

**Ключові слова:** керамічний матеріал,  $B_4C-TiB_2$ , гідроабразивний знос, корозійна стійкість, щільність струму розчинення.

#### Литература

1. Wear of boron carbide ceramics by abrasive waterjets / K. A. Schwetz, L. S. Sigl, J. Greim, H. Knoch // *Wear*. – 1995. – **181–183**. – Part1. – P. 148–155.
2. Deng J., Sun J. Sand erosion performance of  $B_4C$  based ceramic nozzles // *Intern. J. of Refractory Metals and Hard Mater.* – 2008. – **26**. – N 3. – P. 128–134.
3. Sun J. Development of new  $B_4C$  composite ceramic nozzle and study on its erosion mechanisms / PhD Dissertation, Shandong University of Science and Technology, People's Republic of China, 2007. – 174 p.
4. Erosion behavior of  $B_4C$  based ceramic nozzles by abrasive air-jet / J. Sun, C. Liu, J. Tian, B. Feng // *Ceramics Intern.* – 2012. – **38**. – N 8. – P. 6599–6605
5. High strength  $B_4C-TiB_2$  composites fabricated by reaction hot-pressing / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // *J. Eur. Ceramic Soc.* – 2003. – **23**. – N 7. – P. 1123–1130.
6. Особенности формирования структуры и свойств в системе  $B_4C-TiH_2$  при реакционном спекании под давлением / В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, Г. Ф. Сарнавская, и др. // *Сверхтвёрдые матер.* – 2011. – № 1. – С. 46–58.
7. Анодное растворение серебра в растворах NaOH / Н. Н. Лесных, Л. Е. Волкова, Н. М. Туткина, И. К. Маршаков // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – № 4. – С. 1–6.
8. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – 4е изд. – М.: Высш. шк. – 1984. – 512 с.

Поступила 07.06.13

УДК 621.923

**А. М. Кузей**, докт. техн. наук; **В. Я. Лебедев**, канд. техн. наук;  
**Н. И. Лащ**; **А. В. Францкевич**

*Государственное научное учреждение «Физико-технический институт национальной академии наук Беларуси», г. Минск*

#### СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МЕТАЛЛО- СТЕКЛЯННЫХ СВЯЗКАХ

*Методами оптической и электронной микроскопии, рентгеновского анализа, исследованы процессы формирования композиционных материалов алмаз – медно-оловянный сплав – стекло. Показано, что прослойки стекла в композиционном материале выполняют функцию армирующего компонента и адгезионного покрытия алмазных зерен.*

**Ключевые слова:** алмазосодержащие композиционные материалы, спекание, микроструктура, контактное взаимодействие

#### Введение

Технологические процессы получения алмазоабразивных композиционных материалов методами порошковой металлургии включают четыре основные операции: смешение компонентов (получение алмазосодержащей шихты); холодное прессование

(получение компакта); спекание (получение брикета); горячее прессование (уплотнение пористого брикета).

В случае гомогенной шихты матрица композиционного материала формируется при уплотнении брикета вследствие пластической деформации металлических частиц в процессе спекания. В случае многокомпонентной шихты, формирование монолитной матрицы (сплава) происходит и при диффузионном перераспределении компонентов в твердом, твердо-жидком состояниях [1; 2]. Наиболее интенсивно процессы гомогенизации и образования матричного сплава протекают с участием жидкой фазы. Классическими порошковыми системами, в которых образование матриц алмазосодержащих композиционных материалов протекает с участием жидкой фазы, являются Cu–Sn, Cu–Zn–Al–Sn, Cu–Zn–Sn [3; 4]. Другим достоинством этих систем является химическая инертность основных компонентов Cu, Zn, Sn. Они медленно окисляются кислородом, находящимся в поровых каналах брикетов. Оксидные пленки на поверхности порошков могут быть восстановлены оксидом углерода при 975–1025 К [4]. Поэтому оксидные пленки на поверхности неокисленных порошков меди, олова, цинка не препятствуют контактному взаимодействию компонентов. В то же время толстые (50–200 нм) оксидные пленки на поверхности окисленных порошков подавляют контактное взаимодействие между частицами [5]. Введение в такие порошковые смеси ультрадисперсных частиц ( $B_4C$ , SiC,  $Al_2O_3$ ) для изменения физико-механических характеристик композиционных материалов, приводит к блокированию границ Cu-Sn, подавлению контактного взаимодействия и скорости гомогенизации состава порошкового брикета. Процессы контактного взаимодействия, протекающие в многокомпонентных дисперсных металл-керамических системах при кинетических ограничениях мало изучены, хотя они определяют физико-механические и эксплуатационные характеристики алмазосодержащих композиционных материалов.

