

7. Пат. 5460317 США, МКИ В23К 20/12 ; В29С 65/06 (20060101). Friction welding Thomas W.M., Nicholas E.D., Needham J.C. / W. M. Thomas, E. D. Nicholas, J. C. Needham et al. – Заявл. 01.08.94, Оpubл. 24.10.95.
8. Бойцов А. Г., Качко В. В., Курицын Д. Н. Сварка трением перемешиванием – эффективное соединение конструкций различной геометрии. // РИТМ (Ремонт, Инновации, Технологии, Модернизация). – 2013. – № 10 (88). – С. 38.
9. Технология ремонта медных слябовых кристаллизаторов наплавкой трением с перемешиванием / Ю. Н. Никитюк, В. И. Зеленин, Е. В. Зеленин и др. //Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов. — Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2013. – Вып. 16. – С. 520–523.

Поступила 11.07.16

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

І. А. Петруша, д-р техн. наук¹; **Ю. О. Мельнійчук**¹, **В. М. Бушля**², кандидати технічних наук; **Н.М. Білявина**, канд. фіз.-мат. наук³, **О. С. Осіпов**¹, **Д. А. Стратійчук**¹, **Т. І. Смірнова**¹, кандидати технічних наук; **К. В. Сліпченко**, асп.¹

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

²Лундський університет, м. Лунд, Швеція

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

ТЕРМОБАРИЧНЕ СПІКАННЯ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ В ПРИСУТНОСТІ НЕСТІЙКИХ НІТРИДІВ НА ОСНОВІ ХРОМУ ТА ЗАЛІЗА

При тиску ~ 8 ГПа та температурі 1700–2300 °С досліджено спікання кубічного нітриду бору з добавками нестійких нітридів заліза ($\sim 11,9$ об.%) та хрому ($\sim 7,6$ об. %) порівняно з добавкою стійкішого Si_3N_4 (5 об.%) та чистим cBN. Для трьох останніх випадків кінетика ущільнення відповідає топохімічному рівнянню Аврамі – Єрофєєва. За температурними залежностями констант швидкості спікання для cBN, cBN- Si_3N_4 та cBN- CrN_x визначено енергію активації процесів, які становлять відповідно 120 ± 15 , 77 ± 2 та 64 ± 4 кДж/моль. Передбачається, що активування процесу зумовлюється частковою дисоціацією нітридних добавок.

Ключові слова: кубічний нітрид бору, добавка, нітрид кремнію, нітрид хрому, нітрид заліза, тиск, спікання, енергія активації.

Вступ

Найчастіше продуктивність металооброблення значно підвищується при використанні різального інструменту на основі надтвердих композитів з керамічною матрицею (КМК, СМС). Композити групи *BL*, що відповідно до ISO 513:2004 (E) містять 45–65 об.% кубічного нітриду бору (cBN) у керамічній матриці, найефективніші в умовах високошвидкісного чистового точіння загартованих сталей і жароміцних сплавів з огляду на невисоку міцність, твердість та тріщиностійкість за високих трибохімічних властивостей [1–5]. Найширше застосовують високотемпературні бориди, карбіди, карбонітриди та нітриди,

сполуки титану – TiB_2 , TiC , $Ti(C,N)$ та TiN , як матричні компоненти, що зумовлено їх термічною та хімічною стабільністю.

Для композитів групи *ВН* із вмістом cBN 70–95 об. % використовують переважно металеві зв'язки з Co і Ni або матричний матеріал на основі сполук Al – нітрид та бориди, що утворюються в результаті реакційного спікання cBN з добавками алюмінію. Цю групу інструментальних матеріалів доповнює композит системи $cBN-Si_3N_4$ (БорсинітTM, BSN) із вмістом cBN 2,5–5 об. %. Борсиніт отримують за технологією високотемпературного спікання (ВТС) при тиску 7–8 ГПа [6, 7]. Комплекс фізико-механічних властивостей цього інструментального матеріалу зумовлює високу ефективність його використання за важких умов оброблення з ударом загартованих сталей, чавунів та твердих сплавів групи ВК ($Co \leq 15$ мас. %). Результати цієї розробки показали, що високодисперсні ізольовані включення Si_3N_4 у матриці cBN створюють центри дисипації енергії внаслідок гетеромодульності компонентів КМК [6, 8]. Крім того, при ВТС перколяційний кластер арочної структури зразка заповнюється азотом через часткову конденсатну дисоціацію Si_3N_4 , утворюючи складний флюїд разом з термодесорбованими з поверхні порошоків газами та вологою. Наявність флюїду в перколяційних каналах зразка, що спікається, зумовлює специфічну превентивну захисну дію добавки, оскільки при цьому забруднення матеріалу із зовнішнього середовища значно гальмується. Діагностичною ознакою відсутності забруднень структури при спіканні є відсутність на полірованій поверхні зразків різнокольорових ізоконцентраційних контурів перколяції [7].

