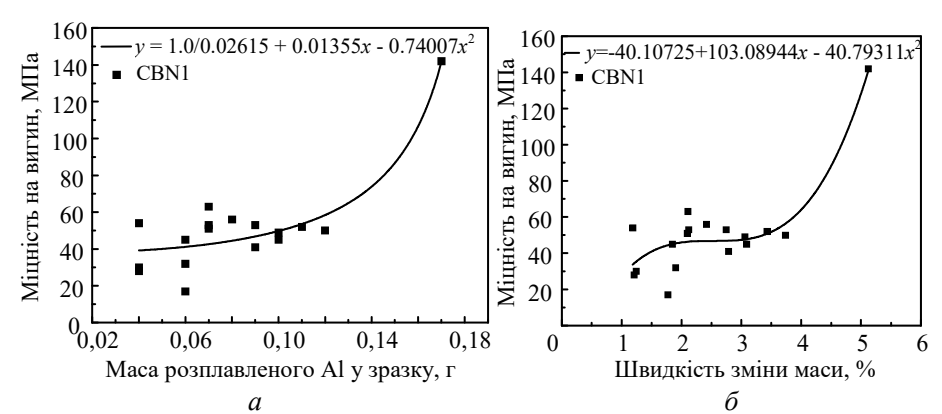


Рис. 9. Взаємозв'язок між кількістю інфільтрованого алюмінію (а), відношенням приросту маси (б) та міцністю на вигин надтвердих композитів Mo(Si,Al)₂–cBN.

Зносостійкість композита Mo(Si,Al)₂–cBN

Оцінку характеристик тертя та зносу кераміки Mo(Si,Al)₂–cBN проводили за допомогою тесту на зустрічне шліфування кільце–блок, одним елементом пари

тертя був саморобний зразок кераміки $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ розміром $5 \times 4,7 \times 20$ мм, а іншим – кільце для зустрічного шліфування був $\text{W}_{18}\text{Cr}_4\text{V}$ розміром 44 мм (діаметр) $\times$ 9 мм (товщина).

Експеримент з тертя та зношування проводили на машині для випробування на тертя та зношування mms-2a. Перед початком експерименту контршліфувальне кільце та пара тертя були закріплені на відповідних пристосуваннях. Експериментальний блок зразків (кераміка $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$) розташовували перпендикулярно до зовнішньої поверхні контршліфувального круга. Експеримент проводили в моделі сухого тертя, навантаження становило 49 Н. Залежність між коефіцієнтом тертя та часом шліфування під час експерименту зі зношування показано на рис. 10.

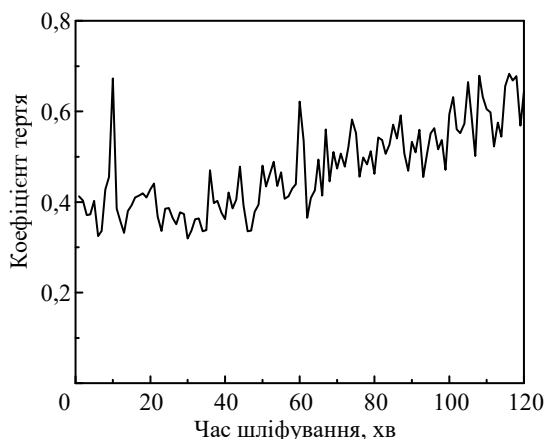


Рис. 10. Залежність коефіцієнта тертя від часу шліфування.

З рис. 10 видно, що на початку шліфування коефіцієнт тертя є відносно невеликим і становить близько 0,4. Зі збільшенням часу зношування коефіцієнт тертя збільшився до 0,65. І в міру того, як шліфування тривало, поверхня швидкорізальної сталі $\text{W}_{18}\text{Cr}_4\text{V}$ змінювалася від гладкої до подряпаної, і відповідний коефіцієнт тертя також поступово збільшувався.

Насправді, швидкорізальна сталь $\text{W}_{18}\text{Cr}_4\text{V}$ має твердість 62–65 HRC, а також високу зносостійкість і високу міцність на стиск. Перед випробуванням на зношування вага підготовленого зразка $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ становила 2,0193 г, а після 120 хв шліфування загальна вага підготовленого зразка $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ становила 2,0040 г. Втрата ваги під час випробування на зношування протягом 120 хв склала $\sim 0,015$ г. З цих результатів видно, що зносостійкість надтвердого матеріалу на основі кераміки $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ була хорошою.

