

О.А. Щерецький, д.т.н., ст.н.с., провідний науковий співробітник¹

В.О. Щерецький, к.т.н. ст. досл., ст.н.с.¹

А.М. Верховлюк, д.т.н., проф., зав. відділом¹

В.З. Туркевич, д.т.н., академік НАН України, директор²

С.П. Старик, к.т.н., ст.н.с., завідувач лабораторії²

¹Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, м. Київ

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля, НАН України, м. Київ

РОЗРОБЛЕННЯ НАДТВЕРДИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ З АКТИВУЮЧИМИ ДОБАВКАМИ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ ПРИ ОБРОБЦІ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ ТА СУПЕРСПЛАВІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ

Надтверді композиційні матеріали на основі кубічного нітриду бору (cBN) відіграють важливу роль у сучасному машинобудуванні. Вони використовуються в ріжучому інструменті, що застосовується для обробки загартованих сталей, жароміцних сплавів та суперсплавів [1]. Такий інструмент повинен забезпечувати високу продуктивність в умовах високих швидкостей різання та перемінних динамічних навантажень, інтенсивної теплової та хімічної взаємодії з оброблюваними матеріалами, при цьому необхідно дотримуватися заданої точності розмірів та геометрії деталі, яка обробляється. Надтверді композиційні матеріали для фінішної обробки повинні мати високі твердість, зносостійкість та тріщиностійкість. Існуючі на сьогоднішній день надтверді композиційні матеріали на основі кубічного нітриду бору не в повній мірі задовольняють цим вимогам. Наразі використовуються надтверді матеріали на основі cBN з металевою, керамічною та металокерамічною зв'язками. Більшість металевих розплавів мають низьку здатність до змочування cBN, а ті, які змочують, взаємодіють з частинками кубічного нітриду бору та утворюють на міжфазній границі крихкі сполуки, які знижують експлуатаційні характеристики інструменту. Більшість металевих сплавів мають значно більший температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) ніж cBN, тому при розігріві інструменту з металевою зв'язкою виникають мікротріщини, що суттєво зменшує термін використання інструменту. Композити cBN з керамічною зв'язкою не проводять електричний струм, тому їх не можливо обробляти високопродуктивними способами, такими як електроерозійна або електроіскрова обробка. Для виготовлення композитів cBN з керамічною зв'язкою потрібно використовувати дуже високий тиск (вище 6 ГПа) та високу температуру (вище 1800 °C), що вимагає вартісного обладнання та спеціального твердосплавного оснащення, а розмір робочої камери зазвичай дозволяє виготовити тільки невеликі за розміром вироби з таких композитів. Крім того, композити на керамічній основі мають низьку пластичність та не витримують ударних навантажень, що суттєво обмежує сферу їх застосування. Тому розробка нових високоефективних надтвердих композиційних матеріалів на основі cBN є актуальною задачею, що дозволить швидше та якісніше обробляти загартовані сталі, жароміцні сплави та суперсплави на основі нікелю, економлячи при цьому значні матеріальні та енергетичні ресурси. Матеріали такого класу (високоміцні, жаростійкі сплави) широко використовуються в машинобудуванні, енергетиці, оборонній промисловості та в інших галузях промисловості України, їх обробка вимагає придбання вартісних імпорتنних інструментів, вітчизняні аналоги таких інструментів або взагалі відсутні, або не можуть за якістю та технічними характеристиками задовольнити вимоги вітчизняних споживачів. Як показують, проведені нами, термодинамічні розрахунки та експериментальні дослідження ефективною матрицею для надтвердих композитів з cBN можуть бути високоентропійні сплави (ВЕС) на основі перехідних металів. ВЕС мають унікальні властивості, не характерні для інших матеріалів, а саме понижену хімічну активність, високу пластичність, міцність, жаростійкість, температурну стабільність, зносостійкість, корозійну стійкість, електропровідність, високу теплоємність та при цьому низьку теплопровідність та низький коефіцієнт лінійного термічного розширення [2]. На сьогоднішній день, композити на основі ВЕС активно досліджуються, демонструють високі експлуатаційні характеристики та є перспективними для використання в промисловості [3, 4]. Цілеспрямовано змінюючи склад ВЕС та вміст додатково легуючих елементів, можливо досягти хорошого адгезійного контакту зв'язуючого матеріалу з частинками кубічного нітриду бору і отримати надтверді композиційні матеріали з високими фізико-механічними характеристиками. Інструмент, виготовлений з таких композитів, буде мати такі переваги:

1. Для його одержання потрібні значно нижчі температури та тиск, ніж для керамічної зв'язки, а отже, таке виробництво не вимагає вартісного обладнання та спеціального оснащення;
2. Для виготовлення інструмента завдяки електропровідній матриці можна використовувати високопродуктивні способи обробки твердих матеріалів, такі як електроерозійна або електроіскрова обробка;
3. Збільшений термін експлуатації: буде 15-20 % більший, ніж для сучасного інструменту з металевою зв'язкою;
4. Розроблений матеріал можна буде використовувати при значно більших ударних та динамічних навантаженнях, ніж інструмент з керамічною зв'язкою.