Передбачалось, що надкритичний флюїд інтенсифікує ущільнення при ВТС за механізмом рекристалізаційної повзучості (розчинення-переосадження – pressure solution creep) [9, 10]. Будь-якої активації спікання, за якого утворення міцних контактів між частинками cBN зумовлюється масопереносом через флюїдну фазу, на рівні кількісних емпіричних оцінок не виявлено. У цій роботі вивчали кінетичні аспекти спікання cBN за температури 1700–2300 °С та тиску ~ 8 ГПа при додаванні до вихідної суміші нестійких нітридів заліза (FeN_x) та хрому (CrN_x), схильних до дисоціації з виділенням у систему азоту. Експерименти виконували в порівнянні з добавкою стійкішого Si_3N_4 (5 об.%) та чистим cBN . Енергію активації спікання H_a у різних системах оцінювали за визначеними константами швидкості усадки K зразків за різної температури.

Вихідні матеріали та суміші порошоків для спікання

Для всіх варіантів технологічної шихти для спікання використовували мікропорошки кубічного нітриду бору марки КМ 7/5 (ТУ 88.090.018-98, ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України) – кремові за кольором з розміром частинок 5–7 мкм. Абсолютна густина cBN $d = 3,492$ г/см³ [11].

Нітрид кремнію. Вихідний Si_3N_4 марки *M11* (H.C. Starck GmbH KG) з частинками розміром 0,3–1,5 мкм двофазний – містить переважно α -фазу і приблизно 12 % β -модифікації за відношенням інтенсивності відбиття на рентгенівській дифрактограмі. У процесі спікання в умовах високого тиску $p = 8$ ГПа і високої температури $T_{сп} > 1500$ °С α -фаза зазнала монотропного перетворення $\alpha \rightarrow \beta$. Так, через 40 с спікання при $T_{сп} = 1700$ °С домінуючою фазою зразка (~ 85 %) стала β -модифікація. Густина $\beta-Si_3N_4$, що використовували в розрахунках, $d = 3,192$ г/см³ [12]. Принагідно зауважимо, що в атмосфері N_2 при $p = 0,1$ МПа швидкість конденсатної дисоціації нітриду кремнію стає помітною при температурі понад 1600 °С [13].

Нітрид хрому. Вихідний порошок нітриду хрому CrN_x ідентифікований виробником Alfa Aesar GmbH як суміш Cr_2N і CrN (– 325 mesh). З полідисперсного продукту вилучили

фракцію з частинками розміром до 20 мкм для приготування суміші з мікропорошком cBN. За отриманими даними CrN_x складається переважно з Cr₂N (72 %) у суміші з CrN і, ймовірно, чистого хрому (~ 6 %). Спінанням CrN_x в умовах квазігідростатичного стискання при $p = 8$ ГПа і $T_{\text{сп}} = 2300$ °C ($t = 40$ с) одержали полікристалічний матеріал густиною $d = 5,985 \pm 0,008$ г/см³ (за методом гідростатичного зважування).

Визначене значення d використовували для розрахунку граничної густини композиту системи cBN-CrN_x у першому наближенні, що базується на припущенні відсутності хімічної взаємодії компонентів. При цьому також вважали, що поведінка компонента CrN_x в арочній структурі cBN при спіканні не відрізняється від його поведінки в умовах квазігідростатичного стискання.

Відомо, що при нормальному тиску CrN починає розкладатись за температури 1080 °C [14]. Згідно з даними рентгенівського аналізу спечений полікристалічний матеріал за фазовим складом наближений до вихідного CrN_x – вміст Cr₂N дещо збільшується (до 83 %), при цьому лінії чистого Cr зникають. Ймовірно багатший на азот CrN частково втрачає N₂ за рівнянням $4\text{CrN} = 2\text{Cr}_2\text{N} + 4\text{N}_2$. Водночас вільний хром азотується за реакцією $4\text{Cr} + \text{N}_2 = 2\text{Cr}_2\text{N}$. Обидва чинники зумовлюють збільшення вмісту Cr₂N у спеченому зразку.

Нітрид заліза. Вихідний порошок нітриду заліза FeN_x ідентифікований виробником Alfa Aesar GmbH як Fe₂₋₄N (- 325 mesh). Для сумішей із cBN так само використовували фракцію порошку з частинками розміром до 20 мкм. Як засвідчили результати рентгенівського дослідження порошку, FeN_x складається з Fe₄N (53 %) і приблизно однакової кількості двох нітридів з формульною одиницею Fe₃N різних просторових груп – P₆₃₂₂ і P₃₁₂.

В умовах квазігідростатичного стискання ($p = 8$ ГПа) у процесі спікання FeN_x при $T_{\text{сп}} = 1700$ °C ($t = 40$ с) утворюється практично однофазний нітрид складу Fe₃N (P₆₃₂₂), що встановили в результаті аналізу рентгенівської порошкограми (подрібнений зразок). При реєстрації відбиттів з поверхні масивного зразка, нормаль до якої відповідає осі його стискання в КВТ, виявили, що структура нітриду надзвичайно сильно текстурована площинами (111), про що свідчить відсутність відбиттів спектру Fe₃N, крім 111 і 222. Механізм виникнення цієї текстури досліджується.

