

УДК 621.762.5

М. О. Бондаренко, д-р техн. наук, **В. А. Мечник**, канд. техн. наук,
В. М. Ткач, канд. фіз.-мат. наук, **О. В. Панов**

Институт надтвердых материалов ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂ В УМОВАХ ВІЛЬНОГО СПІКАННЯ

The paper investigates the structure and the mechanic features of composite system diamond-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂, sintered in a muffle furnace. The research determines, that a building of metal zone near the diamond has got fundamental differences against building matrix zone far from the diamond. The causes of this phenomenon were explained.

Вступ

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі порошків заліза, міді, нікелю та олова є предметом теоретичних і експериментальних досліджень, що зумовлено перспективами їх використання в різальних, шліфувальних і полірувальних інструментах, а також канатних пилах [1]. Такі матеріали виготовляють методами гарячого пресування, гарячого ізостатичного пресування та вільного спікання. Для поліпшення структури КАМ та підвищення рівня їх механічних властивостей до вихідного складу додають діборид хрому CrB₂ [2].

Композиційні алмазовмісні матеріали є складними об'єктами для дослідження через велику кількість властивостей вихідних елементів, дифузію, взаємо- і гетеродифузію між елементами, неізотермічні умови спікання, складний характер механізму масоперенесення, широкий спектр точкових дефектів, тощо. Зазначені обставини спричиняють відсутність фазових діаграм для таких систем, що не дає змоги уявити фізичний стан у процесі спікання, а це, у свою чергу, ускладнює отримання КАМ з наперед заданими властивостями.

У загальному вигляді КАМ – це багатофазна система, що складається з ізольованих частинок алмазу, твердих розчинів на основі вихідних елементів та сполук на основі подвійних систем Cu-Sn, Ni-Sn. Такі розчини дають можливість, по-перше, змінювати область гомогенності сполук, що розширює межі керованого впливу на їх властивості. По-друге, змінюючи хімічний склад можна створювати матеріали з наперед заданими функціональними характеристиками. Проте при спіканні КАМ в прошарку навколо алмаза утворюється вільний вуглець, що знижує міцність контакту алмаз - матриця і як наслідок зносостійкість інструментів.

Зазначені моменти вагомі як для теоретичної науки, бо перевіряють встановлені підходи, а часом і поглиблюють їх, так і для практики бо визначають нові сфери використання КАМ.

Мета роботи – дослідити структуру і механічні властивості композитів алмаз – 49,98 % Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB₂ (тут і далі % за масою), отриманих вільним спіканням. Особливу увагу звернуто на будову металевої зони навколо алмазу.

Матеріали і методи дослідження

Як об'єкт дослідження було взято зразки КАМ діаметром 10 мм и висотою 11,40 мм отримані вільним спіканням. Для виготовлення зразків використовували порошки заліза ПЖ1М2 (ГОСТ 9849-74), нікелю ПНК-1Л8 (ГОСТ 9722-79), міді ПМС-1(ГОСТ 4960-75), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73), дібориду хрому з вмістом 70,62 % хрому та 29,30 % бору (Донецький завод хімічних реактивів) і алмазу каталітичного синтезу марки АС160Т зернистістю 400/315 (ТУ 2-37-344-85).

Процес отримання зразків КАМ здійснювали послідовно за схемою.

1. Порошки металів і дібориду хрому піддавали механічній обробці в барабанному млині з використанням розмелених куль з високощільної алюмооксидної кераміки в режимі сухого млива. Швидкість обертання млина становила 200 об./хв, що забезпечувало ударно-зсувну дію куль на порошки, співвідношення маси куль і порошоків становило 5:1, тривалість обробки – 10 год.

2. Порошкову суміш готували змішуванням отриманих порошоків у спиртовому середовищі за схемою 49,98 % Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB₂.

3. Алмазовмісну суміш одержали в інший спосіб. До наважки порошкової суміші додавали алмазний порошок з розрахунку 1,54 каратів на 1 см³ шихти (що відповідає відносній концентрації K = 35) і перемішували до потрібної якості без використання розмелених куль. Перед змішуванням цієї суміші алмази змочували гліцерином.