У роботі досліджено термодинамічні аспекти взаємодії високоентропійних сплавів системи NiFeCoCrTiAl з кубічним нітридом бору (cBN) при високих температурах у середовищі з киснем і без нього. Використано CALPHAD-моделювання та літературні дані для оцінки температурної залежності зміни енергії Гіббса реакцій утворення нітридів, боридів та оксидів. Показано, що присутність кисню суттєво змінює термодинамічні умови перебігу реакцій, зокрема знижує ймовірність прямої взаємодії Ti та Al з cBN за рахунок формування оксидних фаз. Порівняльний аналіз з реакціями чистих металів вказує на знижену активність Ti та Al у складі ВЕС, що узгоджується з результатами CALPHAD-розрахунків. Виконані експериментальні високотемпературні

дослідження методом синхронного термічного аналізу в повній мірі підтвердили термодинамічні розрахунки. Досліджено взаємодію високоентропійних сплавів (ВЕС) системи NiFeCrCoTiAl з кубічним нітридом бору (cBN), проведено комплексні дослідження мікроструктури, фазового складу та теплофізичних властивостей трьох перспективних сплавів із використанням методів рентгеноструктурного аналізу (XRD), сканувальної електронної мікроскопії (SEM/EDS) та синхронного термічного аналізу (STA).

Отримано та досліджено три високоентропійні сплави системи NiFeCrCoTiAl (1, 2, 3), які мають різний фазовий склад: 1 – γ (fcc) + локальні σ включення; 2 – γ (fcc) + B2 (NiAl-тип); 3 – γ + B2 (евтектична структура). Параметри ґратки γ -фази становлять 3,55–3,59 Å, B2-фази — 2,90–3,02 Å. Уточнено типовий хімічний склад фаз для ВЕС системи NiFeCrCoTiAl. Найвищу мікротвердість ($HV \approx 568$ кгс/мм²) має сплав 1 із γ -структурою + локальні σ включення, що корелює з його однорідною мікроструктурою та відсутністю грубих інтерметалідів. Результати STA показали, що сплав 1 має найбільшу реакційну здатність до cBN (втрати маси в результаті взаємодії $\approx 5,2\%$), тоді як сплави 2 та 3 демонструють значно нижчу активність (2,96% і 2,83% відповідно). Це пояснюється тим, що у сплаву 1 титан знаходиться переважно в γ -матриці у «вільному» стані, тоді як у сплавах 2, 3 він зв'язаний у B2-фазах. Термодинамічне моделювання показало, що зменшення активності Ti та Al у ВЕС суттєво знижує ймовірність їх взаємодії з cBN, однак для сплавів із високим вмістом «вільного» Ti (як у сплаві 1) реакція $Ti + BN + O_2 \rightarrow TiN + B_2O_3 + N_2$ є термодинамічно можливою при температурі вище 1200°C. Отримані результати демонструють перспективність використання γ -фазних HEA-матриць, легованих Ti, для формування композитів HEA–cBN, що розширює можливості створення термостійких матеріалів для ріжучого інструменту нового покоління.

Список літератури:

1. Solozhenko, V. L., et al. A novel route to superhard nanocrystalline cubic boron nitride // Journal of the European Ceramic Society.-2021.-41(4).-P. 2612–2616.
2. Miracle D. B., Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia.-2017.-122.-P. 448–511.
3. Zhang, X., Li, H., Jiao, L. Shen, W., Shcheretskiy, O. Effect of Rotational Speed on Microstructure and Properties of Al-Based Composite Reinforced with High-Entropy-Alloy Particles Fabricated by Friction Stir Processing// Advanced Engineering MaterialsOpen source preview, 2024, 26(23), 2401417, DOI:10.1002/adem.202401417.
4. Xiao, C., Zheng, H., Tao, H. et al. Effect of particle size of cubic boron nitride powders on the properties of polycrystalline cubic boron nitride composites. Bull Mater Sci 47, 255 (2024). <https://doi.org/10.1007/s12034-024-03326-w>