

УДК 621.921.343

**Д. А. Стратійчук*, Я. М. Романенко, С. П. Старик,
В. З. Туркевич**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*d_strat@ukr.net

Використання гафнію як активатора спікання композитів групи BL у системі cBN–HfC

Розглянуто деякі аспекти формування безпористих керамоматричних композитів BL-групи в системі cBN–HfC, де як активуючу добавку використано мікропорошок гафнію. Продемонстровано, що під час НРНТ експериментів за температури 2300 °C у системі відбувається реакційне спікання зі зникненням металічної фази та утворення за двома механізмами дрібнозернистого HfB₂ в кількості до 8 % (за об'ємом).

Ключові слова: cBN-кераміка BL-групи, НРНТ реакційне спікання, HfC, гафній.

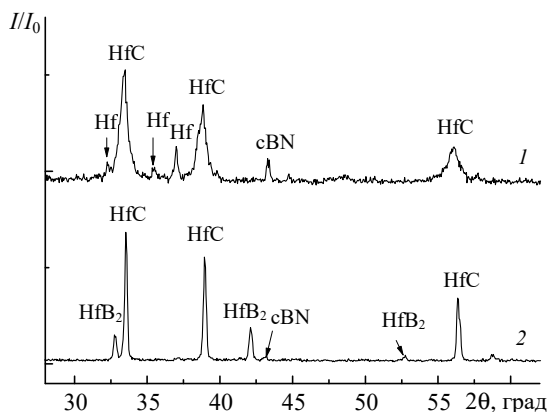
Мікропорошки кубічного нітриду бору активно використовують як основу для технології НРНТ отримання cBN-композитів інструментального призначення. Як активатори спікання застосовують метали Al [1], Co&Ni, Ti та інші у кількості від 3 до 7 %¹, що веде до формування високонаповнених cBN матеріалів [2]. Наступною альтернативою створення інструментальної кераміки є одержання cBN композитів із додавання таких тугоплавких сполук, як TiC, TiN, Cr₃C₃ у кількостях до 55 %, що дозволяє отримати керамо-матричні надтверді композити BL-групи [3, 4]. Використання порошків металів зазвичай дозволяє знизити температуру технологічного процесу в системі cBN–зв'язка, а також здійснювати процес в умовах реакційного рідкофазного спікання. Ще одним позитивним фактором є висока хімічна спорідненість металів до кисню повітря, що сприяє деоксидизації системи в цілому. Існує певна кількість публікацій в яких зазначено, що залишки металічної фази, такі як Co або нікель в cBN-кераміці в кількості не більше 1–3 % сприяють підвищенню тріщиностійкості інструментального матеріалу завдяки відхиленню магістральних тріщин [5].

У даній роботі здійснено першу спробу використати мікропорошок гафнію як активатор спікання в системі cBN–HfC, в якій авторами раніше вже була отримана надтверда кераміка інструментального призначення [6].

¹ Тут і далі вміст елементів та сполук приведено в % (за об'ємом).

Під час проведення експерименту стартова суміш для спікання представляла собою однорідну шихту складу cBN–HfC–Hf (60:37,3 %) де середній розмір часточок знаходився в межах 1–7 мкм. Як вихідні компоненти використано мікропорошок кубічного нітриду бору виробництва фірми “ElementSix”, США, мікропорошок HfC, який попередньо був подрібнений та механоактивований у планетарному млині до середнього розміру мікрочастинок 1–3 мкм, та металеву пудру Hf – комерційний продукт фірми ABCR.

Процес НРНТ спікання шихти, яка була попередньо піддана вакуумній дегазації, здійснювали в апараті високого тиску типу “тороїд-30” в графітових нагрівниках за температури 2300 °С та тиску 7,7 ГПа протягом 1 хв. В результаті спікання було сформовано надтверду кераміку BL-групи з однорідною мікроструктурою, яка включала зерна cBN, HfC у практично незмінній морфологічній формі та новостворений дрібнозернистий HfB₂ в кількості до 8 %, який був рівномірно розподілений в cBN–HfC матриці. Наявність у кераміці залишків гафнію методом XRD-аналізу не фіксували (рисунок, CuK α -випромінювання).



Результати XRD-аналізу вихідної шихти (1) та надтвердої cBN-кераміки (2), отриманої за температури спікання 2300 °С.

