

Одержання, структура, властивості

УДК 621.921.343

Д. А. Стратійчук^{1,*}, Н. М. Білявина², В. З. Туркевич¹,
С. П. Старик¹, Я. М. Романенко¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля,
НАН України, м. Київ, Україна

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна

*d_strat@ukr.net

Спінання керамо-матричних композитів групи BL у системах cBN–TiC–ZrN–Me (Me–Co, Hf, W)

Досліджено процеси формування надтвердих керамо-матричних композитів BL групи в системах cBN–TiC–ZrN–Me (Me–Co, Hf, W) під час НРНТ спікання ($p = 7,7$ ГПа, $T = 1800, 2300$ °C) шихти складу 60:15:15:10 % (за об'ємом), водночас TiC–ZrN–Me складова пройшла попередню механохімічну активацію в планетарному млині. Показано, що за високих тисків та температур реакційна взаємодія TiC, ZrN та Me компонентів шихти приводить до утворенням багатокомпонентних твердих розчинів (Ti,Zr,Me)(C,N) зі структурою типу NaCl, склад яких цілком відповідає складу, застосованого для матеріалу наповнювача суміші. Отримана кераміка має однорідну зернову мікроструктуру з чіткими міжфазними границями і твердість HV50 в межах 33–35 ГПа, високий (620–670 ГПа) модуль Юнга, а виготовлені з неї різальні пластини можуть бути застосовані для металообробки загартованих сталей.

Ключові слова: високий тиск, cBN-кераміка BL групи, високо-температурне реакційне спікання, карбонітриди, мікропорошки Co, W, Hf, твердість, модуль Юнга.

ВСТУП

Використання мікропорошків кубічного нітриду бору (cBN) як основи для створення надтвердої кераміки, що здатна замінити кермети типу WC–Co на операціях важкої металообробки, має більш ніж 50-річну історію. Свого часу це було революційне відкриття, яке дало змогу в десятки разів підвищити рентабельність виробництва, зменшити кількість циклів та запровадити напівавтоматичне точіння в промислових масштабах [1, 2].

Оскільки кубічний нітрид бору є фазою, що отримують за високого тиску спікання, інструментальна кераміка на його основі вимагає використання

НРПТ технології, водночас значення параметру тиску p зазвичай є в межах 4–8 ГПа [3], тому спікання безпористої монокераміки [4] cBN із твердістю понад 40 ГПа та модулем Юнга не менше 800 ГПа необхідно проводити за температури 2300 °C та тиску 7–8 ГПа, що технологічно досить складно через високу вартість апаратів високого тиску [5]. На сьогодні практично всю cBN-кераміку інструментального призначення [6, 7] отримують у шестипуансонних апаратах кубічного типу за тиску 4–6 ГПа із використанням активаторів спікання, які зазвичай представлені порошками металів p , d -елементів або їхніми важкоплавкими сполуками [8, 9], наприклад такими, як карбіди або нітриди (CBN100, фірма SECO Tools, Швеція) [10]. Серед металів найбільшої популярності набув алюміній (Al), оскільки він є досить легкоплавким, що також забезпечує рідкофазне спікання [11, 12] із одночасною хімічною взаємодією компонентів (Amborite, фірма “De Beers”). У такий спосіб отримують надтверду кераміку із вмістом cBN від 95 до 80 %¹, який представлений торговими марками Kiborit, Elbor та ін., що відносяться до групи ВН. У [13] було продемонстровано, що використання ковалентних сполук перехідних металів із високою температурою плавлення (зокрема TiC, TiCN) в якості наповнювача cBN-матриці дозволяє отримувати композити ВЛ групи, які за рахунок високої стійкості до хімічного зносу ріжучої кромки є ефективними під час точіння легованих сталей [14, 15]. Частка cBN у таких матеріалах варіює від 50 до 70 %, а середній розмір зерен, як матриці, так і наповнювача, знаходиться в межах 1–5 мкм. Останнім часом деякими дослідниками [16] було показано, що додавання невеликої (1–3 %) кількості тугоплавких металів типу кобальту або нікелю до складу композитів ВЛ групи позитивно впливає на їхні фізико-механічні характеристики, зокрема тріщиностійкість.

Раніше у [17] вже було отримано високоефективну ріжучу кераміку в карбонітридних системах, зокрема в cBN–TiC–ZrN–Al, а також проведені роботи з використання металічного Hf як активатора спікання cBN-композитів ВЛ групи, де показано перспективність використання тугоплавких металів [18]. Згідно [19] авторами також досліджено процеси взаємодії в карбонітридній системі TiC–VN як у випадку механохімічного (MX) синтезу під час планетарного розмелу, так і НРПТ спіканням мікропорошків, де формування твердих розчинів є головною рушійною силою формування керамічних безпористих матеріалів.

