

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

Вплив Ni, Co, W на реакційне спікання cBN-композитів

Досліджено хімічну взаємодію компонентів та процесів реакційного спікання в умовах високих тисків та температур ($p = 7,7$ ГПа, $T = 2200$ °C) для надтвердих композитів BN- та BL-групи в системах cBN–Me та cBN–TiCN–Me, де Me – Ni_{рид.}, Co_{рид.}, W_{тв.} із вмістом 30 % (за об'ємом). Встановлено, що за час спікання 60 с хімічна взаємодія між компонентами шихти в системах cBN–Me фактично відсутня, водночас для композитів систем cBN–TiCN–Me зафіксовано утворення невеликої (1–3 % (за об'ємом)) кількості додаткових фаз (Ni₃B або Co₃B, W₂B, W₂C). Для всіх систем сформована металокераміка має нульову пористість та монолітну однорідну мікроструктуру, в якій збережена вихідна морфологія зерен cBN. Показники модуля Юнга знаходяться в діапазоні 370–427 ГПа, а значення твердості за Віккерсом складають 18–25 ГПа.

Ключові слова: HPHT-технологія, TiCN, cBN-кераміка BN- та BL-групи, рідкофазне спікання, мікропорошки Ni, Co, W, тверді розчини.

ВСТУП

Сучасний розвиток матеріалознавства показує комплексний підхід щодо керування властивостями надтвердих матеріалів: від оптимізації мікроструктури за допомогою металевих добавок Al, Hf або карбідів HfC, TiC до глибокого вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються за екстремальних тисків і температур. Кінцевим етапом цього ланцюга є оцінка фінішної якості оброблених деталей, що дозволяє поєднати фундаментальні дослідження фазових перетворень із практичними вимогами до експлуатаційної надійності та точності сучасного інструменту [1–4].

Мікропорошки металів завдяки своїй високій пластичності, значній реакційній здатності та легкій комерційній доступності знаходять широке засто-

сування в процесі виготовлення інженерної та інструментальної кераміки [5]. Одним із класичних прикладів є створення металокераміки в системах WC–Co, а також безвольфрамових твердих сплавів [6]. З іншого боку, останнім часом все більше cBN-кераміки, як BN-, так і BL-групи, отримують із додаванням до шихти невеликої (1–5 %) ¹ кількості таких металів, як Co або нікель [7, 8]. Зазвичай в промислових масштабах інструментальну кераміку на основі кубічного нітриду бору на сьогодні отримують спіканням мікропорошків cBN кубічного типу із розміром частинок від 1 до 10 мкм в апаратах високого тиску за тиску 4–6 ГПа [9]. У залежності від типу кераміки BN- та BL-груп температура спікання може змінюватися від 1500 до 1800 °С, подеколи, якщо доля cBN сягає 98 %, НРНТ-процес проводять за $T = 2200$ °С (тиск – 8 ГПа). Серед основних реакційних добавок для формування надтвердої cBN-кераміки слід зазначити такі, як дрібнодисперсний Al у кількості 1–7 %, а також високоплавкі сполуки – TiC, TiN&TiCN, об'ємна частка яких може бути від 10 до 50 % [10–12].

Ряд авторів [13, 14] вже після 2000-х років відмічають загальну тенденцію застосування мікропорошків важкоплавких металів як корисних добавок під час спікання інструментальної cBN-кераміки. Автори [15–17] наголошують, що порошок сплаву AlTi та Co (комерційно доступний продукт), який широко використовують в алмазній індустрії під час отримання PCD-пластин, також може бути застосований в процесі отримання різальної кераміки на основі cBN у кількості 2–5 %. Однак, на відміну від алмазовмісної кераміки [18], основна роль металевої фази в даному разі полягає не в скріпленні зерен кубічного нітриду бору, а в підвищенні її в'язкості руйнування за рахунок відхилення магістральних тріщин у разі інтеркристалітного типу руйнування. Аналогічно використовують дрібнодисперсний Ni [17], сплави Co та Ni, інтерметалід Co_2Al_9 та ін. Все це стає можливим завдяки відносно низькій реакційній здатності цих металів по відношенню до cBN-матриці, або її наповнювачів, таких, наприклад, як TiC або TiCN. Так, у [19] автори наголошують на позитивному впливі інтерметаліду Co_2Al_9 у кількості до 4 % (за масою) на формування на підкладці WC/Co двошарових пластин у системі cBN–TiCN, де за тиску 5 ГПа і $T = 1500$ °С відбувається реакційне спікання до стадії $(\text{TiCo\&Al})_x\text{CN}_y$ твердих розчинів.

З іншого боку, у [20, 21] досить роздільно представлено відомості щодо хімічної взаємодії cBN із Co, Ni та їхніми сплавами під час отримання інструментальної кераміки, також остаточно не в'яснено наскільки важливим є наявність у кінцевій кераміці саме реакційно неспроможних металевих включень [22].

В представленій роботі досліджено процеси реакційного спікання в умовах високого тиску (7,7 ГПа) та температури (2200 °С) композитів систем cBN–Me, cBN–TiCN–Me (де Me – Ni, Co, W із вмістом 30 %) та характер хімічної взаємодії між зернами cBN, TiCN і металами $\text{Ni}_{\text{рід.}}$, $\text{Co}_{\text{рід.}}$, $\text{W}_{\text{тв.}}$ як у загальному об'ємі матеріалу, так і локально на границях зерен.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження було проведено для однорідних сумішей, де як компоненти шихти використано наступні матеріали: мікропорошок cBN (марки Grade 10 виробництва Element Six, розмір зерен – 10–13 мкм), порошок TiCN (виробництва ABCR) механоактивований в планетарному млині до розміру части-

¹ Тут і далі склад матеріалів приведено в % (за об'ємом), якщо не вказано інше.

нок 1–5 мкм та мікропорошки металів Ni, Co та W чистотою вище за 99,5 % із середнім розміром зерен 1–7 мкм.