#### **Методика исследований**

Методами оптической, электронной сканирующей микроскопии, рентгеновского фазового анализа, изучены процессы контактного взаимодействия при формировании композиционных материалов системы Cu-Sn-стекло. Частицы, пленки стекла (кинетические барьеры) формировались на частицах меди и олова при испарении раствора (суспензии) из стеклообразующих солей цинка, натрия, алюминия. Порошки меди, олова, смешивались в присутствии раствора прекурсора стекла. Из шихты прессовали (давление 100 МПа) брикеты, которые спекали при 1025 К и уплотняли при давлении 20, 30, 50 МПа. По таким же режимам были изготовлены матричные сплавы Cu-20 мас.%Sn. В другой серии экспериментов шихту Cu-20 мас.%Sn-10 мас.% прекурсор стекла прессовали при 100 МПа и спекали при 825 К в течение 20, 45 минут.

Спекание брикетов из шихты Cu-20 мас.%Sn-10 мас.% прекурсор стекла приводит к образованию агломератов из сплава медь-олово (рис. 1). На поверхности агломератов присутствуют пленки стекла. Микроструктура сплава Cu-20 мас.%Sn после спекания и горячего прессования, представляет собой твердый раствор олова в меди, в котором присутствуют частицы фазы и стекла (рис. 2, 3).