В даному дослідженні розглянуто особливості процесу НРПТ спікання MX активованої карбонітридної TiC–ZrN суміші в присутності мікропорошку cBN та важкоплавких металів Co, Hf, W з метою вивчення фізико-хімічних перетворень у системі, отримання надтвердих керамо-матричних композитів ВЛ групи, встановлення їхніх фізико-технічних характеристик та з’ясування можливого використання в якості метало-оброблювального інструменту.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як компоненти шихти було використано наступні матеріали: мікропорошок cBN (марки Grade 10 виробництва Element Six, з розміром зерен 10–13 мкм), порошки TiC та ZrN (виробництва ABCR, –325 mesh) та мікропорошки металів Co, Hf та W чистотою вище 99,5 % та середнім розміром зерен 1–5 мкм.

¹ Тут і далі вміст елементів і сполук представлено в % (за об’ємом), якщо не вказано інше.

Потрібного складу суміші порошоків відповідного металу (Co, Hf або W) з TiC та ZrN подрібнювали у твердосплавному барабані планетарного млина Fritch Pulverisette 6 (питома потужність 50 Вт/г) протягом 5 год зі швидкістю обертання 250 об/хв. у середовищі ізопропилового спирту. У подальшому MX активовані таким способом суміші доповнювали порошком cBN та проводили їхнє мокре змішування аж до отримання гомогенної шихти систем cBN–TiC–ZrN–Co, cBN–TiC–ZrN–W і cBN–TiC–ZrN–Hf складу 60:15:15:10 %. Для дегазації та видалення органічного розчинника порошкову шихту відпалювали у вакуумі за температури 600 °С.

НРПТ спікання було проведено в апараті високого тиску типу “тороїд-30” у графітових нагрівниках за тиску 7,7 ГПа та температури 1800 °С для суміші, що містить кобальт, та за температури 2300 °С для сумішей з гафнієм і вольфрамом. Під час експерименту взаємодії із графітовим нагрівником зафіксовано не було. Отримані в результаті спікання циліндричні зразки шліфували алмазними кругами для досягнення типорозмірів $d = 9,52$ мм, $h = 3,18$ мм, які відповідають розмірам різальних пластин RNGN 090300T (стандарт ISO 1832–2017). Різальні пластини були бездефектними, з гладкою блискучою поверхнею, не мали сколів, проте мали гостру ріжучу кромку і були цілком придатними для металооброблювального інструменту.

Слід зазначити, що оскільки в цьому разі рушійною силою процесів НРПТ спікання за участі тугоплавких металів є виключно дифузійні процеси, то експерименти було проведено лише за високої температури спікання, отже, температурні залежності базових фізико-технічних характеристик у роботі не вивчали.

Дослідження методом рентгено-фазового аналізу (РФА) підготовлених до спікання сумішей та виготовлених з них cBN-композитів проведено з використанням порошкового рентгенівського дифрактометра SmartLab SE (“Rigaku”, Японія), CuK α випромінювання; знімали в дискретному режимі: діапазон – $2\theta = 20^\circ$ – 100° , крок сканування – $0,05^\circ$, час експозиції в кожній точці – 3 с. Первинну обробку рентгенівських дифракційних даних проведено методом повно-профільного аналізу. Якісний фазовий аналіз з одночасним уточненням параметрів ґраток фазових складових та структурні розрахунки виконано із застосуванням методу Рітвельда (докладно методику представлено на сайті x-ray.knu.ua).

Мікроструктуру спечених композитів досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) Zeiss EVO 50 XVP (“Carl Zeiss Microscopy GmbH”, Німеччина). Визначення елементного складу фазових складових зразків проводили на основі даних енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕРС) з використанням аналізатора Ultim Max 100 (“Oxford Instruments”).

Густина виготовлених різальних пластин визначали за допомогою гідростатичного зважуванням у воді. Значення твердості за Вікерсом та тріщиностійкості отримані на приладі фірми “Innovatest”, Японія, під час ідентування алмазною пірамідою за навантаження на індентор 5 кГ. Модуль Юнга та інші пружні характеристики визначено за кімнатної температури з використанням ультразвукової діагностики [20].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дифрактограми, отримані під час дослідження MX оброблених сумішей систем cBN–TiC–ZrN–Me та продуктів їхнього НРПТ спікання, наведено на рис. 1.

Результати рентгенівського дослідження свідчать, що МХ обробка не впливає на фазовий склад сумішей, а саме, підготовлена до НРHT спікання шихта містить сBN, TiC, ZrN та відповідний метал (Co, Hf або W) (див. рис. 1, табл. 1). Водночас результати уточнення кристалічної структури існуючих у цих сумішах карбіду титану та нітриду цирконію вказують, що якщо кристалічна структура TiC під дією наданої МХ обробки не змінюється, то кристалічна структура ZrN накопичує певну долю структурних вакансій (склад цього нітриду змінюється і стає $Zr_{0,95}N$, а параметр ґратки суттєво зменшується) (див. табл. 1).