Густина матеріалу становить $6,405 \pm 0,009$ г/см³. Передбачається, що нітрид тетразаліза розкладається за реакцією $\text{Fe}_4\text{N} = \text{Fe}_3\text{N} + \text{Fe}$ з виділенням заліза в рентгеноаморфному стані. Зазначимо, що за нормальному тиску нітриди заліза мають низьку термічну стабільність щодо розкладання, оскільки вже за температури понад ~ 500 °C сполуки дисоціюються з виділенням азоту [15].

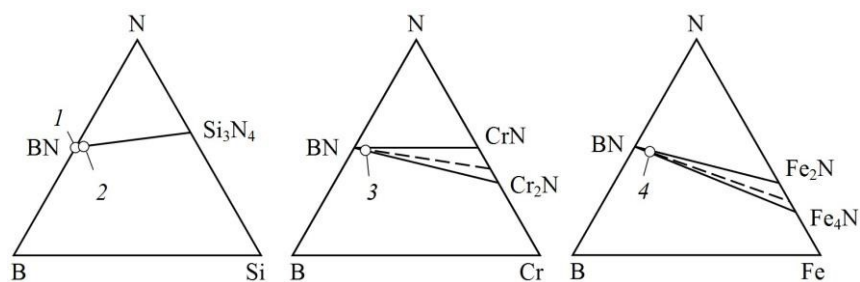


Рис. 1. Потрійні діаграми з зображенням фігуративних точок 1–4, що відповідають складам вихідних сумішей

Склади сумішей для спікання. Фігуративні точки, що відповідають складу вихідних сумішей на тлі відповідних потрійних систем B–N–Si, B–N–Cr і B–N–Fe, локалізовані поблизу коноди B–N концентраційного трикутника (рис. 1).

Вміст добавок у сумішах для спікання в системах $c\text{BN}-\text{CrN}_x$ і $c\text{BN}-\text{FeN}_x$ розраховували виходячи з того, щоб вміст привнесеного до системи N_2 у складі нітридних добавок був такий самий, як у суміші 2 (табл. 1).

Таблиця 1. Вміст добавок нестійких нітридів у вихідних сумішах з $c\text{BN}$

Позначка фігуративної точки (склад суміші) *	Конода на концентраційному трикутнику	Вміст добавки		Кількість привнесеного з добавкою N_2 , мас.%
		мас.%	об.%	
1	B-N	–	–	–
2	$\text{BN}-\text{Si}_3\text{N}_4$	4,6 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)	5	1,83
3	$\text{BN}-\text{Cr}_x\text{N}$	12,3 ($\text{Cr}_{1,7}\text{N}$)	~7,6	~1,83
4	$\text{BN}-\text{Fe}_x\text{N}$	19,9 (Fe_3N)	~11,9	~1,83

* Відповідно до рис. 1.

Суміші порошків гомогенізували п'ятиразовим протиранням шихти крізь латунне сито з вічками розміром $63 \times 63 \text{ мкм}^2$ за допомогою гнучкого шпателью з титанового сплаву. Брикет з шихти діаметром 9,2 мм і висотою 6,4 мм, який ущільнили механічним трамбуванням у сталевій пресформі, розміщували в центральній частині циліндричного нагрівача комірки високого тиску (КВТ).

Термобаричне спікання композитів і дослідження зразків

Термобаричне спікання зазначених композитів групи BH у системах $c\text{BN}-\text{Si}_3\text{N}_4$, $c\text{BN}-\text{CrN}_x$, $c\text{BN}-\text{FeN}_x$ та $c\text{BN}$ без добавок здійснювали з використанням апарату високого тиску типу тороїд (АВТТ-20) за методикою, особливості якої наведено в [7]. Контейнер КВТ для зони високого тиску виготовляли з травертину (limestone classic, Турція), нагрівачі – з блочного графіту марки МГ, теплоізоляційні вставки – з пірофіліту. Повна p, T, t -серія термобаричних експериментів складалася з «холодного» ($T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$) ущільнення шихти під тиском $p \approx 8 \text{ ГПа}$ з подальшим спіканням зразка при $T_{\text{сп}} = 1700, 2000$ і $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 20, 40 і 60 с для кожної з температур. Режим зміни потужності струму W у нагрівачі вибрали такий: миттєве включення електричного кола нагрівання фіксованої потужності згідно з градуванням АВТТ-20 за температури $W(T_{\text{сп}})$; витримування при $W(T_{\text{сп}})$ необхідний час; миттєве вимикання кола нагрівання (гартування структури зразка). Спікання здійснювали, чергуючи зразки різних систем (1–4 у табл. 1) послідовно для кожної комбінації $T_{\text{сп}}, t$ -параметрів процесу з метою досягнення найвищої коректності порівняння результатів експериментів.