З врахуванням значної різниці в густині між металами та cBN/TiCN-матрицею однорідну шихту готували за допомогою вологого протирання через сита з подальшим випаровуванням органічного розчинника. Стартові суміші (шихта) містили компоненти у наступних пропорціях: 70cBN–30Me(Ni,Co,W), 50cBN–20TiCN–30Me(Ni,Co,W).

В експериментах застосовували дегазовану у вакуумі шихту в апараті високого тиску типу “тороїд-30” у графітових нагрівниках за тиску 7,7 ГПа та температури 2200 °С в капсулах із AlN-кераміки та екраном із Nb для запобігання взаємодії металевих фаз із нагрівником (рис. 1, а). Час спікання становив 60 с, експерименти проводили із загартуванням. Для Co та нікельвмісних систем взаємодія носила рідкофазний характер, водночас W за таких p, T -параметрів залишався у твердому стані. Після НРНТ-експериментів було отримано циліндричні зразки $\varnothing$ 11 мм (див. рис. 1, б), в яких створена cBN-металокераміка була оточена AlN-капсулою.

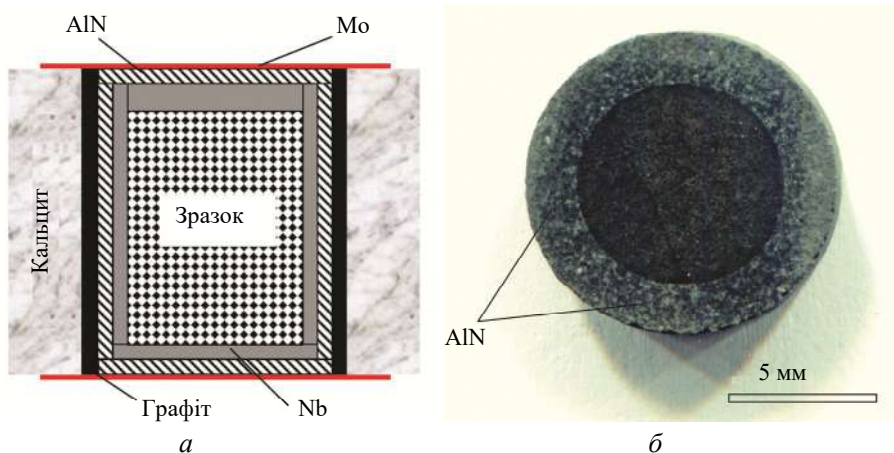


Рис. 1. Спрощена схема комірки високого тиску (а) та отриманий за температури спікання 2200 °С зразок cBN-металокераміки в AlN-капсулі (б).

У подальшому досліджували шліфповерхню зразків без відділення капсули, яка міцно зрослася зі шліфповерхню без явних ознак хімічної взаємодії.

Дослідження наявної хімічної взаємодії та фазового складу кераміки проводили за допомогою РД-аналізу з використанням рентгенівського дифрактометра SmartLab SE (Rigaku, Японія) (CuK α -випромінювання) у дискретному режимі: діапазон зйомки – $2\theta = 10^\circ$ – 100° , крок сканування – $0,02^\circ$. Для аналізу та інтерпретації отриманих дифракційних даних використовували оригінальний програмний пакет, що містить повний комплекс стандартних процедур Рітвельда, які докладно описані (www.x-ray.knu.ua).

Наявну зміну у морфології зерен cBN, пошук вторинних фаз, а також загальну мікроструктуру створеної металокераміки досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа (CEM) 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, Великобританія).

Густину виготовлених різальних пластин визначали гідростатичним зважуванням у воді. Значення твердості за Віккерсом було отримано на приладі фірми Innovatest під час індентування алмазною пірамідою за навантаження на індентор 5 кГ. Модуль Юнга та інші пружні характеристики визначали за кімнатної температури з використанням ультразвукової діагностики згідно з [23].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Оскільки дотепер фактично не існує промислових аналогів cBN-керамічних різальних одношарових пластин, до складу яких додано більше ніж 10 %-ні металеві фази, то проведене в даній роботі модельне дослідження фізико-хімічної взаємодії фазових складових у таких кераміках, а також їхніх фізичних властивостей, може мати значну цінність під час проектування нових композиційних матеріалів інструментального призначення.

На першому етапі було проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії фазових складових під час НРНТ-спікання керамік. Основними методами дослідження були методи електронної мікроскопії (СЕМ та ЕРС), а також методи рентгенівської дифракції (РД).

СЕМ-зображення шліфповерхонь композитів, отриманих за участю рідкої металічної фази (системи cBN–Ni_{рід.}, cBN–Co_{рід.}, cBN–TiCN–Ni_{рід.} та cBN–TiCN–Co_{рід.}), свідчать (рис. 2, а–д), що темні зерна нітриду бору cBN у цих зразках рівномірно оточені металевим розплавом (світле поле). Водночас гострокутова форма зерен cBN залишається у незмінному вигляді та успадковує морфологію вихідного мікропорошку. Аналіз мікроструктури показує, що розплав металу щільно заповнює міжзерений простір і утворює металокерамічну матрицю. Тобто, характерною ознакою матеріалів за участю рідкої металічної фази є щільна, безпориста структура, яка не має тріщин та сколів, незважаючи на велику різницю між коефіцієнтами термічного розширення металевих фаз та cBN-матриці. Відсутність вторинних фаз та острівної мікроструктури навколо зерен карбонітриду титану може свідчити про хімічну інертність або досить слабку взаємодію розплавів Co та Ni із cBN/TiCN-матрицею.