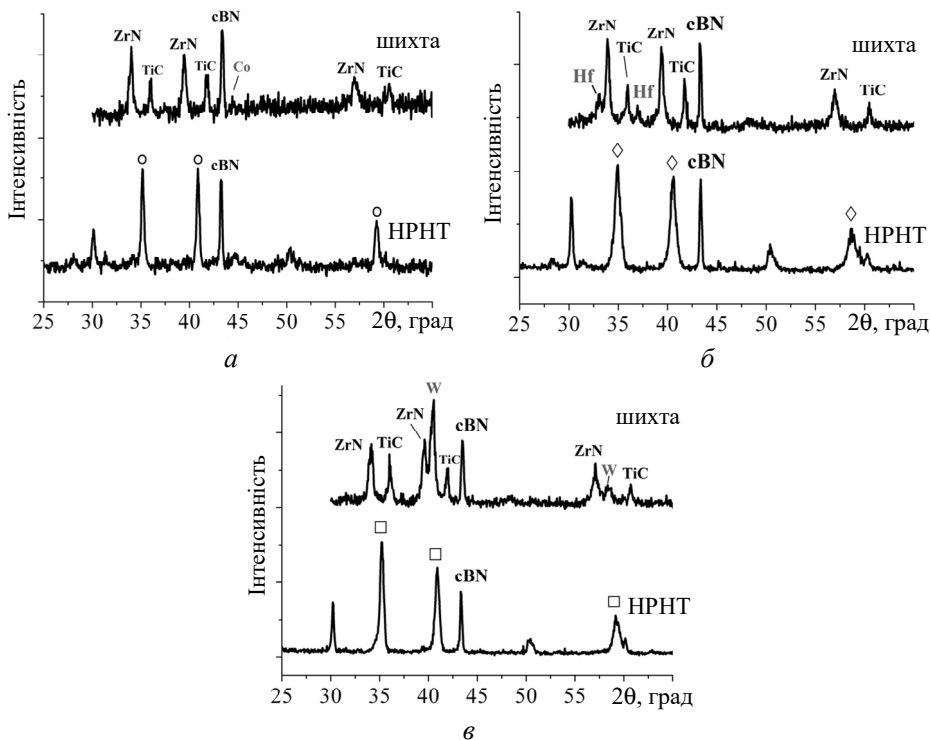


Рис. 1. Дифрактограми МХ обробленої шихти систем сBN–TiC–ZrN–Co (а), сBN–TiC–ZrN–Hf (б), сBN–TiC–ZrN–W (в) та НРHT спечених з них композитів; тверді розчини, що утворюються: $Ti_{0,48}Zr_{0,26}Co_{0,26}C_{0,5}N_{0,5}$ (○) $Ti_{0,56}Zr_{0,36}Hf_{0,08}C_{0,5}N_{0,5}$ (◇), $Ti_{0,54}Zr_{0,38}W_{0,08}C_{0,5}N_{0,5}$ (□).

У процесі НРHT спікання за тиску 7,7 ГПа фазовий склад вихідних сумішей суттєво змінюється. Так, якщо основу виготовлених композитів, як і в шихті, складає нітрид бору сBN, то основною складовою зв'язки стає ізоструктурні фази карбіду титану та нітриду цирконію (див. табл. 1), що на рис. 1 позначено відповідними символами. Слідів кобальту, гафнію або вольфраму в продуктах спікання рентгенографічно зафіксовано не було, але показано, що виготовлені в такий спосіб керамічні пластини містять оксид цирконію ZrO_2 в його тетрагональній та моноклінній модифікаціях (на рис. 1 відбиття ZrO_2 не марковані).

З метою вивчення мікроструктури продуктів НРHT спікання та складу фаз, що утворилися, було проведено дослідження створених композитів методом сканувальної електронної мікроскопії (рис. 2).

Аналіз мікроструктури зразків вказує, що створена надтверда кераміка відноситься до класичного представника BL групи із середнім (7–10 мкм) розмі-

ром зерен кубічного нітриду бору cBN. Також показано, що зерна cBN (темна фаза) у процесі спікання не змінюють своєї морфології і залишаються чітко означеними (див. рис. 2), а за даними ЕРС аналізу елементний склад темної фази точно відповідає складу нітриду cBN.