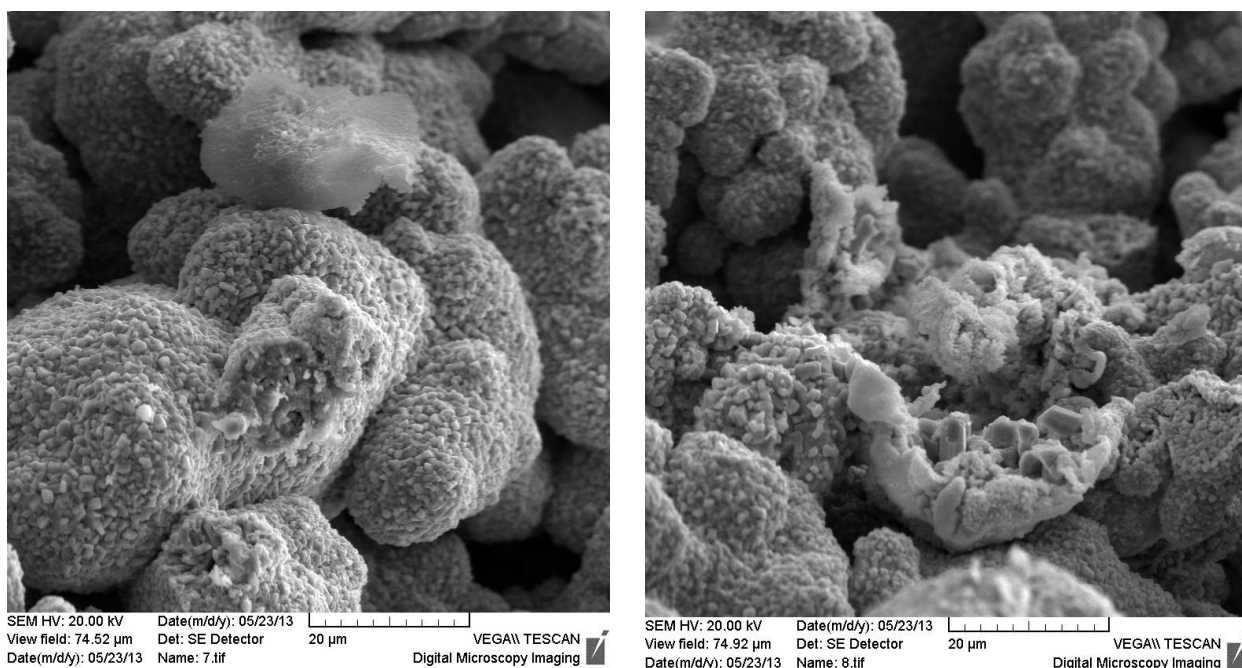


Рис. 1. Морфология поверхности спеков медь-олово-стекл: а – длительность спекания 20 мин., концентрация стекла – 4 мас.%; б - длительность спекания 40 мин., концентрация стекла – 2 мас.%

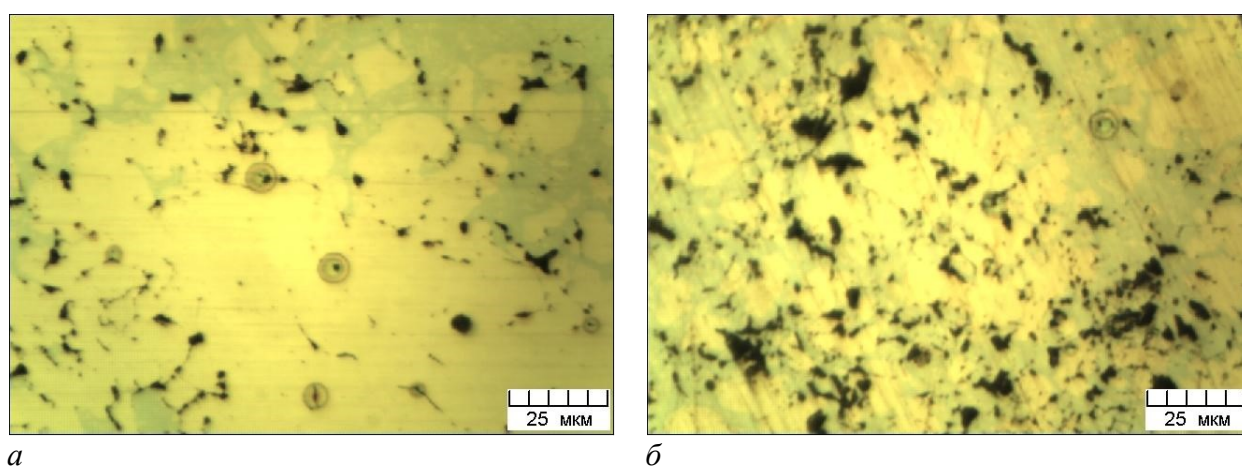


Рис. 2. Микроструктура композиционного материала медь-олово-стекло. Температура спекания 1025 К. а – давление горячего прессования 40 МПа; б – давление горячего прессования 20 МПа

Твердость медно-оловянного сплава, образующегося при спекании и горячем прессовании брикетов, при прочих равных условиях зависит от концентрации стекла (табл. 1).

Таблица 1. Влияние концентрации стекла в медно-оловянном сплаве на его твердость. Давление горячего прессования 40 МПа

Температура спекания, К	Твердость HRB					
	Концентрация стекла, мас.%					
	0	1	2	3	4	6
975	51	51	56	59	67	78
825	54	54	59	62	71	86

Размеры частиц стекла, образующихся в медно-оловянном сплаве, достигают 3 – 10 мкм. Распределение частиц стекла достаточно однородное (рис. 1). В зависимости от режимов холодного и горячего прессования, концентрации прекурсора стекла в шихте, стекло присутствует в медно-оловянном сплаве в форме частиц и пленок (рис. 1, 3).

В композиционных материалах медно-оловянный сплав – стекло – алмаз на частицах алмаза формируются пленки стекла (рис. 4, а).

Структура медно-оловянного сплава неоднородная (рис. 2, а), в ней на фоне  $\alpha$ -твердого раствора олова в меди присутствуют две фазы  $Cu_5Sn_6$  и  $Cu_{39}Sn_{11}$  богатые (69 мас.% и 27 мас.%) оловом (рис. 3).