Борид гафнію HfB₂ з параметрами ґратки $a = 0,31302(4)$ нм, $c = 0,34580(8)$ нм має подвійне походження як за рахунок взаємодії cBN із карбідом гафнію, так і в результаті прямої контактної взаємодії cBN із самим гафнієм. Окрім цього, параметр ґратки HfC, який у вихідній шихті складає $a = 0,4644(6)$ нм, після НРНТ спікання зменшується до $a = 0,45951(4)$ нм, що може свідчити про утворення карбонітриду гафнію Hf(C,N). З врахуванням того факту, що за атмосферного тиску температура плавлення гафнію становить 2233 °С, а за високого тиску воно лише підвищується, то можна стверджувати, що зазначені хімічні реакції (утворення бориду HfB₂ та карбонітриду Hf(C,N)) в системі cBN–HfC–Hf відбуваються або за близьких до плавлення температур, або через твердофазні перетворення. Значне звуження напівширини дифракційних ліній для HfC є свідченням відпаду внутрішніх дефектів у структурі під час високотемпературного спікання та утворення більш кристалічно довершеного карбіду. За допомогою механічної обробки було виготовлено ріжучі пластини Ø 9,52 мм з гострою різальною кромкою, які придатні для фінішної металообробки загартованих сталей, у тому числі з високим вмістом хрому та нікелю.

Отже, з врахуванням позитивного впливу високоплавких індивідуальних металевих складових шихти на властивості cBN-керамік, у подальшому для

створення подібних матеріалів BL-групи автори планують застосовувати комплексні металічні добавки у вигляді мікропорошків тугоплавких високоентропійних сплавів, що містять в своєму складі до п'яти компонент.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють вдячність старшому науковому співробітнику фізичного факультету Київського національного університету ім. Тараса Шевченка к.ф.-м.н. Н. М. Білявиній за проведені XRD-дослідження.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за фінансової підтримки Національної академії наук України за договором №5.9/25-П(2) від 01.01.2025 р. на виконання наукового проєкту “Розроблення надтвердих композиційних матеріалів на основі кубічного нітриду бору з активуючими добавками високоентропійних сплавів для використання при обробці жароміцних сплавів та суперсплавів на основі нікелю”.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

D. A. Stratiichuk, Ya. M. Romanenko, S. P. Starik, V. Z. Turkevich
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine
The use of metallic Hf as an activator for sintering BL group
composites in the cBN–HfC system

Some aspects of the formation of non-porous BL-group ceramic-matrix composites in the cBN–HfC system with metal Hf micropowder as an activating additive are considered. It is demonstrated that during HPHT experiments at $T = 2300$ °C, the system undergoes reaction sintering with the disappearance of the metal phase and the formation of fine-grained HfB_2 in the amount of up to 8 vol %.

Keywords: cBN-ceramics of the BL group, HPHT reaction sintering, HfC, hafnium.

1. Sithebe H.S.L., McLachlan D., Sigalas I., Herrmann M. Pressure infiltration of boron nitride preforms with molten aluminum. *Ceram. Int.* 2008. Vol. 34, no. 6. P. 1367–1371.
2. Mineiro R., Fernandes C.M., Silva E.L., Soares M.R., Figueiredo D., Ferrar B., Sanchez-Herencia A.J., Senos A.M.R. Reaction behavior during Spark Plasma Sintering of cBN–TiCN–Ni powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 43, is. 15. P. 6783–6792.
3. Benko E., Stanislaw J.S., Królicka B., Wyczasany A., Barr T.L. cBN–TiN, cBN–TiC composites. Chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diam. Relat. Mater.* 1999. Vol. 8, no. 10. P. 1838–1846.
4. Slipchenko K., Turkevich V., Petrusha I., Bushlya V., Ståhl J.-E. Superhard PcBN materials with chromium compounds as a binder. *Procedia Manuf.* 2018. Vol. 25. P. 322–329.
5. Gordon S., García-Marro F., Rodriguez-Suarez T. Spherical indentation of polycrystalline cubic boron nitride (PcBN): Contact damage evolution with increasing load and microstructural effects. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2023. Vol. 111, art. 106115.
6. Стратійчук Д.А., Туркевич В.З., Сліпченко К.В., Бушля В.М. Створення керамоматричних композитів групи BL на основі cBN та жароміцних карбідів гафнію або молібдену. *Доп. НАН України.* 2020. № 9. С. 40–48.

Надійшла до редакції 05.05.25

Після доопрацювання 19.05.25

Прийнята до опублікування 20.05.25