Таблиця 1. Фазовий склад продуктів МХ обробки сумішей систем cBN–TiC–ZrN–Me (60:15:15:10 %) та продуктів НРНТ спікання ($p = 7,7$ ГПа) цих сумішей, а також параметри ґратки фаз TiC, ZrC та твердих розчинів на їхній основі

Зразок		Фазовий склад	Параметри ґратки, нм	
			TiC	ZrN
			(Ti,Zr,Me)(C,N)	
Система cBN–TiC–ZrN–Co				
Порошок 1	МХ	cBN + TiC + Zr _{0,93} N + α-Co	0,43216(4)	0,4567(1)
Компакт 1	НРНТ	cBN + (Ti,Zr,Co)(C,N) + ZrO ₂	0,4406(3)	
Система cBN–ZrN–TiC–Hf				
Порошок 2	МХ	cBN + TiC + Zr _{0,95} N + Hf	0,43253(4)	0,4568(1)
Компакт 2	НРНТ	cBN + (Ti,Zr,Hf)(C,N) + ZrO ₂	0,44529(4)	
Система cBN–ZrN–TiC–W				
Порошок 3	МХ	cBN + TiC + Zr _{0,95} N + W	0,43256(9)	0,4568(4)
Компакт 3	НРНТ	cBN + (Ti,Zr,W)(C,N) + ZrO ₂	0,44081(1)	

Примітки. Значення параметрів ґратки фаз до МХ обробки складають 0,4325 нм для TiC та 0,4578 нм для ZrN; склад карбіду титана та нітриду цирконію для порошку 1 відповідає результатам ЕРС аналізу та структурних розрахунків.

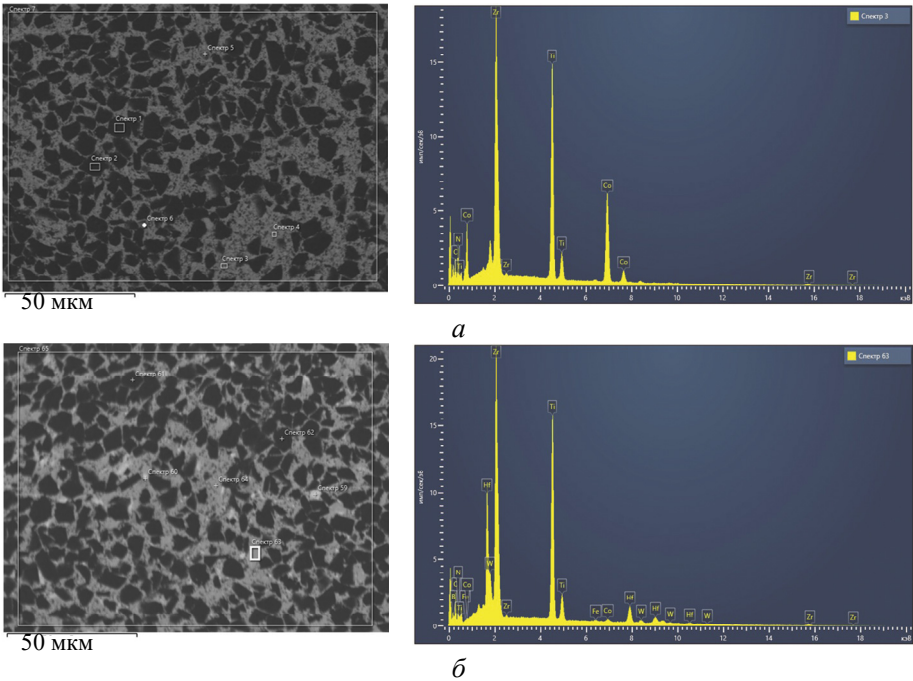
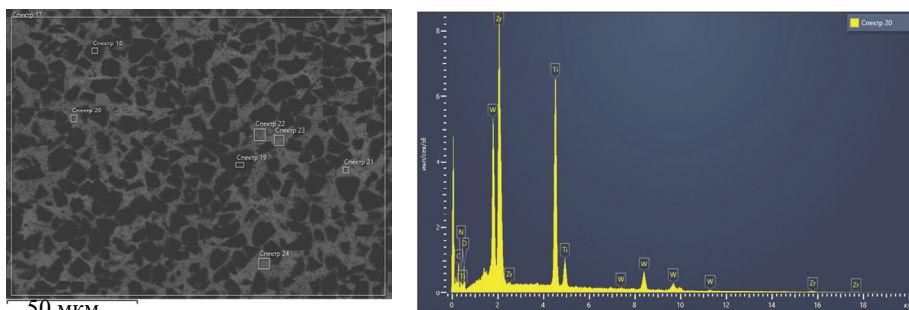


Рис. 2. СЕМ-зображення ($\times 2000$) композитів, виготовлених НРНТ спіканням МХ оброблених сумішей cBN–TiC–ZrN–Co (а), cBN–TiC–ZrN–Hf (б), cBN–TiC–ZrN–W (в) та ЕРС спектри матеріалу їхньої зв’язки (світлої фази).



6
Рис. 2. (Продовження).