ВИСНОВКИ

Початковим наміром розробки та підготовки надтвердого матеріалу на основі кераміки $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ методом інфільтрації розплаву було глибоке осмислення переваг надтвердих композиційних матеріалів на основі МАХ-фази, водночас готувати його недорогим методом, щоб забезпечити його подальше отримання в масштабах виробництва, а також уникнути недоліків надтвердих матеріалів на основі МАХ-фази, таких як низька стабільність і легке розкладання за температури використання навіть нижче 1000 °С.

У цьому дослідженні було успішно отримано надтвердий матеріал на основі кераміки $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ за допомогою недорогого методу інфільтрації

розплаву та обговорено вплив різних середовищ спікання на густину та лінійну усадку композита $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$, а також оцінено вплив збільшення вмісту Al на міцність на вигин надтвердого композита $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ та його властивості зносостійкості.

Загальна густина і лінійна усадка надтвердого матеріалу $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ у вакуумі, очевидно, вищі, ніж у середовищі аргону, через його надзвичайно малий атомний радіус, який легко розчиняється в міжвузловому просторі кристалічної ґратки, а енергія активації міжвузлової дифузії мала, особливо за високої температури і зумовлена високим тиском розширення, тому він може легко дифундувати через зазори до зовнішніх поверхонь.

Взаємозв'язок між тиском формування і усадкою пов'язаний з капілярною силою. Під час спікання у вакуумі, оскільки процес інфільтрації пов'язаний тільки з капілярною силою і тиском компакта, де капілярна сила пов'язана з кутом змочування, зміни процесу можна ігнорувати. Тобто, в процесі спікання у вакуумі лінійна усадка змінюється в залежності від тиску формування за параболічною формою.

Повідомлено, що алюміній є хорошим зв'язуючим елементом у надтвердих матеріалах на основі карбіду кремнію. Кілька досліджень показали, що вміст алюмінію у надтвердих матеріалах сприяє інгібуванню перетворення cBN у hBN, покращенню твердості, механічних та окислювальних властивостей, однорідної мікроструктури та продуктивності різання. У цьому дослідженні $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ було отримано за допомогою інфільтрації розплаву алюмінію за низької температури, а також було виявлено, що збільшення вмісту інфільтрованого алюмінію сприяло підвищенню міцності на вигин, причому, коли вміст алюмінію збільшувався до 2,86 % (ат.) або 9,8 % (за об'ємом), міцність на вигин досягала найвищого рівня.

Зносостійкість композита $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ оцінювали за допомогою експерименту з тертя та зносу між кільцем з контршліфа $\text{W}_{18}\text{Cr}_4\text{V}$ та підготовленим керамічним блоком $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ в моделі сухого тертя з навантаженням 49 Н. Після 120-хвилинного випробування на зношування втрата ваги склала близько 0,74 %. Ці результати показали, що зносостійкість надтвердого матеріалу на основі кераміки $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ була відмінною.

ПОДЯКИ

Автори вдячні за підтримку Китайській стипендіальній раді (грант № 202308410407), Міжнародному проекту з підготовки кадрів високого рівня від Департаменту науки і технологій провінції Хенань (грант № 2022).

Zhang Xiaoli^{1, 3}, Wei Li¹, Wang Yanbin¹, Liu Jiahui¹, Wang Zhuo¹,
Ye Tengfei², Zheng Jiaqi¹, Zhang Yikang¹, Chen Zhangjing⁴,
Jiang Zongheng³

¹School of Materials and Chemical Engineering,
Zhongyuan University of Technology, ZhengZhou, China

²Zhengzhou Research Institute for Abrasives and Grinding Co. Ltd,
ZhengZhou, China

³Institute of Materials Research & Engineering (IMRE),
A*STAR, Fusionopolis Wy, Singapore

⁴Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA

The effect of preparing condition and Al increase
on the bending strength and wearing property of $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$
superhard composite

In this paper, $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ superhard composite was designed and prepared successfully in lower-temperature infiltrating melt aluminum at 975 °C for 20 minutes to overcome shortcomings in low decompose temperature and oxidation resistance, high preparing temperature of present cBN/MAX composite. XRD showed that the main phase of $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ superhard composite were in-situ formed $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ and remained cBN, and the vacuum atmosphere was more advantageous for it in gaining high density and linear shrinkage, and the relationship between molding pressure and shrinkage of this composite obeyed a parabolic form in vacuum atmosphere. The increasement of infiltrated Al was helpful to its bending strength, when Al increased to same level as reported in c-BN/Al superhard materials as 2.86 at % or 9.8 vol %, the bending strength of $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ superhard composite reached the highest. And also, $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ ceramic-based superhard material owned excellent wearing property which was evaluated by friction and wear experiment between $\text{W}_{18}\text{Cr}_4\text{V}$ counter-grinding ring and prepared $(\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN})$ ceramics block in dry friction model with a load of 49 N.