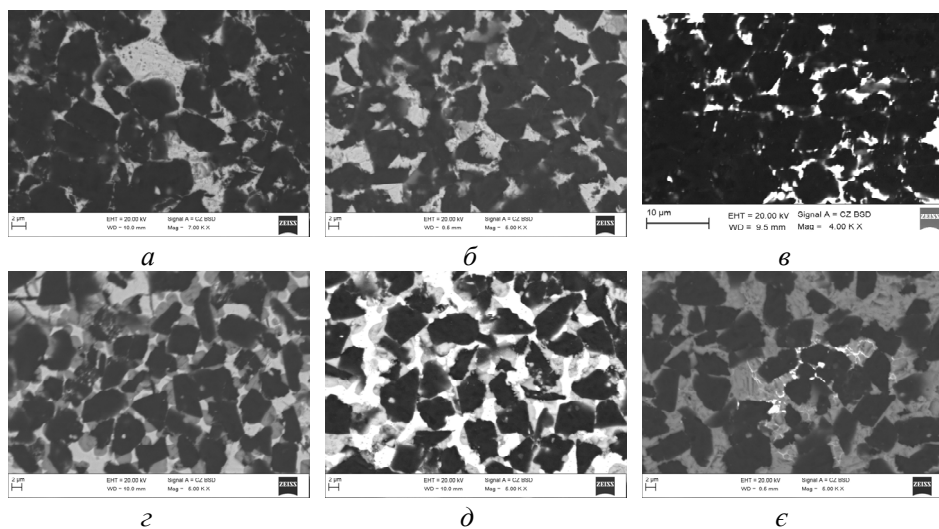


Рис. 2. СЕМ-зображення металокерамічних композитів, отриманих у системах cBN–Ni_{рід.} (а), cBN–Co_{рід.} (б), cBN–W_{тв.} (в), cBN–TiCN–Ni_{рід.} (г), cBN–TiCN–Co_{рід.} (д), cBN–TiCN–W_{тв.} (е) за тиску 7,7 ГПа та температури спікання 2200 °С.

На СЕМ-зображеннях керамік, створених за участю твердої металічної фази (системи cBN–W_{тв} та cBN–TiCN–W_{тв}), спостерігали скупчення металевих зерен у вигляді локальних включень. Окрім цього, у місцях контакту cBN–W візуально не зафіксовано вторинних фаз та оболонкових структур як продуктів хімічної взаємодії.

Слід відмітити, що проведений аналіз мікроструктури зразків вказує на те, що металокераміка, створена на основі 2-х компонентних систем (cBN–Me), відноситься до граничного випадку кераміки ВН-групи, водночас металокераміка, створена на основі 3-х компонентних систем (cBN–TiCN–Me), відноситься до високонаповненої кераміки ВL-групи.

Композити на основі систем cBN–Me

Аналіз дифракційних картин металокерамічних композитів групи ВН на основі 2-х компонентних систем cBN–Me (рис. 3) показує, що фазовий склад виготовлених зразків в процесі НРНТ-спікання не змінюється. Так, основними фазовими складовими композитів є кубічний нітрид бору cBN і металічні фази Ni, α -Co або W (табл. 1). Слід також відмітити, що параметри кристалічних ґраток металічних фаз в процесі НРНТ-спікання суттєво не змінюються, а саме, у вихідній шихті та у створеному композиті вони відповідно складають 0,3544 та 0,3550 нм для α -Co, 0,3535 та 0,3531 нм для Ni, 0,3159 та 0,3166 нм для W (див. табл. 1).

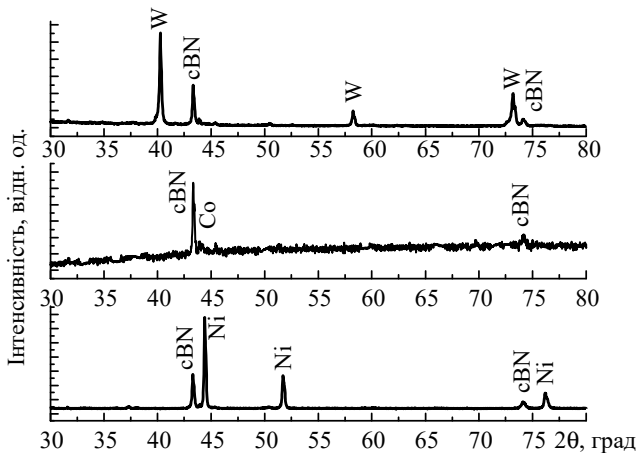


Рис. 3. Дифракційні картини металокерамічних композитів, отриманих методом НРНТ-спікання сумішей cBN–Me де Me – Ni, Co, W (30 %).

Таблиця 1. Фазовий склад продуктів НРНТ-спікання (7,7 ГПа, 2200 °С) металокерамічних матеріалів групи ВН (вміст cBN складає 70 %)

Система	Фазовий склад композита	Параметр ґратки Me, нм
cBN–Ni _{рід.}	cBN + Ni	0,35309(2)
cBN–Co _{рід.}	cBN + α -Co	0,35505(5)
cBN–W _{тв.}	cBN + W	0,31660(2)

Дані ЕРС-аналізу, отримані для композитів систем cBN–Ni_{рід.}, cBN–Co_{рід.} та cBN–W_{тв.}, підтверджують результати РД-дослідження щодо їхнього фазового складу. Так, добре видно, що зерна cBN (темна фаза) чітко розмежовані

із металевими складовими (світла фаза) (рис. 4 а, б, в), а ЕРС-спектри окремих фазових складових композитів (рис. 4 з, д, е) вказують на повну відсутність взаємного розчинення. Так, елементний склад темної фази чітко відповідає складу нітриду cBN, а світла металева фаза не містить ніяких домішок, окрім кобальту, нікелю або вольфраму. Наявність незначної кількості металів на ЕРС-спектрах зерен cBN (див. рис. 4 з, д, е) може вказувати на ефект натирання пластичних кобальту або нікелю на поверхню твердих зерен кубічного нітриду бору під час виготовлення шліфів.

