Листи до редакції

УДК 621.921.343

Д. А. Стратійчук[1,] *, Н. М. Білявина[2], В. З. Туркевич[1], С. П. Старик[1], Я. М. Романенко, Є. В. Шевель[3]

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

[2]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

[3]Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна

**d_strat@ukr.net*

Роль гафнію під час реакційного спікання у системі cBN(Al)–HfO_2–$Hf_{тв.}$

В умовах високих p, T-параметрів розглянуто процеси твердофазного спікання композита BL-групи у системі cBN(Al)–HfO_2–$Hf_{тв.}$, де кількість Hf становить 30 % (об'ємом). Показано, що за вибраних HPHT-параметрів (тиску 7 ГПа та температурі 2250 ℃) мікропорошок гафнію проявляє хімічну активність по відношенню до cBN та Al з утворенням бориду HfB_2 і нового інтерметаліду $HfA_{0,7}$ зі структурою типу NaCl.

Ключові слова: *високі тиски, cBN-кераміка BL-групи, XRD- та EDS-аналізи, твердофазне спікання, гафній.*

Мікропорошки високоплавких 4,5-*d* перехідних металів, а також карбідів чи нітридів на їхній основі знаходять широке застосування під час створення металокераміки інструментального та медичного застосування без використання керметів груп ВК [1]. Так, системи TiC0.88–Mo–Ni, TiN–Mo–C–N, (Ti, W, Mo, V)–(C,N)–Ni можуть бути використані під час отримання жароміцної кераміки із низьким коефіцієнтом термічного розширення та незначним падінням твердості за температури [2]. Використання танталу та гафнію (Hf) без врахування їхньої високої вартості також має свої переваги, оскільки дозволяє отримати зразки металокераміки із рекордно високими термічними показниками, які можуть зберігатися навіть за температури 1000 °C [3].

Створення ріжучої кераміки на основі кубічного нітриду бору (cBN) також вимагає стабільних фізико-технічних та термічних характеристик ріжучої кромки, оскільки це впливає як на якість оброблювальної поверхні, так і на продуктивність виробництва. Авторами [4] вже було зроблено спроби використання порошку Hf як активатора спікання композитів групи BL у системі

© Д. А. СТРАТІЙЧУК, Н. М. БІЛЯВИНА, В. З. ТУРКЕВИЧ, С. П. СТАРИК, Я. М. РОМАНЕНКО, Є. В. ШЕВЕЛЬ, 2026

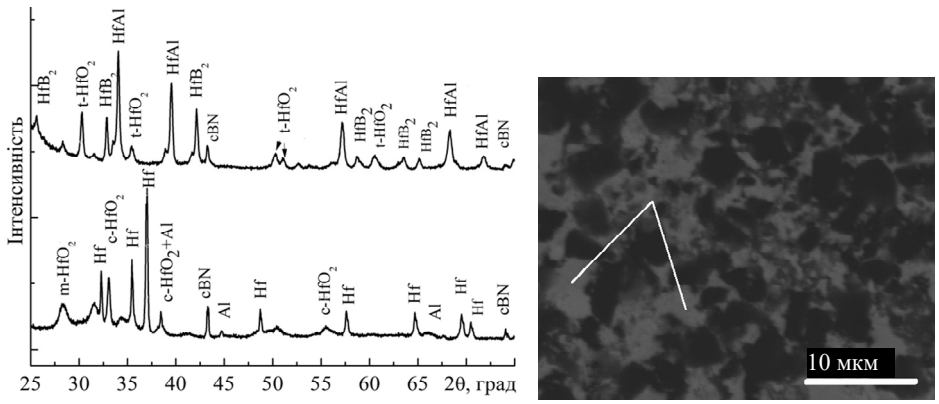
cBN–HfC. В даному разі перевагу віддавали хімічній інертності карбіду гафнію (HfC), що дозволило сформувати різальну кераміку, перспективну для високошвидкісної металообробки нікельвмісних сталей.

В даному повідомлені представлено результати вивчення характеру взаємодії в системі cBN(Al)–HfO_2–$Hf_{тв.}$ у разі її спіканні в умовах високих *p,T*-параметрів та роль Hf у формуванні високоплавкої (UHTCs) металокераміки.

Вихідними матеріалами шихти слугували мікропорошки cBN (виробництва фірми "ElementSix") та алюмінію (Al) з розміром частинок 1–3 мкм), а також порошки HfO_2 та Hf з розміром частинок < 20 мкм). Спікання попередньо дегазованої у вакуумі суміші складу 47cBN–3Al–20HfO_2–30Hf[1] проведено в тороїдальному апараті високого тиску (p = 7 ГПа, T = 2250 °C). У результаті HPHT-спікання протягом 60 с попередньо було сформовано зразки надтвердої кераміки ∅ 7 мм, з яких за допомогою механічної обробки отримано різальні пластини типу RNGN.