Результати ЕРС аналізу матеріалу зв'язки (світла фаза) вказують, що основні метали (титан та цирконій), метали-добавки (кобальт, гафній або вольфрам), а також неметали (вуглець та азот) рівномірно розподілені між зернами cBN, про що свідчать зображення в характеристичному випромінюванні елементів, які наведено на прикладі Hf-вмісної кераміки (рис. 3) та ЕРС спектри (див. рис. 2). Усереднені значення складу основної фази матеріалу зв'язки наведено в табл. 2. Слід також відмітити, що окремі скупчення цирконію на ЕРС мапах зразків (див. рис. 3) відповідають оксиду цирконію ZrO_2 , наявність якого в композитах виявлена рентгенографічно (див. рис. 1, табл. 1).

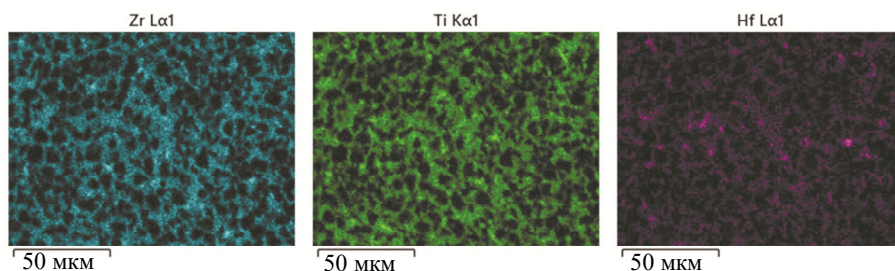


Рис. 3. СЕМ-зображення композита, отриманого в системі cBN–TiC–ZrN–Hf, у характеристичному випромінюванні елементів.

Таблиця 2. Характеристика багатокомпонентних твердих розчинів, що утворюються в продуктах НРНТ спікання МХ оброблених сумішей систем cBN–TiC–ZrN–Me

Продукт спікання	Твердий розчин	Параметр ґратки, нм	Вміст металів, % (ат.)			R_B
			Ti	Zr	Me	
Компакт 1	$Ti_{0,48}Zr_{0,26}Co_{0,26}C_{0,5}N_{0,5}$	0,4406	24	13	13	0,021
Компакт 2	$Ti_{0,56}Zr_{0,36}Hf_{0,08}C_{0,5}N_{0,5}$	0,4453	28	18	4	0,023
Компакт 3	$Ti_{0,54}Zr_{0,38}W_{0,08}C_{0,5}N_{0,5}$	0,4408	27	19	4	0,017

Примітки. Наведено усереднений вміст металів у твердих розчинах за даними ЕРС аналізу; R_B – значення фактора розбіжності під час розрахунку кристалічної структури твердого розчину методом РФА з використанням даних ЕРС аналізу.

Також подекуди спостерігали незначні мікрровключення вихідної металічної фази або WC внаслідок намолу із барабану планетарного млина, наявність яких методом рентгенівської дифракції не фіксується.

Отже, сукупність даних, отриманих у процесі дослідження виготовлених композитів методами рентгенівської дифракції та сканувальної електронної мікроскопії, показала, що НРНТ спікання попередньо МХ активованих сумішей cBN-TiC-ZrN-Me ($\text{Me} - \text{Co, Hf, W}$) формує зв'язки, що є багатокомпонентними твердими розчинами $(\text{Ti,Zr,Me})(\text{C,N})$. З врахуванням ЕРС даних щодо елементного складу твердих розчинів (див. табл. 2), було проведено уточнення їхньої кристалічної структури в рамках моделі типу NaCl , яке привело до хорошого збігу між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивності відбиттів (малі значення фактора розбіжності R_B (див. табл. 2).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Отримані в даній роботі результати з дослідження композитів cBN-TiC-ZrN з добавками металів Co, Hf або W (склад 60:15:15:10 %) було зіставлено з попередніми результатами дослідження авторами композитів cBN-TiC-ZrN з добавкою Al (60:17,5:17,5:5 [21] та 60:25:10:5 % [22]). Окрім різних металів-добавок принципіальна різниця між цими композитами полягає в технології їхнього синтезу. Конкретніше, композити системи cBN-TiC-ZrN-Al отримували НРНТ спіканням ($p = 7,7$ ГПа, $T = 2300$ °C) гомогенізованої суміші вихідних компонентів, а композити систем cBN-TiC-ZrN-Me ($\text{Me} - \text{Co, Hf, W}$) отримували НРНТ спіканням за тих самих p, T -параметрів, але з використанням гомогенізованої суміші, компоненти зв'язки якої (TiC-ZrN-Me) попередньо пройшли 5-годинну високоенергетичну МХ обробку.