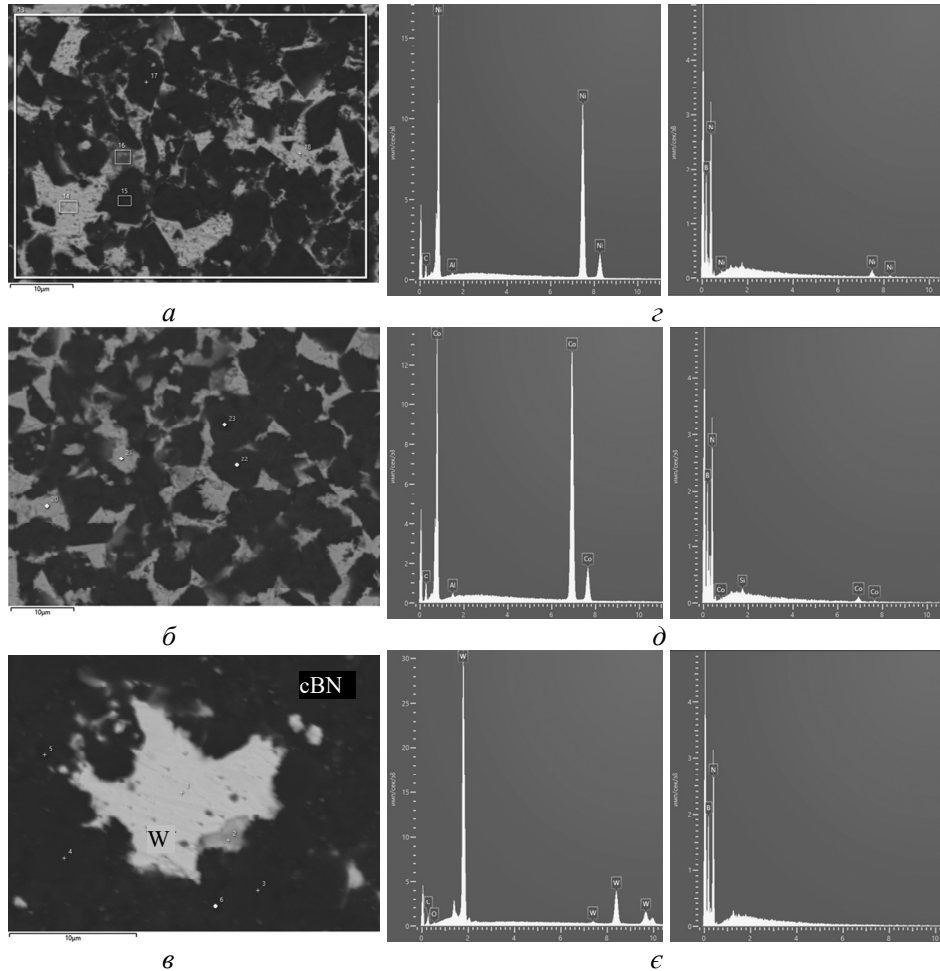


Рис. 4. СЕМ-зображення окремих ділянок композитів, отриманих в системах cBN–Ni_{рід.} (а), cBN–Co_{рід.} (б), cBN–W_{тв.} (в), та відповідні ЕРС-спектри (з, д, е); темні області – зерна cBN; світлі – металева фаза.

Композити на основі систем cBN–TiCN–Me

Дослідження даних РД-аналізу показало, що фазовий склад металокерамічних композитів групи BL на основі 3-х компонентних систем (cBN–TiCN–Me) змінюється (рис. 5, табл. 2). Так, окрім основних фазових компонент шихти (cBN, TiCN та Me) спечені зразки містять продукти взаємодії металів з cBN та з TiCN у вигляді боридів Co₃B, Ni₃B, W₂B або карбіду W₂C. Відмічено також суттєво збільшення параметрів ґраток кобальту та нікелю – від 0,3544 до 0,3570 нм для α-Co та від 0,3535 до 0,3548 нм для Ni. Щодо вольфраму, то

його відбиття накладаються на відбиття W_2C , і тому коректно визначити параметри його ґратки неможливо. Параметри ґратки фази TiCN в композиті системи cBN–TiCN– $W_{тв}$ практично відповідають його значенню у вихідній шихті, водночас у присутності кобальту або нікелю вони зменшуються від 0,4282 до 0,4260 нм для системи з Co та від 0,4282 до 0,4260 нм для системи з Ni.

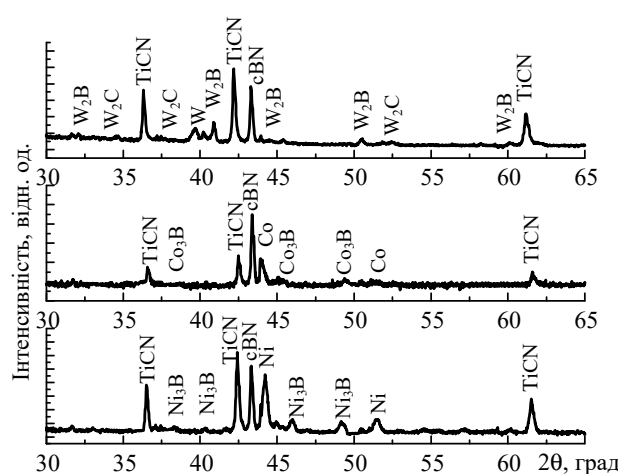


Рис. 5. Дифракційні картини металокерамічних композитів, отриманих методом НРПТ-спікання в системі cBN–TiCN–Me, де Me – Ni, Co, W (30 %).

Таблиця 2. Фазовий склад продуктів НРПТ спікання (7,7 ГПа, 2200 °С) металокерамічних матеріалів групи BL (вміст cBN складає 50 %)

Система	Фазовий склад композита	Параметр ґратки, нм	
		Me	TiCN
cBN–TiCN–Ni _{рід.}	cBN + TiCN + NiC _x + Ni ₃ B	0,35480(3)	0,42612(3)
cBN–TiCN–Co _{рід.}	cBN + TiCN + CoC _x + Co ₃ B	0,35699(5)	0,42601(3)
cBN–TiCN– $W_{тв}$.	cBN + TiCN + W? $+$ W ₂ C + W ₂ B	0,31650 ?	0,42807(1)

Характер зміни фазового складу металокерамічних композитів групи BL за участю рідкої металічної фази ілюструють результати електронної мікроскопії зразка, синтезованого на основі системи cBN–TiCN–Ni_{рід.}.