Визначення густини зразків. Густина d спеченого матеріалу визначали прямим методом, що базується на вимірювання маси і об'єму. Попередньо з отриманих зразків алмазним шліфуванням виготовляли пластини діаметром і товщиною відповідно 7 і 4 мм. Для точного вимірювання маси m матеріалу використовували ваги AD 200 (AXIS) з дискретним відліком 1 мг. Лінійні розміри пластин вимірювали важільним мікрометром МРП 25 з допустимою похибкою мікрометричної головки $\pm 2 \text{ мкм}$. Розрахункова абсолютна похибка визначення d не перевищувала $0,015 \text{ г/см}^3$. У низці випадків для більшої точності d визначали методом гідростатичного зважування в дистильованій воді, використовуючи ваги

моделі ВЛР-20 (допустима похибка зважування – 0,025 мг). Значення d обчислювали як середнє, отримане при статистичному опрацюванні трьох-чотирьох вимірювань. Характерний довірчий інтервал середнього значення d становив близько $\pm 0,009$ г/см³ при довірчій ймовірності 95 %.

Результати кінетичних досліджень і розрахунків

Результати денсиметрії засвідчили, що кінетичні криві ущільнення для сумішей усіх складів, крім 4, мають характерний вигляд залежностей з асимптотичним наближенням до d_a , що визначається складом вихідної суміші (рис. 2).

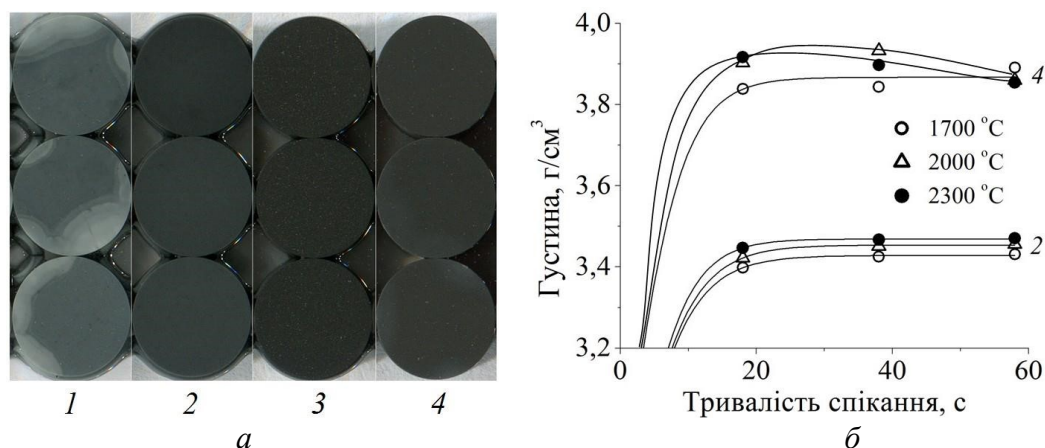


Рис. 2. Особливості структурної морфології і денсиметрія зразків: а – композитів систем 1 (сBN), 2 (сBN–Si₃N₄), 3 (сBN–CrN_x) і 4 (сBN–FeN_x), одержаних за 40 с спікання при $p \approx 8$ ГПа після механічного оброблення ($T_{сп}$ зразків нижнього, середнього і верхнього рядів становила відповідно 1700, 2000 і 2300 °C); б – кінетичні залежності густини композитів від тривалості спікання для систем 2(сBN–Si₃N₄) і 4 (сBN–FeN_x)

З фізичних міркувань значення d_a відповідає композиту з нульовою пористістю П. При її оцінюванні виходили з одержаних та відомих значень густини компонентів. Визначили також вихідну густину зразків перед спіканням (табл. 2).

Таблиця 2. Результати кінетичних досліджень зі спікання композитів

Система (№ складу суміші *)	Густина зразка, г/см ³			Енергія активації спікання, кДж/моль
	Вихідна у КВТ(d_B)	Після стискання до 8 ГПа (d_0)	Гранична розрахункова для П=0 (d_a)	
сBN (1)	2,08 ± 0,05	2,65 ± 0,05	3,492	120±15
BN–Si ₃ N ₄ (2)	2,07± 0,05	2,64 ± 0,05	3,477	77 ± 2
BN–Cr _x N (3)	2,14 ± 0,05	2,72 ± 0,05	3,68	64 ± 4
BN–Fe _x N (4)	2,2 ± 0,05	2,81 ± 0,05	3,84	–

* Відповідно до табл. 1.

Спінання чистого cBN (1). При фіксованому вихідному тиску ($p \approx 8$ ГПа) фазовий склад зразків дещо змінюється залежно від температурно-часових $T_{\text{сп}}$, t -параметрів термобаричної дії. Так, при мінімальних параметрах спікання ($T_{\text{сп}} = 1700$ °C і $t = 20$ с) у стиснутій аромчній структурі cBN внаслідок часткового твердофазного перетворення cBN \rightarrow hBN в областях термодинамічної нерівноважності кубічної модифікації з'являється орієнтовно 6 мас. % графітоподібного BN (hBN). Після спікання при максимальних параметрах ($T_{\text{сп}} = 2300$ °C і $t = 60$ с), hBN не фіксується у зразку рентгенівським методом. Результати розрахунку параметрів реальної структури засвідчують, що розмір блоків когерентного розсіяння у cBN з підвищенням $T_{\text{сп}}$ практично не змінюється і становить 21,1 нм у першому зразку і 22,9 нм – у другому.