У [21, 22] показано, що НРНТ спечені за різних температур композити системи cBN-TiC-ZrN-Al , як продукти реакційної взаємодії вихідних компонентів, містять диборид титану TiB_2 та нітрид алюмінію AlN , а також домішки у вигляді продуктів їхнього окиснення: ZrO_2 та Al_2O_3 . За результатами STEM-XEDS та РФА досліджень показано, що за температури синтезу понад 1950 °C твердофазна взаємодія між TiC та ZrN веде до утворення обмеженого твердого розчину $(\text{Ti,Zr})(\text{C,N})$ на базі TiC , який містить ~ 23 % (ат.) Zr [21, 22], а нітрид ZrN пересичується азотом.

У цьому разі в продуктах НРНТ спікання попередньо МХ обробленої шихти систем cBN-TiC-ZrN-Me не виявлено боридів TiB_2 , а також боридів цирконію, гафнію або вольфраму, наявний лише продукт окиснення ZrO_2 . Проте твердофазна взаємодія між TiC та ZrN приводить до їхньої повної взаємної розчинності з утворенням твердого розчину $(\text{Ti, Zr, Me})(\text{C, N})$, що містить також і метали-домішки.

Також слід зазначити, що для всіх отриманих керамо-матричних композитів характерною ознакою є відсутність явищ збиральної рекристалізації та аномального росту зерен навіть за високих температур спікання. Все це є прямим наслідком мультифазності системи, різної хімічної природи компонентів, утворення твердих розчинів заміщення та технології виготовлення шихти, коли відмінні за морфологією та густиною складові системи відокремлені один від одного, відстань між сусідніми зернами – 5–7 мкм. У такий спосіб можна отримати дрібнозернисту кераміку із однорідною мікроструктурою, що критично важливо під час використання даних керамо-матричних композитів у чистовій високошвидкісній металообробці. Також за даними СЕМ-аналізу не зафіксовано закритої пористості як у міжзереному просторі так і на потрійних стиках зерен.

В табл. 3 для створених матеріалів наведено деякі фізичні характеристики, які отримані під час ультразвукових досліджень у частотному діапазоні 20–

30 МГц, а саме: модулі Юнга E , зсуву G , всебічного стискання B , коефіцієнт Пуассона η і параметр пластичності δ_H .

Таблиця 3. Результати ультразвукової діагностики керамо-матричних матеріалів систем cBN–TiC–ZrN–Me (Me – Co, Hf, W)

Система	V_l , м/с	G , ГПа	E , ГПа	B , ГПа	η	$HV_{0.5}$, ГПа	δ_H
cBN–TiC–ZrN–Co	11 955,2	238,8	560,2	285,6	0,173	36,92	0,33
cBN–TiC–ZrN–Hf	11 548,4	225,2	538,6	295,25	0,196	31,64	0,42
cBN–TiC–ZrN–W	11 446,1	239,6	564,4	291,8	0,178	36,18	0,38

За даними табл. 3 видно, що композити мають високі значення пружних модулів, а значна швидкість розповсюдження повздовжніх ультразвукових хвиль (V_l) додатково вказує на значний рівень консолідованості в системі cBN–зв’язка та формування міцних міжфазних та міжзерених границь, які є характерними для надтвердих інструментальних матеріалів. Це також підтверджується розрахованими значеннями теоретичної мікротвердості ($HV_{0.5}$). З використанням даних табл. 3, а також значень твердості за Вікерсом ($HV50$), отриманої за допомогою індентування (табл. 4), у рамках концепції пластичності за Ю.В. Мільманом [23] для створених матеріалів розраховано параметр пластичності δ_H (див. табл. 3) за формулою

$$\delta_H = 1 - 14,3 \left(1 - \eta - 2\eta^2 \right) \frac{HV}{E}.$$

Згідно отриманих даних параметр пластичності cBN-композитів знаходиться в допустимих межах для металооброблювальної кераміки. Так, у порівнянні значення δ_H для cBN кераміки BL групи із торговою маркою WBN 565 (“CeramTech”) становить 0,522, у той час як полікристалічний монофазний PCBN матеріал інструментального призначення із розміром зерен 1–5 мкм має параметр пластичності 0,361. Також відомим є той факт, що дрібнозернисті матеріали, які використані в даній роботі, за рахунок більш високої твердості мають дещо менший параметр δ_H у порівнянні з грубозернистими кераміками.