Keywords: $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2\text{-cBN}$ superhard composite, melt infiltration, bending strength, wearing property, Al increasement, low cost.

1. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 2013. Vol. 92, no. 3. P. 20–27.
2. Fu L., Xia W. MAX phases as nanolaminate materials: chemical composition, microstructure, synthesis, properties, and applications. *Adv. Eng. Mater.* 2020. Vol. 23, no. 4, art. 2001191.
3. Rampai T. Synthesis of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 MAX phase ceramics; and their composites with c-BN. (Thesis). University of Cape Town, Faculty of Engineering & the Built Environment, Centre for Materials Engineering, 2011.
4. Prikhna T.A., Starostina A.V., Lizkendorf D., Petrusha I.A., Ivakhnenko S.A., Borimskii A.I., Filatov Yu.D., Loshak M.G., Serga M.A., Tkach V.N., Turkevich V.Z., Sverdun V.B., Klimenko S.A., Turkevich D.V., Dub S.N., Basyuk T.V., Karpets M.V., Moshchil V.E., Kozyrev A.V., Il'nikskaya G.D., Kovlyayev V.V., Cabiosh T., Chartier P. Studies of the oxidation stability, mechanical characteristics of materials based on MAX phases of the Ti–Al(C,N) systems, and the possibility of their use as tool bonds. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36, no. 1, P. 9–17.
5. Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 104, no. 2. P. 659–690.
6. Zhou A. Methods of MAX-phase synthesis and densification – II. *Adv. Sci. Technol. $M_{n+1}\text{AX}_n$ Phases*. 2012. P. 21–46.
7. Eklund P., Hultman L. The $M_{n+1}\text{AX}_n$ phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*. 2010, Vol. 518, no. 8. P. 1851–1878.
8. Haftani M., Heydari M.S., Baharvandi H.R., Ehsani N. Studying the oxidation of Ti_2AlC MAX phase in atmosphere: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 61. P. 51–60.
9. Tan Q., Zhang M., Attia M., Djugum R., Zhang M. Recent progress in additive manufacturing of bulk MAX phase components: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. Vol. 131. P. 30–47.
10. Deshmukh K., Khadheer Pasha S.K. Introduction to 2D MXenes: fundamental aspects, MAX phases and MXene derivatives, current challenges, and future prospects. *Mxenes and their Composites: Synthesis, Properties and Potential Applications, Micro and Nano Technologies*. 2022. Chap. 1. P. 1–47.
11. Atazadeh N., Ehsani N. Reviewing the effects of different additives on the synthesis of the Ti_3SiC_2 MAX phase by mechanical alloying technique. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 61. P. 67–78.
12. Atasoy A., Koşar A. Ti–Si–C MAX phase system. *Eng. Sci.* 2017. Vols. 29–30. P. 944–951.
13. Atasoy A., Saka E. Ti_3SiC_2 MAX Phase from TiC–Si–Ti Mixture. *Bilge Int. J. Sci. Technol. Res.* 2018. No. 2 (Special Issue). P. 25–31.
14. Rampai T., Lang C.I., Sigalas I. Investigation of MAX phase/c-BN composites. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39, no. 5. P. 4739–4748.
15. Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 104, no. 2. P. 659–690.
16. Zhang X.L., Jin Z.H., Lu Z.L. The microstructures and mechanical properties of molybdenum disilicide preforms infiltrated by aluminum. *Key Eng. Mater.* 2006. Vols. 317–318. P. 331–334.
17. Zhang X.L., Yang J.F., Lu Z.L., Jin Z.H. The thermal stability of $\text{Mo}(\text{Al},\text{Si})_2$ phase. *Key Eng. Mater.* 2004. Vols. 280–283. P. 1475–1478.