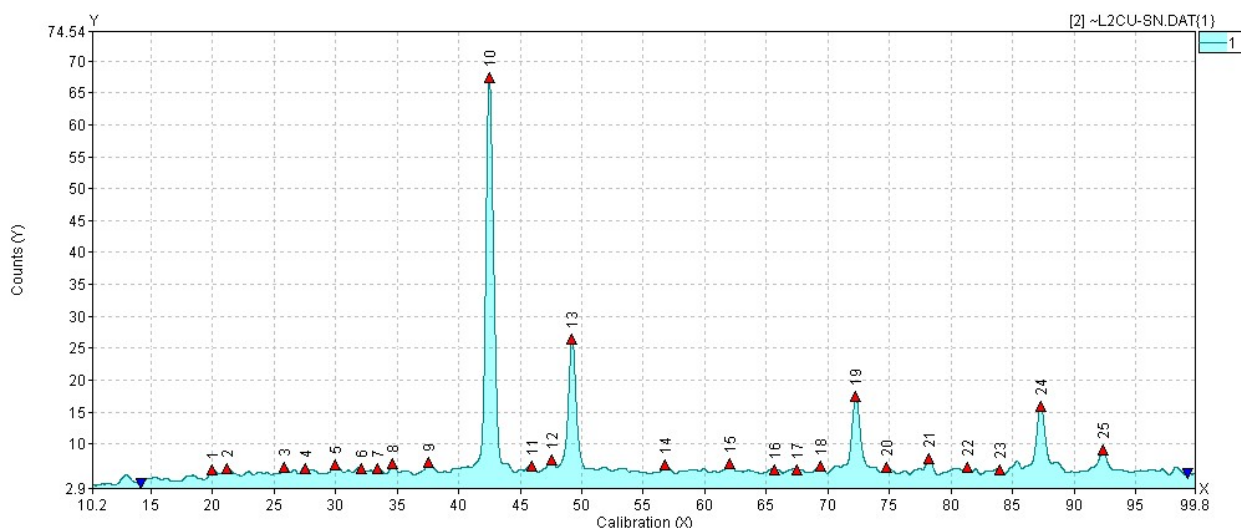
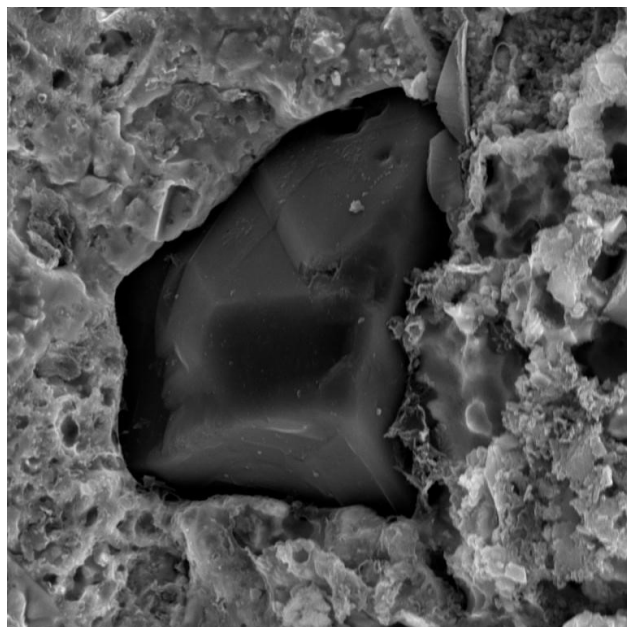
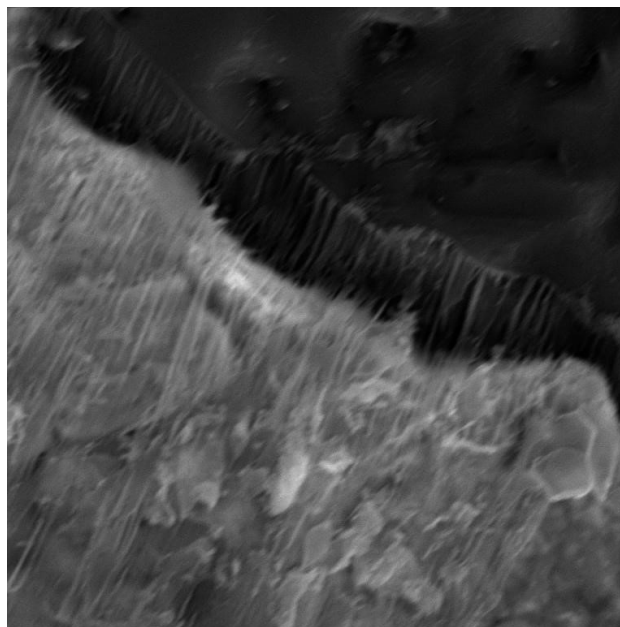