За даними рентгенівського фазового аналізу (SmartLab SE, Rigaku, Японія, Cu$K\alpha$) вихідна шихта містить cBN (a = 0,3616(1) нм), Hf (a = 0,3198(1) нм, c = 0,5057(1) нм), Al (a = 0,4049(1) нм), а також дві модифікації оксиду гафнію HfO_2, а саме моноклінну m-HfO_2 (a = 0,5121 нм, b = 0,5274 нм, c = 0,5211 нм, γ = 98,92°) та кубічну c-HfO_2 (a = 0,4684(2) нм). Фрагмент дифрактограми вихідної суміші наведено на рисунку.

Спікання вихідної шихти в умовах високих тисків та температур веде до суттєвої зміни фазового складу (див. рисунок, *а*). Незмінними компонентами залишаються лише cBN та оксид *m*-HfO_2, який існує в компактному зразку сумісно із своєю тетрагональною модифікацією *t*-HfO_2. Гафній шихти взаємодіє із cBN з утворенням бориду HfB_2 (a = 0,3140(2) нм, c = 0,3472(2) нм) та дефектному по алюмінію інтерметаліду $HfAl_{0,7}$ (a = 0,4551(1) нм).



а *б*

Фрагменти дифрактограм (*а*) вихідної шихти системи cBN(Al)–HfO_2–$Hf_{тв.}$ (*1*) та спеченого із неї композита за T = 2250 °C і p = 7 ГПа (*2*), відбиття-залишки на обох дифрактограмах відносяться до оксиду *m*-HfO_2; SEM-зображення шліф-поверхні виготовленої кераміки (*б*).

Наявність взаємодії між компонентами шихти cBN(Al)–HfO_2–Hf в умовах високих тисків та температур підтверджено результатами дослідження методами електронної мікроскопії. Так, на SEM-зображенні поверхні виготовленої кераміки (див. рисунок, *б*) чітко видно присутність чорних зерен cBN, які розділені світло- та темно-сірими областями, що позначено стрілками. Згідно EDS-аналізу світло-сірі області відповідають оксиду HfO_2, а темно-сірі області містять суміші продуктів реакційної взаємодії, а саме фази HfB_2 та $HfAl_{0,7}$.

[1] Тут і далі склад матеріалів приведено в % (за об'ємом).

За даними кількісного фазового аналізу інтегральне по шліфу відношення HfB_2 та $HfAl_{0,7}$ фаз до cBN складає 1:2:6, що є близьким до відношення Hf до cBN в шихті (3:5).

Отже, у разі утворення досліджуваного композита взаємодія гафнію з компонентами шихти відбувається за двома напрямками: по-перше, Hf вступає у хімічну реакцію із cBN з утворенням бориду HfB_2, що є характерним також і для досліджених раніше систем cBN(Al)–HfC та cBN(Al)–HfN [4], по-друге, взаємодія Hf з Al, який локально створює під час спікання рідкофазне середовище, приводить до утворення інтерметаліду $HfAl_{0,7}$. Слід також зазначити, що ця фаза має структуру типу NaCl і в рівноважних умовах за атмосферного тиску не утворюється.

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 заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

D. A. Stratiichuk[1], N. M. Belyavina[2], V. Z. Turkevich[1], S. P. Starik[1], Ya. M. Romanenko[1], E. V. Shevel[3]

[1]Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

[2]Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

[3]National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine

The role of hafnium during reaction sintering in the cBN(Al)–HfO_2–$Hf_{sol.}$ system

Under conditions of high pressure and temperature, the solid-state sintering processes of a BL-group composite of the cBN(Al)–HfO_2–$Hf_{sol.}$ system were investigated, where the Hf content is 30 vol %. It is shown that under the selected sintering conditions (pressure of 7 GPa and temperature of 2250 °C), the micropowder of hafnium exhibit chemical reactivity with respect to cBN and Al, there by forming the boride HfB_2 and a new intermetallic compound $HfAl_{0,7}$ with an NaCl-type structure.

***Keywords**: high pressures, BL-group cBN ceramics, XRD and EDS analysis, solid-state sintering, hafnium.*

1. Xiong J., Guo Zh., Shen B., Cao D. The effect of WC, Mo_2C, TaC content on the microstructure and properties of ultra-fine $TiC_{0.7}N_{0.3}$ cermet. *Mater. Des*. 2007. Vol. 28, is. 5. P. 1689–1694. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.005
2. Zhang M., Yang Q., Xiong W., Huang B., Ruan L., Mao Q., Li Sh. Effect of graphite content on magnetic and mechanical properties of TiC–TiN–Mo–Ni cermets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. Vol. 451. P. 385–390. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.033
3. Boxing Li, Xianrui Zhao, Ke Zhan, Mengxian Zhang. Influence of TaC/(Mo_2C+TaC) ratio on the microstructures and mechanical performances of in situ TiB_2/Ti(C,N) cermets. *Int. J. Appl. Ceram. Technol*. 2026. Vol. 23, is. 1, art. e70081. https://doi.org/10.1111/ijac.70081
4. 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. https://doi.org/10.3103/S1063457625050119

Надійшла до редакції 22.05.2026
Після доопрацювання 22.05.2026
Прийнята до опублікування 27.05.2026