Так, на СЕМ-зображенні композита, отриманого в системі cBN–TiCN–Ni_{рід.} (рис. 6, а), добре видно темні зерна нітриду cBN, а також світлі області металічної фази на основі Ni та темно-сірі області карбонітриду TiCN. Розподіл елементів по поверхні цього шліфа ілюструє рис. 6, б. На обох рисунках видні чіткі гострокутні границі зерен cBN, які успадковані від вихідного мікропорошку та слабо змінюються під час спікання за $T = 2200$ °С.

Склад окремих ділянок шліфа композита cBN–TiCN–Ni_{рід.} досліджено методом ЕРС-аналізу, спектри якого представлено на рис. 6, в–е, а отримані дані в табл. 3.

За отриманими результатами ЕРС-аналізу (див. рис. 6, табл. 3) елементний склад фаз cBN та TiCN, які існують в композиті на основі системи cBN–TiCN–Ni_{рід.}, повністю відповідає цим сполукам. Однак параметр ґратки карбонітриду TiCN після його спікання в присутності cBN та Ni суттєво зменшується (див. табл. 2). Уточнення кристалічної структури фази TiCN з $a = 0,42612(3)$,

що було проведено в рамках кристалічної структури типу NaCl, приводить до наступного розміщення атомів за правильними системами точок просторової групи $Fm\bar{3}m$ (No. 225): $3,35\text{Ti}$ в $4(a)$ $0, 0, 0$; $(0,3\text{C} + 0,7\text{N})$ в $4(b)$ $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (фактор розбіжності під час розрахунку складає $R_B = 0,03$). Тобто фаза TiCN , ймовірно, втрачає певну кількість вуглецю і змінює свою стехіометрію від $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ до $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$. Подібне зменшення співвідношення вмісту С до N показують і дані ЕРС (див. табл. 3).

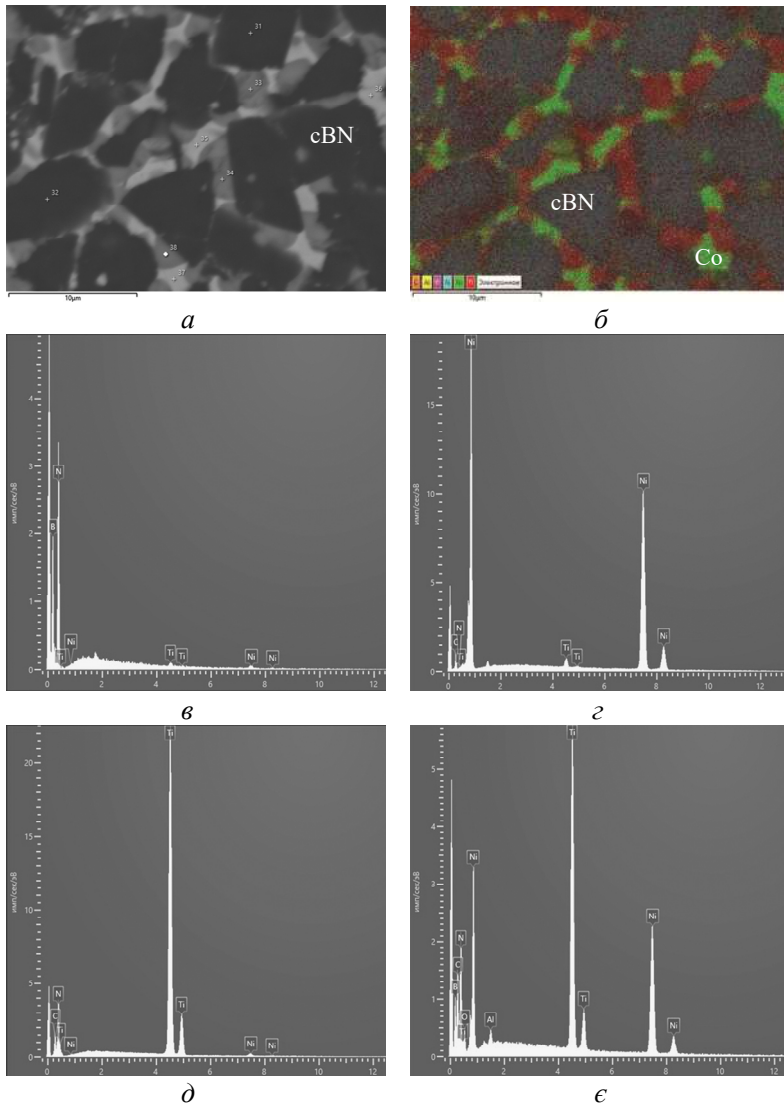


Рис. 6. СЕМ-зображення композита, отриманого в системі $\text{cBN-TiCN-Ni}_{\text{рід.}}$ (а), в характеристичних випромінюваннях елементів (б) та ЕРС-спектри окремих ділянок цього зразка (в-е).

За даними ЕРС-аналізу світла область металічної фази містить, окрім нікелю, значну кількість вуглецю. З врахуванням суттєвого збільшення в цьому зразку параметра ґратки нікелю (див. табл. 2) було проведено уточнення його кристалічної структури у різних варіантах розміщення в міжвузлях атомів С. У результаті проведених розрахунків найкращу відповідність між експеримен-

тальними та розрахованими значеннями інтенсивності відбиттів було отримано для наступної структурної моделі: $a = 0,3541(2)$ нм, просторова група $Fm\bar{3}m$ (No. 225), 4Ni в $4(a)$ 0, 0, 0; 4C в $8(c)$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$. Тобто, чотири атоми вуглецю статистично займають половину тетраедричних пор вихідної структури типу Cu , а склад сполуки у цьому разі прямує до еквіатомного NiC (83 % (за масою). Ni), (17 % (за масою). C), що повністю збігається з даними ЕРС-аналізу (див. табл. 3), фактор розбіжності під час розрахунку складає $R_B = 0,03$.