4. Наважки алмазовмісної суміші масою 5,353 г (на один зразок) закладали у спеціально виготовлені з жаростійкого сплаву ХН77ТЮР (ГОСТ 5632-72) циліндричні прес-форми зовнішнім діаметром 75 мм і висотою 40 мм з наскрізним отвором 10 мм, за кімнатної температури при тиску 100 МПа. У результаті отримали брикети висотою 11,18 мм..

5. Отримані в цих прес-формах брикети піддавали вільному спіканню в муфельній печі SNOL 72/100 за температури 800 °С протягом години. Структуру зразків досліджували за допомогою електронного мікроскопа Zeiss 50XVP, оснащеного енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA-450 “Oxford Instruments”. Мікротвердість досліджували за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3 з використанням індентора Віккерса за навантаженням 4,91 Н. Відбитки наносили у м'яких фазах, що не містять зерен алмазу. Розміри відбитків вимірювали при збільшенні у 25 разів. Твердості розраховували за формулою $H_B = 0,4636 \cdot P/x^2$, де P – навантаження, x – діагональ відбитка. Міцність на згин та стискання досліджували за стандартною методикою (похибка – ≤ 5 %).

Результати дослідження та їх обговорення

Висота отриманих зразків становить 11,40 мм, висота холодних брикетів – 11,19 мм. Це зумовлено тим, що в досліджуваній системі при спіканні відбулися фазові перетворення, які супроводжувалися розширенням. З'ясування причин цього розширення і розшифрування фізичного змісту перетворень, що відбулися в системі, ускладнюються через відсутність діаграм стану для таких багатокомпонентних систем. Проте відомо, що в системі Cu-Sn за температури ≥ 500 °С внаслідок дифузії олова в міді утворюються β-, γ-, δ- і ε-фази, які супроводжуються розширенням [4; 5]. В системі Ni-Sn в діапазоні температур 760-925 °С спостерігається термічний ефект і утворення сполук Ni₃Sn та Ni₃Sn₄, а в системі Fe-Ni – сполуки FeNi₃ [5]. Згідно з діаграмами стану система Cu-Ni-Sn складається з α (Cu-Ni) і інтерметаліду (Cu,Ni)₃Sn.

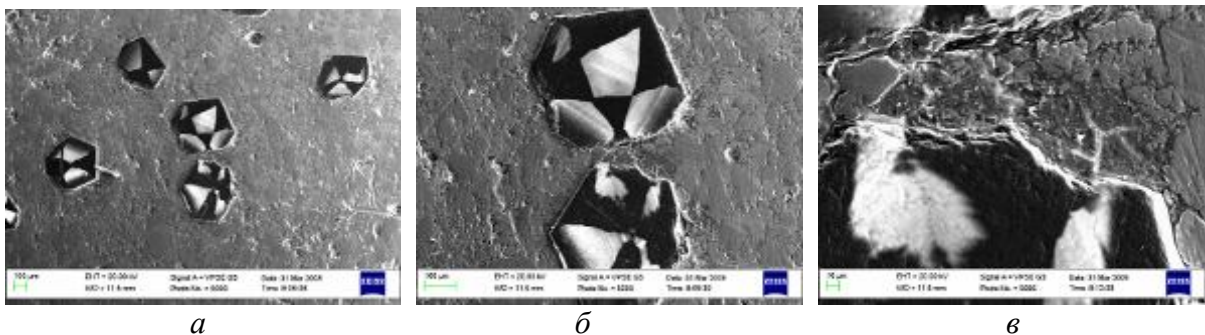


Рис. 1. Катодно-люмінісцентна топограма (VPSE G3) поверхні зразка при збільшенні 100 (а), 250 (б) і 1000 (в), що отриманий вільним спіканням протягом 60 хв., за температури 800 °С

Аналіз наведених даних дає підстави вважати, що структура отриманих зразків гетерофазна і складається з складних твердих розчинів з різним вмістом вихідних елементів, а також фаз у подвійних системах.

VPSE G3-зображення структури попередньо відшліфованого і механічно обробленого зразка показано на рис. 1. Отримані результати свідчать про структурну недосконалість отриманого зразка. Так, на міжфазних межах спостерігаються великі пори та викришуваність (рис. 1, а), на контакті алмаз-матриця – також пустоти (рис. 1, б). Про нещільність контакту алмаз-матриця (рис. 1, в), засвідчують як зазори, так і пори, а також тріщини на ділянці матриці навколо алмазу.