Рис. 3. Рентгенограмма матричного сплава



SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 05/23/13  
View field: 33.05  $\mu$ m Det: SE Detector  
Date(m/d/y): 05/23/13 Name: 8.tif  
VEGA\\ TESCAN  
Digital Microscopy Imaging

а



SEM HV: 20.00 kV Date(m/d/y): 05/23/13  
View field: 25.39  $\mu$ m Det: SE Detector  
Date(m/d/y): 05/23/13 Name: 6.tif  
VEGA\\ TESCAN  
Digital Microscopy Imaging

б

Рис. 4. Микроструктура (а) и морфология поверхности и изломов (б) композиционного материала медно-оловянный сплав – стекло – алмаз. Температура спекания 825 К, давление горячего прессования 40 МПа

Распределение элементов меди, олова в матричном сплаве достаточно равномерное (рис. 5).

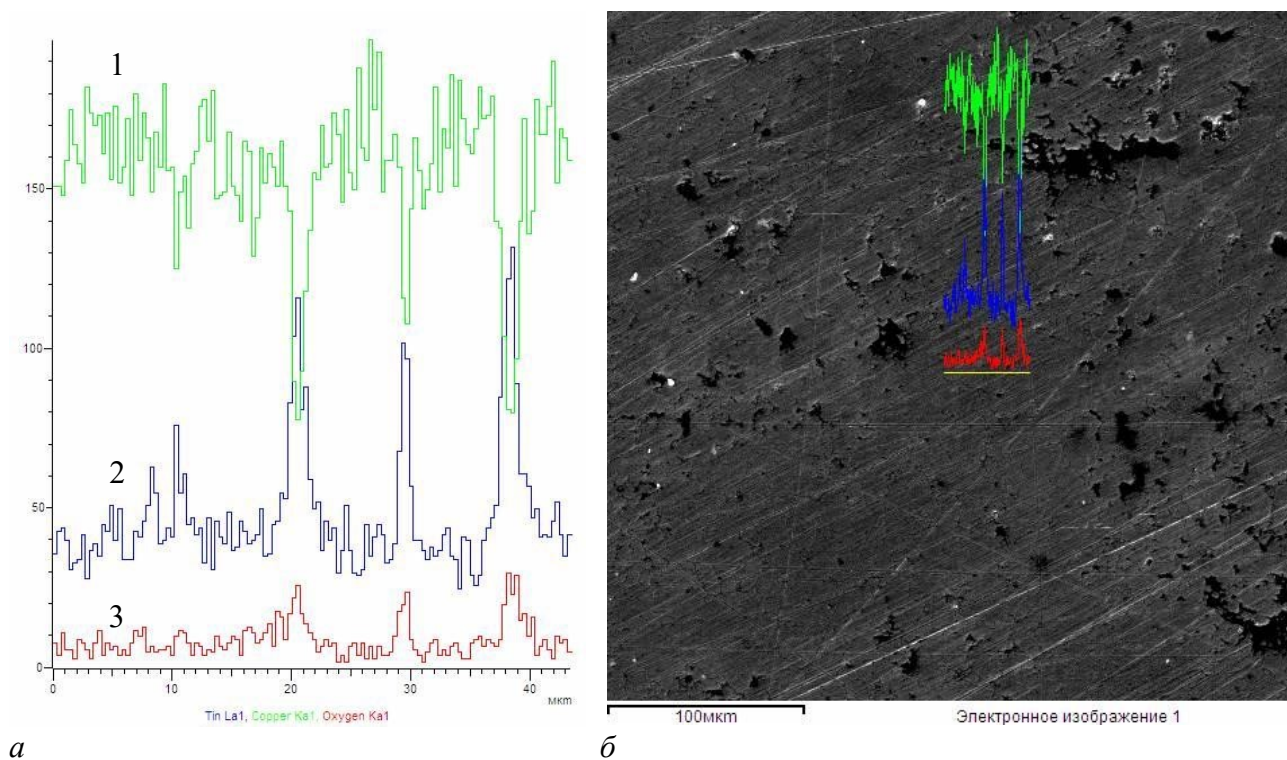


Рис. 5. Распределение элементов (медь – 1, олово – 2, кислород – 3) в матрице композиционного материала (а) и микроструктура матрицы (б)

Морфология поверхности, размеры агломератов, образующихся при спекании брикета из шихты медь – олово – прекурсор стекла показывают, что они образовались в результате растекания олова по поверхности частиц меди (рисунок 1). В температурном интервале 490–675 К растворимость меди в олове (9 мас.%) меньше, чем растворимость олова в твердой меди (15,8 мас.%). При более высоких (675–1075 К) температурах растворимость меди в олове (60 мас.%) превышает растворимость олова в меди 15,8 мас.% [6]. Скорость диффузии и олова в меди на несколько порядков меньше, чем скорость диффузии меди в жидком олове [7; 8]. Поэтому во всей области температур 490–1025 К преимущественно протекает растворение меди в олове и объем жидкой фазы возрастает. Микроструктура медно-оловянного сплава указывает на то, что частицы фаз  $Cu_5Sn_6$  и  $Cu_{39}Sn_{11}$  образовались при кристаллизации расплава. Расплавы содержащие 69–70 мас.% и 27 мас.% олова кристаллизуются при 775 К и 975–985 К [6]. Кристаллизация медно-оловянных расплавов сопровождается ликвацией, обогащением расплава оловом [6]. Существование в компакте при температуре спекания (1025 К) участков расплава с различной концентрацией олова может быть обусловлено блокированием флюсом поверхности частиц меди или