Таблиця 3. Склад фаз в металокерамічному композиті групи BL на основі системи $\text{sBN-TiCN-Ni}_{\text{рід.}}$ за даними ЕРС-аналізу

Елемент	Елементний склад фаз, %			
	рис. 6, в	рис. 6, г	рис. 6, д	рис. 6, е
	sBN	NiC _x	TiCN	Ni ₃ B + TiCN
B	42,13	–	–	20,52
C		15,00	8,19	19,36
N	57,22	–	22,76	27,83
O	–	–	–	3,80
Al	–	0,85	–	0,24
Si	0,09		–	–
Ti	0,19	1,51	67,74	13,08
Ni	0,37	82,65	1,31	15,17
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00

Окремі області зразка $\text{sBN-TiCN-Ni}_{\text{рід.}}$, які за даними ЕРС-аналізу містять всі наявні елементи – B, N, Ti, C, Ni (див. табл. 3, рис. 6, е), вірогідно, відповідають дисперсній суміші $\text{Ni}_3\text{B} + \text{TiCN}$ та розміщуються на місцях зіткнення цих фаз.

За результатами РД-дослідження композита на основі системи $\text{sBN-TiCN-Co}_{\text{рід.}}$ (див. рис. 5, табл. 2), під час НРНТ-спікання він зазнає фазових перетворень, аналогічні перетворенням композита на основі системи $\text{sBN-TiCN-Ni}_{\text{рід.}}$, які приводять до утворення фази CoC_x , бориду Co_3B та до зміни стехіометрії вихідної фази TiCN . На це опосередковано вказує схожість карт розподілу елементів у цих зразках (див. рис. 6, б та 7, б, в). Розплав Co , який застиг на поверхні зерен sBN та TiCN (див. рис. 7 а, б), засвідчує формування класичної металокераміки на зразок твердих сплавів.

За даними РД-, СЕМ- та ЕРС-аналізів у разі НРНТ-спікання взаємодія компонентів у металокерамічному композиті групи BL на основі системи $\text{sBN-TiCN-W}_{\text{тв.}}$ за участю твердої металічної фази W викликає утворення додаткових фаз W_2C та W_2B (див. табл. 2), але не впливає на стехіометрію карбонітриду TiCN та, вірогідно, і на кристалічну структуру вольфраму. Отримана вольфрамвісна кераміка має мікроструктуру із вкрапленнями вольфраму, а самі металеві зерна дещо змінюють свою початкову морфологію (рис. 8, а), оскільки вже за $T = 2200$ °C і тиску 7,7 ГПа вольфрам починає зазнавати активної пластичної деформації. СЕМ-зображення в характеристичному випромінюванні елементів (рис. 8, б, в) вказує на чітке розмежування границь TiCN-Me та TiCN-sBN .

Слід зазначити, що дана робота не була націлена на створення інструментальної кераміки. Проте будова отриманих спечених sBN -керметів може бути розглянута як проміжна модель між твердими сплавами системи WC/Co , які

містять у своєму складі 15–20 % кобальту, та надтвердими композитами BL-групи, створеними в системі cBN–TiCN (45 %), що використовують під час металообробки.

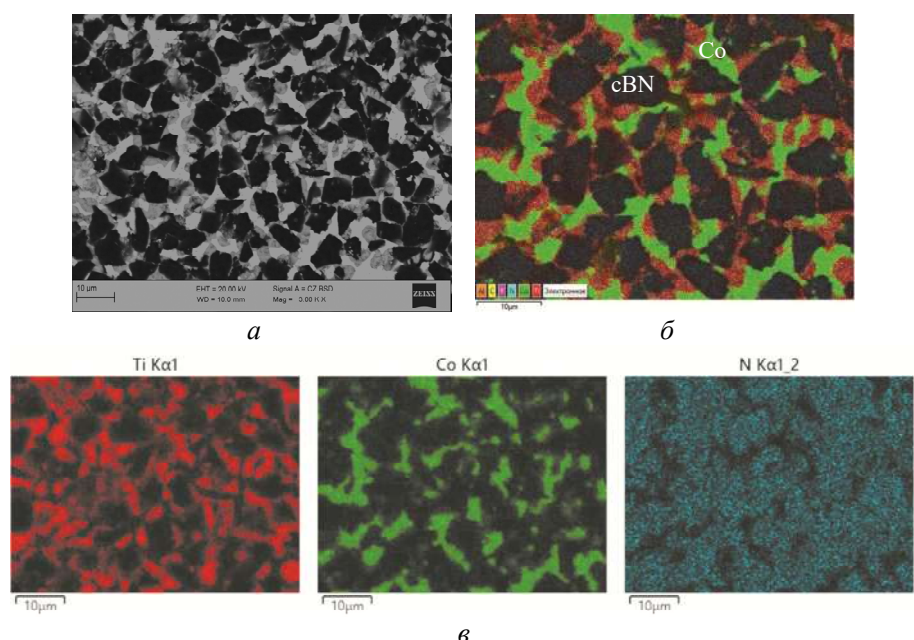


Рис. 7. СЕМ-зображення (а) та зображення в характеристичному випромінюванні елементів (б, в) композита, отриманого в системі cBN–TiCN–Co_{рід.}