Про поруватість та структурну недосконалість контакту алмаз-матриця свідчать також растрово-мікроскопічні зображення поверхні у вторинних електронах. На рис. 2, а наявні пустоти і щілини на границі контакту алмаз-матриця, і великі пори на міжфазних межах (рис. 2, б і в). Ці ефекти можуть бути пов'язані з певними механізмами: різні парціальні коефіцієнти дифузії заліза, міді та нікелю в рідкій фазі спричиняють неоднакову міграцію елементів до зони контакту алмаз-матриця, слабке ущільнення компонентів у системі, через відсутність зовнішнього тиску.

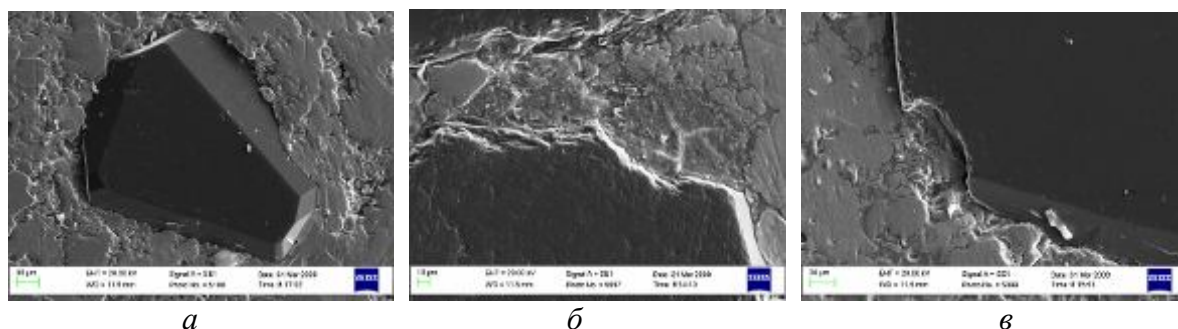


Рис. 2. Растрово-мікроскопічні зображення поверхні зразка у вторинних електронах (SEI – зображення)

Про нерівномірний розподіл елементів на контакті алмаз-матриця і в матриці навколо алмазу свідчать зображення поверхні зразка (Обг – зображення) у характеристичному рентгенівському випромінюванні (рис. 3, а, б).

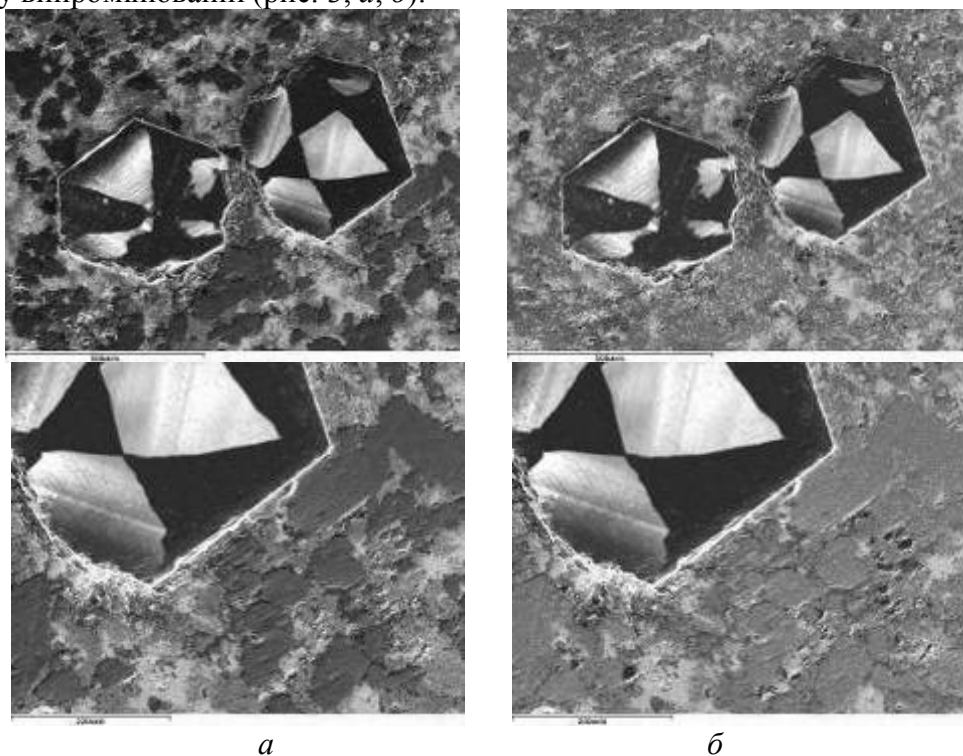


Рис. 3. Обг – зображення поверхні зразка вu характеристичному рентгенівському випромінюванні