18. Zhang X., Feng Y., Jin Z., Lv Z., Tang F. Applying melt infiltration process in preparing Mo(Si,Al)₂-SiC composite with high bending strength. *Mater. Technol.* 2013. Vols. 1066–7857. P. 88–90.
19. Zhang X.L. Preparation of high strength Mo(Si,Al)₂-SiC composite by melt infiltration process. *ASME Pressure Vessels Piping Conf.* 2010. P. 1751–1754.
20. Zhang X.L. The effect of 15 wt% Mo addition on the microstructure and mechanical properties of MoSi₂ composite. *Rare Metal Mater. Eng.* 2006. Vol. 35, no. 9. P. 1453–1456.
21. Zhang X., Zhang X., Duan J., Lu K. The preparation of in-situ MoSi₂-SiC-MoB three-phase composite completely eliminating the PEST phenomena. *Mater. Chem. Phys.* 2019. Vol. 235, art. 121730.
22. German R.M. Sintering. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition). 2001. P. 8641–8643.
23. Delannay F., Froyen L., Deruyttere A. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites. *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22. P. 1–16.
24. Eustathopoulos N., Mortensen A. Capillary phenomena, interfacial bonding and reactivity. *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*. 1993. Chap. 3. P. 42–58.
25. Zhang X.L., Xu J., Li S.X., Fan J.W., Jiang Z.Q. In-situ preparation of nano MoSi₂-SiC composite by melt infiltration of silicon method. *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 200. P. 287–294.
26. Zhang X., Lu Z., Jin Z. Electrical resistivity and microstructure of pressureless reactive sintered MoSi₂-SiC composite. *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 86, no. 1. P. 16–20.
27. Louis E., Miralles J.A., Molina J.M. High temperature infiltration at low overpressures: Darcy's law, the slug-flow hypothesis and percolation. *J. Mater. Sci.* 2015. Vol. 50. P. 1655–1665.
28. Zhang M., Luo Y., Xu B. Preparation of copper-aluminum alloys by infiltration under different atmospheres. *Thermal Proc. Technol.* 2008. Vol. 2. P. 85–88+90.
29. Lin C., Qin W., Xu C., Fan Y., Wu Q., Zhang C. A bronze-based diamond grinding wheel with high flexural strength and its preparation method: Invention Pat. CN112497087A China. Application number 202011383238.9. Liuzhou Bairente Advanced Materials Co. Ltd.
30. Walmsley J.C., Lang A.R. A transmission electron microscope study of a cubic boron nitride-based compact material with AlN and AlB₂ binder phases. *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22, no. 11. P. 4093–4102.
31. McKie A., Winzer J., Sigalas I., Herrmann M., Weiler L., Rödel J., Can N. Mechanical properties of cBN-Al composite materials. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37, no. 1. P. 1–8.
32. Devin L.N., Bezhenar M.P., Rychev S.V., Romanenko Ya.M. The effect of charge grit on impact strength and damping characteristics of cBN-Al composited. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 3. P. 83–94.
33. Stratiichuk D.A., Devin L.M., Richev S.V., Turkevich V.Z., Rumiantseva Y.Y. Effect of wSiC and wSi₃N₄ whiskers on the ultimate dynamic tensile strength of cBN composites from the BL group. *J. Superhard Mater.* 2024. Vol. 46, no. 4. P. 330–332.
34. Rumiantseva Y.Y., Romanko L.O., Fesenko I.P., Savchenko D.O., Turkevich V.Z. Electro-physical characteristics of cBN-NbN composite ceramics doped with Al₂O₃, Si₃N₄ and SiC. *Metallophys. Adv. Technol.* 2023. Vol. 45, no. 6. P. 743–748.
35. Rong X.Z., Yano T. TEM investigation of high-pressure reaction-sintered cBN-Al composites. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39, no. 14. P. 4705–4710.
36. Chu D. High temperature and high-pressure preparation and characterization of cBN-based composite materials [Dissertation]. Chang Spring: Jilin University, 2020.
37. Lv R., Liu J., Li Y., Li S., Kou Z., He D. High pressure sintering of cubic boron nitride compacts with Al and AlN. *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17, no. 12. P. 2062–2066.
38. McKie A., Winzer J., Sigalas I., Herrmann M., Weiler L., Rödel J., Can N. Mechanical properties of cBN-Al composite materials. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37, no. 1. P. 1–8.
39. Kurooka S., Ikeda T., Tanaka A. Influence of Al addition on mechanical and oxidation properties of cBN films. *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 415, nos. 1–2. P. 46–52.
40. Liu Y., Sun A., Zhong S., Mo P., Wu Y. Effect of Al-Ti content on mechanical properties of in-situ synthesized PcBN composites. *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 109, art. 108068.
41. Li Y., Chen J.C., Zhang J., [...], Kou Z. Effect of Al content in the starting mixture on the sintering behavior of CBN-based compacts. *Jinggangshi yu Moliao Moju Gongcheng / Diamond and Abrasives Engineering*, 2009. Vol. 1. P. 71–74.

Надійшла до редакції 10.10.24

Після доопрацювання 28.10.24

Прийнята до опублікування 01.11.24