Для всіх зразків цієї групи характерна наявність перколяційних контурів, пов'язаних з інфільтрацією розплавів і флюїдів (пірофіліт) у структуру полікристалів cBN з навколишнього середовища (рис. 2, а, 1). Раніше встановлено, що такий перколяційний процес небажаний і призводить до міжзеренної (хімічної) деструкції монолітної структури [7].

Спінання композитів у системі cBN-Si₃N₄ (2). Як зазначалось, нітриду кремнію притаманна специфічна превентивна дія – здатність блокувати перколяційне втручання з боку зовнішнього середовища [7]. Про відсутність забруднення структури при спіканні композитів за всіх параметрів термобаричної дії свідчить відсутність на шліфованій поверхні зразків контурів перколяційного забарвлення (рис. 2, а, 2).

Після спікання при $T_{\text{сп}} = 1700$ °C і $t = 20$ с у композиті ще зберігається α -фаза Si₃N₄, а вміст hBN становить близько 1 % (за співвідношенням інтенсивностей ліній). При $T_{\text{сп}} = 2300$ °C і $t = 60$ с графітоподібний hBN зникає, а α -фаза повністю трансформується у β -фазу Si₃N₄. Крім того, дещо збільшуються розміри блоків когерентного розсіяння у cBN.

Спінання композитів у системі cBN-CrN_x (3). За зовнішніми ознаками спікання композитів у цій системі не відрізняється від спікання в системі cBN-Si₃N₄ (2). При цьому так само спостерігаються якісні ознаки відсутності забруднення при спіканні – контурів перколяційного забарвлення не спостерігається на поверхні зразків, що свідчить про стримування інфільтраційного проникнення перколятив до структури матеріалу (рис. 2, а, 3). У цьому зв'язку можна вважати, що як і для Si₃N₄, при введенні до шихти нестійкого CrN_x так само виникає ефект превентивної захисної дії добавки.

За даними рентгенівського дослідження крім основної фази cBN у композитах домінують Cr₂N і CrN ($T_{\text{сп}} = 1700$ °C, $t = 20$ с) або тільки Cr₂N ($T_{\text{сп}} = 2300$ °C, $t = 60$ с). Незначний вміст hBN спостерігається після спікання за мінімальних $T_{\text{сп}}$, t -параметрів. Додаткова фаза, що спостерігалась в обох зразках, ідентифікована як кубічна ($Fm\bar{3}m$) з параметром ґратки $a = 0,39981$ нм. Неідентифіковані відбиття спектру перебувають за кутів $2\theta = 26,64$ і $2\theta = 41,4^\circ$. З появою додаткової фази пов'язують можливу хімічну взаємодію cBN з добавкою CrN_x.

Енергетична характеристика спікання. Як зазначалось, кінетичні криві ущільнення для сумішей всіх складів, крім системи cBN-FeN_x (4), мають асимптотичний характер підвищення густини $d(t)$, що дає змогу апроксимувати їх експонентами відповідно до топомічного рівняння Аврамі - Єрофєєва з метою визначення констант швидкості ущільнення $K(T_{\text{сп}})$ для різної температури. У логарифмічній формі рівняння, яке використовували для опрацювання експериментальних даних за кінетики ущільнення, має вигляд

$$-\ln\left(1 - \frac{d(t) - d_0}{d_a - d_0}\right) = Kt, \quad (1)$$

де d_0 і d_a – емпіричні значення характерних сталих густини (див. табл. 2).

Енергію активації спікання H встановили за співвідношенням Арреніуса для термічно активованих процесів $K = A \exp(-H/RT)$, тобто розраховували за нахилом прямої

$$\ln K = \ln A - \frac{H}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2)$$

де K знаходять з (1); A – константа; R – універсальна газова стала (рис. 3, а, табл. 2).

Одержані дані свідчать, що в усіх випадках використання добавок нестійких нітридів, включаючи FeN_x , спостерігається їх превентивна захисна дія, що зумовлено їх частковою дисоціацією в аромній структурі cBN (див. рис. 2, а). Попри значні похибки визначення значень $K(T_{\text{сп}})$ (рис. 3, а) результати регресивного аналізу залежностей $\ln K$ від оберненої температури $1/T_{\text{сп}}$ свідчать про доволі суттєве зниження енергії активації спікання в системах 2 і 3 порівняно зі спіканням cBN без добавок (див. табл. 2). Це додатковий аргумент на користь припущення, що складний надкритичний флюїд, який виникає в системах з добавками нестійких нітридів, інтенсифікує ущільнення і спікання cBN, механізми яких включають, найімовірніше, механізм рекристалізаційної повзучості.