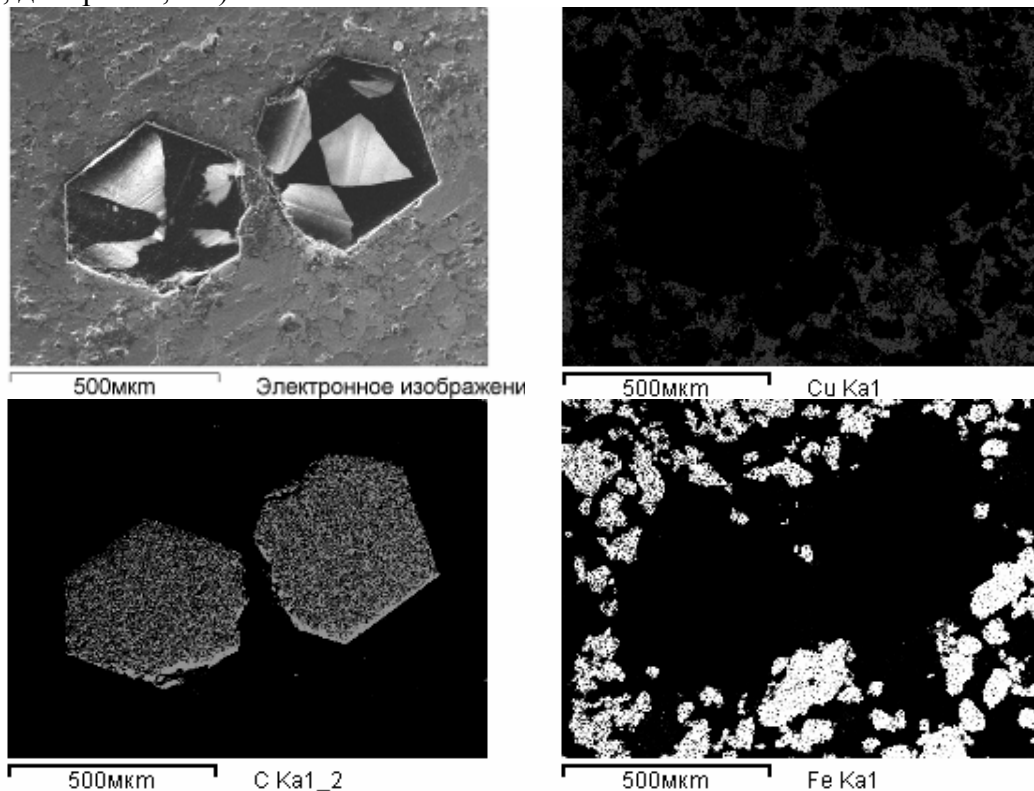
Результати аналізу рис. 3 свідчать про слабку дифузію металів як на міжфазних границях, так і на контакті алмаз-матриця. Отже, за таких умов спікання в системі формується структура з нерівномірним розподілом фаз, що й є причиною структурної недосконалості таких КАМ. Наочніше про це свідчать зображення поверхні зразка у різних структурних складових (рис. 4).

Як бачимо, у металевій зоні матриці навколо алмазу концентрація нікелю, заліза і хрому (CrB_2) нерівномірна. Ці дані дуже важливі для технології отримання КАМ із наперед заданими властивостями, оскільки свідчать, що для отримання КАМ з удосконаленою структурою і високим рівнем фізико-механічних властивостей необхідно змінити метод або (та) технологічні режими спікання.

Мікроструктура фрагментів матриці та ділянки матриці поблизу контакту алмаз-матриця зображена на рис. 5.

Зазначимо, що така структура характерна для багатофазних систем. Відмітною її рисою є будова матриці навколо частинок алмазів. Від цього залежать найважливіші властивості КАМ (алмазоутримання, міцність, зносостійкість та експлуатаційні властивості).