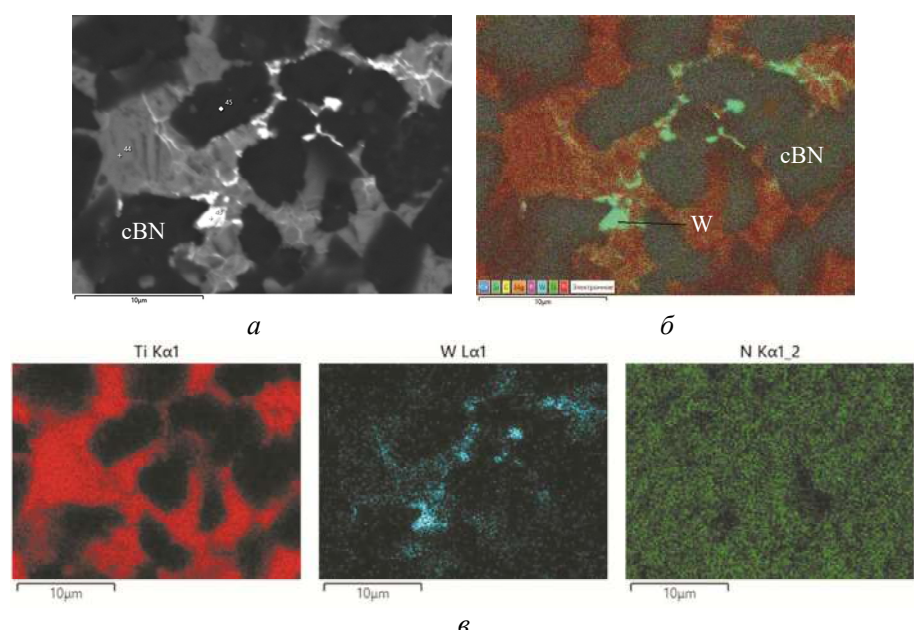


Рис. 8. СЕМ-зображення (а) та зображення в характеристичному випромінюванні елементів (б, в) композита, отриманого в системі cBN–TiCN–W_{тв.}

Авторами було досліджено фізико-технічні властивості металокерамічних композитів cBN–Me та cBN–TiCN–Me. Отриману металокераміку ВН- та BL-

групи було проаналізовано ультразвуковою діагностикою за кімнатної температури, в результаті чого вдалося встановити такі фізичні характеристики, як модуль Юнга (E), модуль зсуву (G), модуль всебічного стискання (B) та коефіцієнт Пуассона (η).

Так, згідно з наведеними в табл. 4 даними, найвища швидкість розповсюдження повздовжніх ультразвукових хвиль (V_l) зафіксована для металокераміки ВН-групи, створеної в системі $cBN-W_{\text{ТВ}}$, що відповідає найбільшому серед усіх зразків значенню модуля Юнга (487 ГПа). Кераміки ВЛ-групи систем $cBN-TiCN-Me$ завдяки вмісту відносно низькомодульного карбонітриду $TiCN$ мають дещо менші значення модуля Юнга E . Однак зразки ВЛ-кераміки з Co та Ni мають показник $E = 210$ ГПа, а зразки з W – не менше за 350 ГПа. Тобто наявність $TiCN$ у складі керамік не суттєво знижує їхні загальні пружні характеристики, отже ВН- та ВЛ-групи мають близькі фізико-технічні характеристики.

Отримані значення твердості за Віккерсом керамік ВН-групи систем $cBN-Me$ складають 20–25 ГПа, а керамік ВЛ-групи систем $cBN-TiCN-Me$ – 17–19 ГПа (див. табл. 4), тобто вони є типовими для cBN -матеріалів. Це пояснюється тим, що наявність 30 % металевої фази підвищує загальну пластичність кераміки та знижує її здатність протидіяти зовнішньому механічному впливу.

Таблиця 4. Результати ультразвукової діагностики, твердість та густина для композитів, отриманих у системах $cBN-Me$, $cBN-TiCN-Me$, де $Me - Ni, Co, W$

Система	V_l , м/с	G , ГПа	E , ГПа	B , ГПа	η	$HV50$, ГПа	ρ , г/см ³
$cBN-Ni_{\text{рід.}}$	8815,2	171,1	396,8	201,4	0,127	20,7	5,08
$cBN-Co_{\text{рід.}}$	8737,8	160,9	380,3	197,8	0,121	22,5	5,07
$cBN-W_{\text{ТВ}}$	9325,9	185,4	487,0	217,3	0,132	25,1	8,20
$cBN-TiCN-Ni_{\text{рід.}}$	8153,3	161,2	370,3	191,4	0,111	17,4	5,34
$cBN-TiCN-Co_{\text{рід.}}$	8084,2	155,7	351,5	193,1	0,115	18,8	5,36
$cBN-TiCN-W_{\text{ТВ}}$	8478,7	169,5	411,9	200,5	0,129	19,3	10,15

ВИСНОВКИ

Дослідження продуктів реакційного спікання композитів систем $cBN-Me$ та $cBN-TiCN-Me$, де $Me - Ni, Co, W$ із вмістом 30 %, та характеру хімічної взаємодії між окремими складовими компонентами шихти (cBN , $TiCN$, $Ni_{\text{рід.}}$, $Co_{\text{рід.}}$, $W_{\text{ТВ}}$ за умов високих тиску (7,7 ГПа) та температури (2200 °C) показало, що за час спікання (60 с) у цих зразках формується високоякісна монолітна дрібнозерниста металокераміка із нульовою пористістю. Показники модуля Юнга (E) та твердості ($HV50$) для отриманих керамік складають: $E = 380-490$ ГПа та $HV50 = 20-25$ ГПа для систем $cBN-Me$ та $E = 350-410$ ГПа та $HV50 = 17-19$ ГПа для систем $cBN-TiCN-Me$. За результатами РД-аналізу двофазні системи $cBN-Me$ характеризуються відсутністю видимої хімічної взаємодії між компонентами шихти, водночас для кераміки, що містить $TiCN$, показано утворення невеликої (1–3 %) кількості додаткових фаз (Ni_3B , Co_3B , W_2B та W_2C). ЕРС-аналіз шліфповерхні зразків, а також їхнє зображення у характеристичному випромінюванні елементів показало відсутність оболонкової структури для cBN та $TiCN$ зерен, що свідчить про їхню низьку хімічну активність по відношенню до металів за даних p, T -умов спікання.