обогащением расплава оловом при его кристаллизации. Характер распределения частиц стекла в матричном сплаве показывает, что расплав стекла не препятствовал контактам металлических частиц (рис. 2). Поэтому причиной образования фаз богатых оловом является низкая скорость диффузии олова из расплава в твердую медь при температуре спекания, т.е. малое время выдержки спека при 1025 К.

Морфология поверхности агломератов из медно-оловянного сплава, их форма, показывают, что в интервале температур 480–1025 К на их поверхности существовала жидкая оболочка, предотвращающая окисление расплава (рисунок ). Характер распределения меди, олова в медно-оловянном сплаве также указывает на весьма

однородное распределение меди и олова в медно-оловянном сплаве. На участках, где отмечается снижение концентрации меди и увеличение концентрации олова, одновременно возрастает концентрация кислорода (рис. 5, а). Подобная закономерность изменения концентраций меди, олова, кислорода, свидетельствует о том, что прослойки стекла обогащены оловом (рис. 5, а). Образование стекол, содержащих олово, происходит в температурном интервале 480–550 К при растворении оксида олова в прекурсор. Растворение оксида олова и оксида меди (на это указывает морфология поверхности агломератов) в прекурсор, присутствующем в форме пленок на поверхности частиц, способствует растеканию олова по поверхности частиц меди. Прекурсор играет в этом случае роль флюса. Прекурсор смачивает не только частицы меди и олова, но и алмазные зерна. Микроструктура композиционного материала, морфология поверхности его излома, показывают, что на границе раздела медно-оловянный сплав – алмазное зерно присутствуют пленки стекла (рисунок). Раствор прекурсора стекла и расплав стекла смачивают не только частицы металла, но и алмазные зерна (рисунок). Разрушение композиционного материала происходит не по границе матричный сплав – алмаз, а по границе стекло – алмаз, т.е. по участкам алмазного зерна на которых отсутствует пленка стекла. Стекло выполняет функцию адгезионного покрытия на алмазе и одновременно армирующих частиц, повышающих твердость композиционного материала.