У цьому зв'язку дещо детальніше проаналізуємо структуру ділянок матриці навколо алмазу. Структура матриці поблизу межі контакту алмаз-матриця складається переважно з закристилізованої евтектики $Cu-Ni-Sn$ (спектри 1–5, рис. 5, а). Водночас у структурі композиту далеко від цієї межі утворюється твердий розчин на основі $\alpha-Fe$, що містить незначну кількість нікелю, міді та олова (спектр 7), твердий розчин на основі $\gamma-Cu$ (спектр 8) ізольовані включення дібориду хрому (спектр 6) та складного розчину (Cr, Fe, Ni) (Cu, Sn) чи суміш трьох твердих розчинів $\alpha_{Cr} - \gamma_{Cu} - \gamma_{Ni}$ (спектр 8 на рис. 5, б). При вільному спіканні КАМ так само відбуваються процеси, що ускладнюють ущільнення металевої зони навколо алмаза (рис. 5, в, див. рис. 2, а-в).



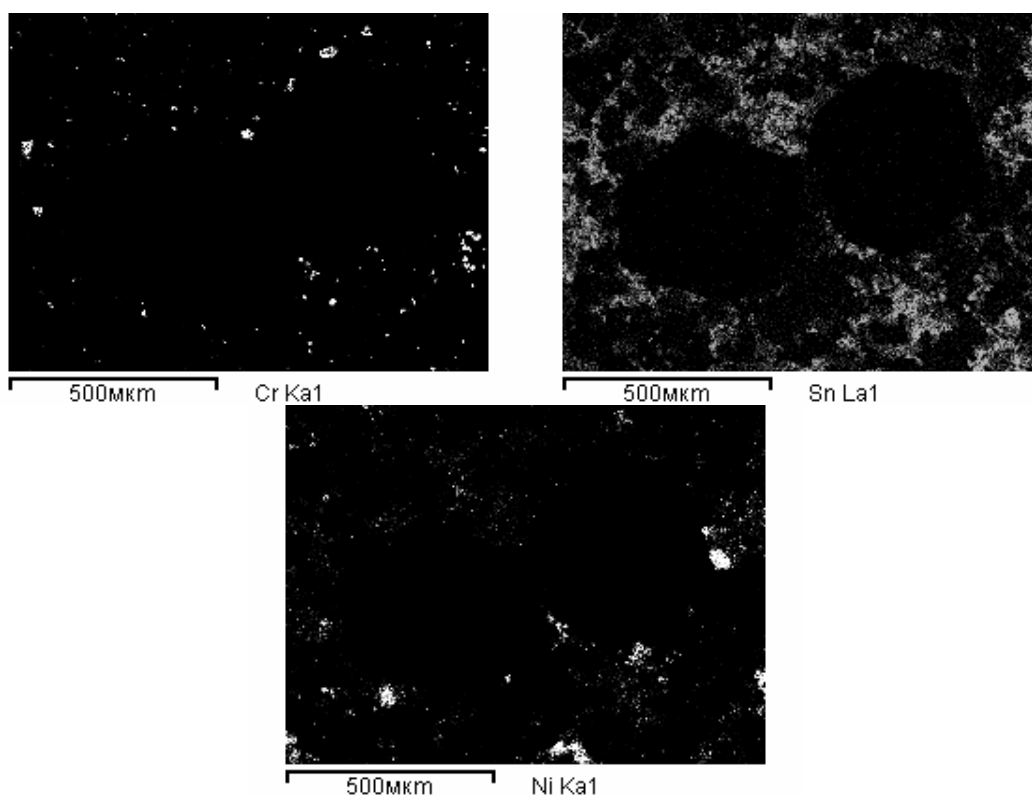


Рис. 4. Обр-зображення поверхні зразка в різних структурних складових

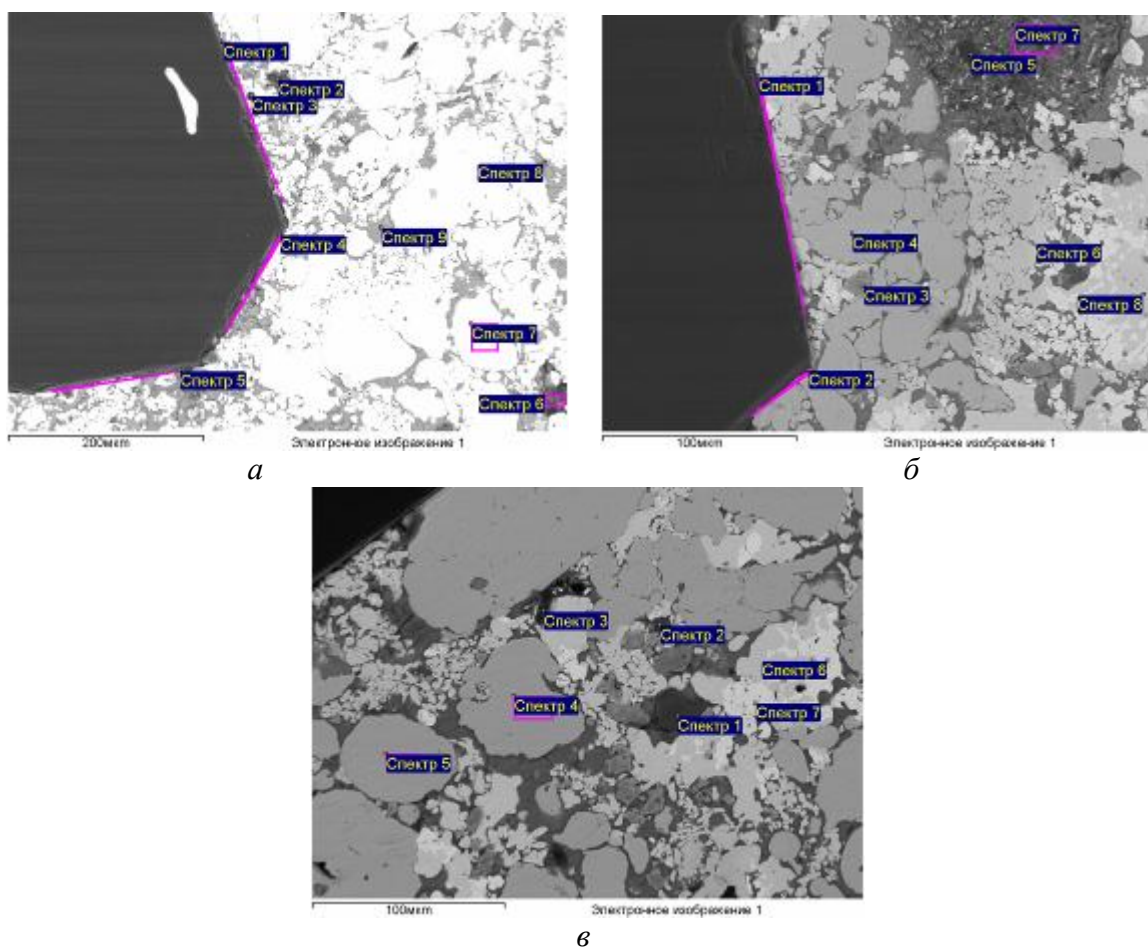


Рис. 5. Зображення ділянок структури матриці композиту навколо частинок алмаза у вторинних електронах. $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ хв}$