Таблиця 4. Фізико-технічні характеристики отриманих композитів у порівнянні з існуючими інструментальними матеріалами

Система	ρ , г/см ³	$HV50$, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	E , ГПа
cBN–TiC–ZrN–Co	4,22	33,9	7,2	560,21
cBN–TiC–ZrN–Hf	4,46	30,6	7,1	538,68
cBN–TiC–ZrN–W	4,66	32,1	7,1	564,44
cBN–TiC–ZrN–Al	4,21	31,3	6,0	510,70
cBN–TiC (CBN100)	4,09	35,7	6,1	558,90

У табл. 4 представлено значення базових фізико-технічних характеристик отриманих композитів у порівнянні з відомими керамо-матричними матеріалами, що містять TiC. Так, за даними гідростатичного зважування у воді не було зафіксовано відкритої пористості або вона сягала менше 0,1 %, густина композитів знаходилася в межах 4,22–4,66 г/см³ і дещо перевищувало густину інструментального матеріалу CBN100, який представлено на ринку фір-

мою SECO [10]. Аналіз твердості за Вікерсом та тріщиностійкості композитів, які визначені за навантаженням на алмазний індентор 5 кГ, показав, що наявність у вихідній шихті металевої фази фактично не впливає на показник твердості спеченої кераміки. Так, згідно [17] композити, отримані в системі cBN–TiC–ZrN–Al, мають значення твердості 31 ГПа, а для композита, створеного в системі cBN–TiC, $HV_{50} > 35,7$ ГПа, тоді як значення твердості кераміки, створеної в системах cBN–TiC–ZrN–Me, складає 30–34 ГПа. Проте незначне підвищення тріщиностійкості до $\sim 7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ вказує на позитивний ефект формування у зв'язці твердих розчинів на основі важких металів, що додатково консолідує кераміку. Також із даними густини та твердості корелює значення модуля Юнга, яке для Co-вмісних композитів досягає 560 ГПа, що є близьким до значень відомих матеріалів системи cBN–TiC.

ВИСНОВКИ

Дослідження НРНТ процесів формування cBN-композитів BL групи з додаванням тугоплавких металів Co, Hf, W у кількості 10 % показало, що реакційне спікання в системах MX оброблених сумішшю cBN–TiC/ZrN–Me супроводжується зникненням металевої фази і утворенням нових тугоплавких сполук, а саме багатокомпонентних твердих розчинів типу (Ti,Zr,Me)(C,N). Зафіксовано утворення незначної кількості тетрагональної модифікації ZrO_2 , який рівномірно розподілений по cBN-матриці, що сприяє підвищенню загальної термостійкості матеріалу.

Новостворена кераміка характеризується однорідною дрібнозернистою матричною мікроструктурою, має високу (33–35 ГПа) твердість, значний параметр пластичності $\delta_H = 0,33\text{--}0,42$ і модуль Юнга, що дорівнює 530–560 ГПа.

Отже, отримані в даній роботі дрібнозернисті високомодульні надтверді композити за всіма показниками можуть бути застосовані як різальні елементи у металооброблювальному інструменті під час фінішного точіння загартованих сталей.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за фінансової підтримки Проєкту “Розбудова центру колективного користування ІНМ НАН України як науково-інструментальної бази для створення передових надтвердих композиційних матеріалів”, реєстраційний номер № 274/0007, Національний фонд досліджень України (НФДУ), та фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (тема № 24БФ051-01 “Синтез біосумісних металокерамічних композитів для підвищення зносостійкості медичних інструментів та імплантів на основі титану”.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

D. A. Stratiichuk¹, N. M. Belyavina², V. Z. Turkevich¹, S. P. Starik¹,
Ya. M. Romanenko¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Sintering of BL group ceramic-matrix composites
in cBN–TiC–ZrN–Me systems (Me–Co, Hf, W)

The processes of forming superhard ceramic-matrix composites of the BL group in cBN–TiC–ZrN–Me (Me – Co, Hf, W) systems obtained by HPHT sintering ($p = 7.7$ GPa, $T = 1800, 2300$ °C) of a mixture with the composition (vol. %) 60:15:15:10, the TiC–ZrN–Me component of which underwent preliminary mechanochemical activation in a planetary mill was done. It has been shown that under conditions of high pressure and temperature, the reaction interaction of TiC, ZrN, and Me components of the mixture leads to the formation of multicomponent solid solutions (Ti,Zr,Me)(C,N) with an NaCl-type structure, the composition of which fully corresponds to the composition of the mixture used for the filler material. The resulting ceramics have a homogeneous grain microstructure with clear interphase boundaries and a hardness of HV50 in the range of 33–35 GPa, characterized by a high Young's modulus of 620–670 GPa, and cutting plates made from it can be used for metalworking of hardened steels.

Keywords: high pressures, BL group cBN ceramics, high-temperature reaction sintering, carbonitrides, Co, W, Hf micropowders, hardness, Young's modulus.