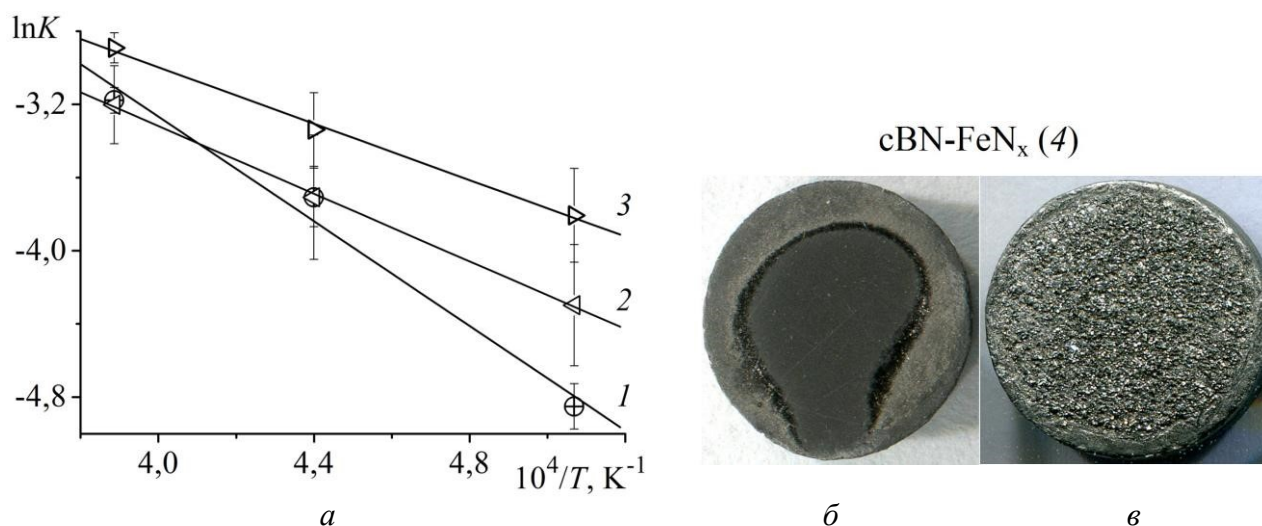


Рис. 3. Характерні особливості спікання композитів групи VN з добавками нестійких нітридів: а – зміна констант швидкості ущільнення з температурою для систем 1 (cBN), 2 (cBN-Si₃N₄) і 3 (cBN-CrN_x); б – витискання збагаченої залізом компоненти на поверхню зразка (темна смуга) при спіканні в умовах квазігідростатичного стискування зразка для системи 4 (cBN-FeN_x, $T_{\text{сп}} = 2000$ °C, $t = 60$ с); в – утворення алмазної щітки на поверхні зразка у контакті з графітом ($T_{\text{сп}} = 2300$ °C, $t = 60$ с)

Спікання композитів у системі cBN-FeN_x (4). Структурні та фазові перетворення FeN_x у процесі термобаричного спікання композиту доволі складні й важко піддаються як кількісному аналізу з огляду на схильність структур до текстуровання, так і якісному через велику кількість можливих стехіометричних та ізоструктурних нестехіометричних проміжних сполук цього нітриду. При 0,1 МПа нітрид заліза може існувати в різних фазах: α' -Fe_{x(x≥8)}N, γ' -Fe₄N, ε -Fe_{x(2 < x ≤ 3)}N та ζ -Fe₂N [16]. Нещодавно відкриті кубічні фази типу γ'' -ZnS і γ''' -NaCl за стехіометрією наближені до FeN. Зазначені модифікації нітриду значно різняться за фізичними та фізико-механічними властивостями. Зокрема, фази γ' -Fe₄N і ε -Fe_{x(2 < x ≤ 3)}N звертають на себе увагу через непересічну трибологічну поведінку.

Спільне спікання cBN у суміші з Fe₄N (*Pm3m*) і Fe₃N (*P6₃22* та *P312*) супроводжувалось різними змінами. Так, у зразку, спеченому при мінімальних параметрах ($T_{\text{сп}} = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20\text{ с}$), крім cBN виявлявся нітрид заліза тільки складу Fe₃N (*P6₃/mmc*). З підвищенням температури і тривалості спікання ($T_{\text{сп}} \approx 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ с}$) утворювався переважно Fe₃N (*P6₃22*) та фіксувався Fe₂N (*Pmmm*). Одночасно на поверхню композиту витискалась збагачена залізом рідка компонента, що, вочевидь, можливо в умовах постійно діючого квазігдростатичного стискання зразка при спіканні. На темнопільному оптичному зображенні полірованої поверхні аншліфа (переріз випуклої поверхні зразка) косий переріз тонкого поверхневого шару закристалізованої компоненти з'являвся як темна смуга на тлі темно-сірого керамічного матеріалу (рис. 3, б). У світлому полі темна смуга виглядала дзеркально гладкою, яскравою, з інтенсивним металевим блиском.