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
Influence of Ni, Co, and W on the reaction sintering of cBN
composites

This study investigates the chemical interactions between components and the processes of reaction sintering under high pressure and temperature conditions ($p = 7.7$ GPa, $T = 2200$ °C) for superhard composites of the BH and BL groups in cBN–Me and cBN–TiCN–Me systems (where Me = Ni, Co, W with a content of 30 % by volume). It was established that during a sintering time of 60 s, chemical interaction between the charge components in cBN–Me systems is absent, whereas for composites of cBN–TiCN–Me systems, the formation of a small amount (1–3 % by volume) of additional phases (Ni_3B or Co_3B , W_2B , and W_2C) was observed. For all systems, the resulting metal-ceramic has zero porosity and a monolithic, homogeneous microstructure in which the original morphology of the cBN grains is preserved. Young's modulus values range from 370 to 427 GPa, and Vickers hardness values range from 18 to 25 GPa.

Keywords: HPHT technology, TiCN, cBN ceramics of the BH&BL group, liquid-phase sintering, Ni, Co, W micropowders, solid solutions.

1. Devin L.N., Bezhenar M.P., Rychev S.V., Romanenko Y.M. The effect of charge grit on impact strength and damping characteristics of BN–Al composite materials. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 3. P. 190–198. <https://doi.org/10.3103/S1063457620030041>
2. Stakhniv M.E., Devin L.M., Bezhenar M.P., Romanenko Y.M. Investigation of the effect of cutting speed on the force components and cutting temperature, roughness and waviness of the machined surface on the finishing turning of hardened KhVG steel with PcBN cutters. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 6. P. 421–430. <https://doi.org/10.3103/S1063457622060107>
3. Stratiichuk D.A., Romanenko Y.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. <https://doi.org/10.3103/S1063457625050119>
4. Belyavina N.M., Turkevich V.Z., Stratiichuk D.A., Kuryliuk A.M., Romanenko Y.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. <https://doi.org/10.3103/S1063457625060012>
5. Kolaska H., Dreyer K. Hardmetalle, Cermets und Keramiken als Verschleiss-beständige Werkstoffe. *Metall.* 1991. Vol. 45, no. 3. P. 224–235.
6. Liu N., Yin W., Zhu L. Effect of TiC/TiN powder size on microstructure and properties of Ti(C,N)-based cermets. *Material Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 445, no. 12. P. 707–716.
7. Ji H., Li Z., Sun K., Zhu Y. Assessment of the performance of TiB_2 nanoparticles doped cBN–TiN–Al–Co composites by high temperature high pressure sintering. *Mater. Chem. Phys.* 2019. Vol. 233. P. 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.042>

8. 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. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.130>
9. Peicheng M., Jiarong Ch., Chao Ch., Haiqing Q. Fabrication of polycrystalline cubic boron nitride composites under high pressure. *Process. Appl. Ceram.* 2023. Vol. 17, is. 2. P. 157–163. <https://doi.org/10.2298/PAC2302157M>
10. Xie H., Deng F., Wang H., Liu J., Han S., Feng F. Study of the proportioning design method and mechanical properties of a cBN–TiN composite. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 89, art. 105209. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105209>
11. Chen L., Stahl J.E., Zhao W., Zhou J. Assessment on abrasiveness of high chromium cast iron material on the wear performance of PCBN cutting tools in dry machining. *J. Mater. Proc. Technol.* 2018. Vol. 255. P. 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.11.054>
12. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.022>
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. DOI:10.1016/j.ijmachtools.2006.09.031
14. Benko E., Wyczesany A., Barr T.L. cBN-metal/metal nitride composites. *Ceram. Int.* 2000. Vol. 26, no. 6. P. 639–644. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00109-1](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00109-1)
15. Liu Y., Sun A., Zhong S., Mo P., Wu Y. Effect of AlTi content on mechanical properties of in-situ synthesized PcBN composites. *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 109, art. 108068. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108068>
16. Li K., Mo P., Chen J., Pan X., Zhang J., Wu Y., Chen C. Phase composition, microstructure, and mechanical properties of PcBN composites with Ti and TiAl binders: Effects of holding time and synthesis pressure. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2024. Vol. 118, art. 106434. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106778>
17. Chen H., Deng F., Xie H., Chen X., Xing X., Liu Z., Li C. Interfacial structure and performance analysis of PcBN composites with metal/ceramic binder. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2025. Vol. 126, art. 106961. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106961>
18. Lei L., Wangyue W., Jie L., Xinrui Y., Liping L., Fuhua S. Study on cobalt removal process of PDC by pressurized chemical precipitation method. *Diam. Relat. Mater.* 2023. Vol. 139, art. 110368. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110368>
19. Yao X., Collier M.W., Keshavan M.K., Rai Gh. Polycrystalline cubic boron nitride cutting tool. *Pat. № US005639285A*, B.24D 3700, Publ. Jun. 17, 1997.
20. Maweja K., Cornish L.A., Can N. Polycrystalline cubic boron nitride sintered with Ti (C, N)–W–Al mechanically alloyed binders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32, no. 13. P. 3593–3601. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.011>
21. Peicheng M., Chao Ch., Guang J., Jiarong Ch., Delong X., Leyin X., Xiaoyi P., Feng L. Effect of tungsten content on microstructure and mechanical properties of PCBN synthesized in cBN–Ti–Al–W system. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 87, art. 105138. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105138>
22. Mo P.C., Wu Y., Yu W.L., Wang J.L. In situ synthesis of PCBN composites by cBN/Ti/Al/Si and the mechanical property of research. *J. Mater. Rep.* 2018. Vol. 11. P. 30–34. <https://doi.org/10.11896/i.issn 1005-023X2018.14.006>
23. Zaporozhets O.I., Morduk B.N., Dordienko N.A., Mykhailovskiy V., Mazanko V.F., Karasevskaya O.P. Ultrasonic studies of texture inhomogeneities in 15Kh2NMFA steel subjected to ultrasonic impact treatment and shock compression. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307, Part A. P. 693–701. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.053>

Надійшла до редакції 25.03.26

Після доопрацювання 30.03.26

Прийнята до опублікування 31.03.26