1. Arsecularatne J.A., Zhang L.C., Montross C. Wear and tool life of tungsten carbide, PCBN and PCD cutting tools. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2006. Vol. 46, no. 5. P. 482–491.
2. Li L., Zhao Y., Sun K., Ji H., Feng D., Li Z. Composition, microstructure and mechanical properties of cBN-based composites sintered with AlN–Al–Ni binder. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, no. 14. P. 16915–16922.
3. Mo P., Chen J., Chen Ch., Qin H. Fabrication of polycrystalline cubic boron nitride composites under high pressure. *Proc. Appl. Ceram.* 2023. Vol. 17, is. 2. P. 157–163.
4. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C. *J. Mater. Res.* 1999. Vol. 14, is. 1. P. 162–169.
5. Fujisaki K., Yokota H., Furushiro N., Yamagata Y., Taniguchi T. Development of ultra-fine-grain binderless cBN tool for precision cutting of ferrous materials. *J. Mater. Proc. Technol.* 2009. Vol. 209, is. 15–16. P. 5646–5652.
6. Barry J., Byrne G. Cutting tool wear in the machining of hardened steels: part II: cubic boron nitride cutting tool wear. *Wear.* 2001. Vol. 247, is. 2. P. 152–160.
7. Mo P.C., Chen J.R., Chen C., Hu Q.F., Pan X.Y., Xiao L.Y., Lin F. Study on the composition, microstructure and mechanical properties of PCBN composites synthesized by TiN–AlN–Ti combined with CBN. *J. Mater. Sci.* 2022. Vol. 57. P. 17481–17490.
8. Zhang L., Lin F., Lv Zh., Xu Ch., He X., Wang W., Li L., Zhang Ch., Chen Ch., Xia L. cBN–Al–HfC composites: Sintering behaviors and mechanical properties under high pressure. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 50. P. 221–226.
9. Rumiantseva Y., Melnichuk I., Garashchenko V., Zaporozhets O., Turkevich V., Bushlya V. Influence of CBN content, Al₂O₃ and Si₃N₄ additives and their morphology on microstructure, properties, and wear of PCBN with NbN binder. *Ceram. Intl.* 2020. Vol. 46, is. 14. P. 22230–22238.
10. Seco Tools Interactiv Catalogs. www.secotools.com
11. 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.
12. Mo P., Chen J., Chen C., Qin H., Lin F. Fabrication of polycrystalline cubic boron nitride composites under high pressure. *Process. Appl. Ceram.* 2023. Vol. 17, is. 2. P. 157–163.
13. Costes J.P., Guillet Y., Poulachon G., Dessoly M. Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2007. Vol. 47, nos. 7–8, P. 1081–1087.
14. Gutnichenko O., Bushlya V., Zhou J., Ståhl J.-E. Tool wear and machining dynamics when turning high chromium white cast iron with pcBN tools. *Wear.* 2017. Vol. 390–391. P. 253–269.
15. Bushlya V., Gutnichenko O., Zhou J., Avdovic P., Ståhl J.-E. Effects of cutting speed when turning age hardened inconel 718 with PCBN tools of binderless and low-CBN grades. *Mach. Sci. Technol.* 2013. Vol. 17, no. 4. P. 497–523.
16. Gordon S., García-Marro F., Rodríguez-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.
17. Can A., Zhang X., Bushlya V., Strayichuk D., Slipchenko K., Osipov A., Petruscha I., Turkevich V. Sintered polycrystalline cubic boron nitride material. Pat. US20230035663A1, C04B35/5831; Publ. 02.02.2023. Current Assignee “Element Six UK Ltd”.

18. Stratiichuk D.A., Romanenko Ya.M., Starik S.P., Turkevich V.Z. Use of hafnium as a sintering activator of BL group composites in the cBN–HfC system. *J. Superhard Mater.* 2025. Vol. 47, no. 5. P. 418–420.
19. Belyavina N.M., Turkevich V.Z., Stratiichuk D.A., Kuryliuk A.M., Romanenko Ya.M. Interaction mechanisms between TiC and VN under high-pressure high-temperature sintering and mechanical alloying. *J. Superhard Mater.* 2025. Vol. 47, no. 6. P. 421–429.
20. Zaporozhets O.I., Mordyuk B.N., Dordienko N.A., Mykhailovsky V.A., Mazanko V.F., Karasevskaya O.P. Ultrasonic studies of texture inhomogeneities in 15Kh2NMFA steel subjected to ultrasonic impact treatment and shock compression. *Surf. Coat. Tech.* 2016. Vol. 307, Part A. P. 693–701.
21. Slipchenko K., Bushlya V., Stratiichuk D., Petrusha I., Can A., Turkevich V., Ståhl J.-E., Lenrick F. Multicomponent binders for PcBN performance enhancement in cutting tool applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 42, no. 11. P. 4513–4527.
22. Білявіна Н.М., Туркевич В.З., Стратійчук Д.А., Курилюк А.М., Наконечна О.І., Авраменко Т.Г., Когутюк П.П. Твердофазна взаємодія TiC з ZrC або ZrN в умовах механохімічного синтезу та НРНТ спікання. *Доповіді НАН України*. 2022. № 6. С. 54–63.
23. Milman Yu.V. Plasticity characteristic obtained by indentation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41, art. 074013.

Надійшла до редакції 01.10.25

Після доопрацювання 13.10.25

Прийнята до опублікування 15.10.25