Слід зауважити, що витиснення зі зразка збагаченої залізом рідкої компоненти, густина якої значно перевищує густину cBN, призводить до зниження адитивної густини композиту, що спостерігалось в експериментах при $T_{\text{сп}} \geq 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 2, б, 4). Ця сама обставина унеможливує використання топохімічної моделі Аврамі – Єрофєєва для опрацювання даних кінетичного експерименту при визначенні $K(T_{\text{сп}})$ у системі cBN–FeN_x.

За максимальних параметрів процесу ($T_{\text{сп}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ с}$) на поверхні зразка в контакті з графітом (деталі КВТ, нагрівач) спостерігалось алмазоутворення, найімовірніше, за участю збагаченої залізом рідкої компоненти, що витискається з об'єму композиту. У контакті з графітом марки МГ-1 переважно виникали окремі кристали, деякі розміром до $\sim 0,5\text{ мм}$. За участю природного малозольного графіту кристалізація алмазу відбувалась набагато інтенсивніше і завершувалась утворенням суцільної алмазної щітки на поверхні зразка (рис. 3, в).

Несподіваним результатом фазового аналізу композиту, який одержали при $T_{\text{сп}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $t = 60\text{ с}$, виявилась наявність на рентгенограмі тільки відбиттів cBN і відсутність ліній FeN_x. При цьому спостерігалось доволі значне неідентифіковане відбиття на великих кутах ($2\theta = 84,34\text{ }^{\circ}$). Аналогічний ефект виникає в разі тонких плівок, коли лінії на великих кутах превалюють над лініями на малих кутах. Зауважимо, що густина композиту $d = 3,865\text{ г/см}^3$ значно перевищує граничну густину чистого cBN ($d_a = 3,492\text{ г/см}^3$), що, безумовно, свідчить про наявність у матеріалі компоненти, утвореної з вихідного FeN_x.

Дві версії будуть розглянуті в подальших дослідженнях. Згідно з першою фаза FeN_x в умовах квазігдростатичного стискання композиту при спіканні зазнає текстурування так, що її відбиття 111, яке практично збігається за кутом з 111 cBN, маскується на спільній дифрактограмі інтенсивною лінією кубічного VN. Згідно з другою версією передбачається, що збагачена залізом рідка фаза міститься в об'ємі зразка в тонких міжчастинкових прошарках, які при загартовуванні (швидкому затвердінні) перетворюються на плівкоподібний компонент композиту з рентгеноаморфною структурою, що ускладнює її ідентифікацію.

У будь-якому разі зазначений аспект роботи потребує ретельнішого вивчення закономірностей структуроутворення композитів з використанням рентгенівських методів у сукупності зі спеціальними методами електронно-мікроскопічного дослідження. Додатково передбачається вивчити фізико-механічні (твердість, тріщиностійкість, пружні модулі) та різальні властивості (зносоустійкість) одержаних інструментальних матеріалів.

Висновки

Одержані дані свідчать, що при термобаричному спіканні cBN ($p = 8\text{ ГПа}$, $T = 1700\text{--}2300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20\text{--}60\text{ с}$) в усіх випадках використання добавок нестійких нітридів (Si₃N₄, CrN_x і

FeN_x) реалізується превентивна захисна дії сполук, що зумовлено їх частковою дисоціацією в аромній структурі cBN. Відсутність перколяційних контурів забарвлення, характерних при спіканні чистого cBN, свідчить про стримування інфільтраційного забруднення структури композитів перколятами у процесі спікання.

Кінетичні криві ущільнення для сумішей усіх складів, крім системи cBN–FeN_x, мають асимптотичний характер підвищення густини, що дало змогу апроксимувати їх експонентами відповідно до топохімічного рівняння Аврамі–Єрофєєва та визначити константи швидкості ущільнення K за різної температури. Результати регресивного аналізу залежності $\ln K$ від оберненої температури $1/T_{сп}$ з урахуванням співвідношення Арреніуса свідчать про значне зниження енергії активації спікання в системах з добавками нестійких нітридів порівняно зі спіканням cBN без добавок. Цей чинник є важливим аргументом на користь припущення, що складний надкритичний флюїд, який виникає в системах з нестійкими нітридами, інтенсифікує ущільнення і спікання cBN, механізми яких, найімовірніше, включають механізм рекристалізаційної повзучості.

Дослідження виконувались згідно з науковою роботою ПІ-1-14 (0133) № ДР 0114U002420 за рахунок загального фонду бюджетного фінансування НАН України та часткової підтримки з боку агенції EASME у рамках EU Framework Programme for Research and Innovation – Horizon 2020, грант 689279 – Flintstone2020.