#### **Выводы**

Варьирование физико-механических и, как следствие, эксплуатационных характеристик алмазоабразивного инструмента осуществляется введением наполнителей, легированием матрицы, плакированием алмазных зерен. Введение на стадии приготовления шихты матрицы (связки) в состав композиционного материала прекурсора структурного элемента (наполнителя, адгезионного покрытия) позволяет формировать в алмазосодержащем композиционном материале пространственные сетки структурного элемента (наполнителя) и варьировать эксплуатационные характеристики инструмента.

*Методами оптичної та електронної мікроскопії, рентгенівського аналізу, досліджено процеси формування композиційних матеріалів алмаз - мідно-олов'яний сплав - скло. Показано, що прошарку скла в композиційному матеріалі виконують функцію армуючого компонента і адгезійного покриття алмазних зерен.*

**Ключові слова:** алмазосодержащей композиційні матеріали, спікання, мікроструктура, контактна взаємодія

**Ключевые слова:** алмазосодержащие композиционные материалы, спекание, микроструктура, контактные взаимодействия.

*Methods of optical, electron microscopy and X-ray analysis were used for investigating the processes of formation of diamond-copper-tin alloy-glass composite materials. It is shown that glass interlayers located in a composite material function as a reinforcing component and adhesion coating of diamond grains.*

**Key words:** diamond-containing composite materials, sintering, microstructure, contact interaction.

#### **Литература**

1. Бальшин М. Ю., Кипарисов С. С. Основы порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1978. – 184 с.
2. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. – К.: – Наук. думка, 1968. – 136 с.

3. Галицкий В. Н., Курищук А. В., Муровский В. А. Алмазобразивный инструмент на металлических связках для обработки твердого сплава и стали. – К.: –Наук. думка, 1986. – 144 с.
4. Захарченко И. П. Алмазные инструменты и процессы обработки. – К.: - Техника, 1980. – 215 с.
5. Соколовская Е. М., Гузей Л. С. Физикохимия композиционных материалов. – М.: МГУ, 1978. – 255 с.
6. Вол А. Е. Строение и свойства металлических систем. М.: Физматгиз, 1959. –Т.1. – 755 с.
7. Никитин В. Н. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. – М.: Атомиздат, 1967. – 441 с.
8. Аксельруд Г. А., Можанов А. Д. Растворение твердых веществ. – М.: Химия, 1977. – 272 с.

*Поступила 10.06.13.*

УДК 621.921

**С. А. Кухаренко**, канд. техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ С КОРУНДОМ**

*Методом инфракрасной спектроскопии исследовано растворение корунда в расплавах стекол в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  и  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и обоснованы механизмы процесса растворения.*

**Ключевые слова:** *стекла, стеклообразивные композиты, корунд, растворение, инфракрасные спектры.*

#### **Введение**

Изготовление инструмента из сверхтвердых материалов (СТМ) на стеклокристаллических связках и нанесение стеклопокрытий на порошки алмаза и кубического нитрида бора (сBN) находят все большее применение при обработке изделий из железоуглеродистых сплавов. Использование такого инструмента обуславливается высокой теплостойкостью, прочностью, хрупкостью и невысокой адгезией силикатных связующих к обрабатываемым материалам.

Типичными представителями легкоплавких стекол как возможной основы для разработки стеклообразивных композитов инструментального назначения могут быть стекла в системе  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в смеси со стеклами силикатных систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  [1].

Стекла в силикатных системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  отличаются высокой смачивающей способностью к алмазу и сBN и химически не взаимодействуют с ними в интервале температур 600–900 °С с выделением газообразных веществ на границе раздела фаз. Стекло в системе  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  имеет низкую температуру размягчения и высокую кристаллизационную способность [2].

Одним из способов регулирования свойств абразивосодержащих композитов является введение в их состав наполнителей различного функционального назначения. Введение в композиционный материал на основе смеси свинецсодержащего стекла с силикатными стеклами в качестве наполнителей тугоплавких оксидов позволяет создавать композиты с