При давлении ~8 ГПа и температуре 1700–2300 °С исследовано спекание кубического нитрида бора с добавками неустойчивых нитридов железа (~11,9 об. %) и хрома (7,6 об. %) в сравнении с добавкой более устойчивого Si₃N₄ (5 об. %) и чистым cBN. В трех последних случаях кинетика уплотнения соответствует топохимическому уравнению Аврамы - Ерофеева. По температурным зависимостям констант скорости спекания для cBN, cBN-Si₃N₄ и cBN-CrN_x определена энергия активации процессов, составляющая соответственно 120±15, 77±2 и 64±4 кДж/моль. Активирование процесса обусловлено частичной диссоциацией нитридных добавок.

Ключевые слова: кубический нитрид бора, добавка, нитрид кремния, нитрид хрома, нитрид железа, давление, спекание, энергия активации.

CUBIC BORON NITRIDE THERMOBARIC SINTERING IN OCCURRENCE OF UNSTABLE NITRIDES BASED ON CHROMIUM AND IRON

Cubic boron nitride sintering with additions of unstable iron or chromium nitrides (~11.9 and 7.6 vol. % respectively) has been investigated at pressure ~8 GPa in the temperature range from 1700 to 2300 °C. Comparison was made with respect to Si₃N₄ (5 vol.%) addition and pure cBN. In the last three cases, the kinetics of the shrinkage corresponds to the topochemical Avrami-Erofeev equation. Activation energy has been found from the temperature dependence of the rate shrinkage constants for cBN, cBN-Si₃N₄ and cBN-CrN_x – 120±15, 77±2 and 64±4 kJ/mol respectively. The activation process is supposedly associated with partial thermal decomposition of the nitride additives

Key words: cubic boron nitride, addition, silicon, chromium and iron nitrides, pressure, sintering, activation energy

Література

1. 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 & Manufacture. – 2007. – 47. – P. 1081–1087.

2. Halpin T., Byrne G., Barry J., Ahearne E. The performance of polycrystalline cubic boron nitride tools in continuous, semi-interrupted, and interrupted hard machining // Proc. IMechE. – 2009. – 223. – Part B: J. Eng. Manufacture. – P. 947–953.
3. Туркевич В. З., Беженар Н. П., Петруша И. А. Сверхтвердые композиционные материалы на основе кубического нитрида бора // В кн. Физико-технические проблемы современного материаловедения. В 2-х т. Т. 2. / Ред.кол; И.К. Походня (предс.) и др.; НАН Украины. – К.: Академперіодика. – 2013. – С. 254–282.
4. Термобаричне спікання і працездатність різального композиту cBN-TiC групи VL при точінні загартованої сталі Caldie / І. А. Петруша, В. М. Бушля, О. С. Осіпов та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2015. – 548 с. – Вып. 18. – С. 338–345.
5. Високошвидкісне точіння деталей з загартованих сталей інструментами, що оснащені матеріалами на основі кубічного нітриду бору / Ю. О. Мельнійчук, І. А. Петруша, С. А. Клименко та ін. // Інструментальний світ. – 2015. – № 1–4 (61–64). – С. 13–16.
6. CBN/Si₃N₄ Composite for Heavy Interrupted Cutting / I. A. Petrussha, A. S. Osipov, T. I. Smirnova et al. // Proceedings of the 4th International Swedish Production Symposium “SPS11”, 3rd–5th of May 2011, Lund, Sweden: published by the Swedish Production Academy, May 2011, ed. by Jan-Eric Ståhl. – P. 161–168.
7. Preventive Action of Silicon Nitride at HT-HP Sintering of Cubic Boron Nitride / I. A. Petrussha, A. S. Osipov, M. V. Nikishina et al. // ISSN 1063-4576, Journal of Superhard Materials. – 2015. – 37. – N 4. – P. 222–233.
8. Новые режущие композиты на основе КНБ для обработки чугунов и других высокотвердых материалов в условиях тяжелого прерывистого точения / В. З. Туркевич, И. А. Петруша, М. В. Никишина и др. // Інструментальний світ. – 2011. – № 1–2 (49-50). – С. 12–16.
9. Fletcher R. C. Effects of pressure solution and fluid migration on initiation of shear zones and faults // Tectonophysics. – 1998. – 295, N 1–2. – P. 139-165.
10. High-resolution measurements of pressure solution creep / D. K. Dysthe, F. Renard, J. Feder, et al. // Phys. Rev. E. – 2003. – 68. – P. 011603–1–13.
11. Голубев А. С., Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Нитрид бора. Структура, свойства, получение. – К.: Наук. думка, 1987. – 200 с.
12. Семченко Г. Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики. – Харьков: «Гелиос», 2011. – 276 с.
13. Сверхтвердые материалы / И. Н. Францевич, Г. Г. Гнесин, А. В. Курдюмов и др. – Киев: Наук. думка, 1980. – 296 с.
14. Волков, А.И., Жарский, И.М. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с, ISBN 985-6751-04-7. [с. 137]
15. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.
16. Prieto P., Marco J. F., Sanz J. M. Synthesis and characterization of iron nitrides. An XRD, Mössbauer, RBS and XPS characterization // Surf. Interface Anal. – 2008. – N 40. – P. 781–785.

Надійшла 19.07.16