Зазначене спричинено значною відмінністю парціальних коефіцієнтів дифузії заліза, нікелю і хрому в рідкій фазі. У цьому зв'язку потрібна для гомогенізації міграція цих елементів порушується і в металевій зоні навколо алмазу формуються ділянки переважно з закристиалізованої евтектики Cu-Sn-Ni. При цьому утворюються напруження, які спричиняють тріщини. Ці процеси в залежності від тривалості повторюються і завершуються утворенням пустот у матриці навколо алмазу та пор на міжфазній межі й і навіть у фазах (рис. 2, а–в). Значення мікротвердості, міцності на стискання та згинання отриманого зразка наведені у таблиці.

Механічні характеристики зразка.

Номер випробування	Значення діагоналі відбитка за позначкою шкали	α , мкм	Мікротвердість при навантаженні 4,91 Н, ГПа	Міцність на стискання σ_c , МПа	Міцність на згинання σ_z , МПа
1	309	63,0	0,57	260	290
2	245	50,0	0,91		
3	187	38,1	1,56		
4	253	51,6	0,85		
5	262	53,4	0,80		
середнє		51,2	0,94		
станд. відхил.		8,9	0,37		

Як засвідчують отримані результати, мікротвердість, міцність на стискання та згинання дещо менші від властивостей КАМ що застосовуються в екстремальних умовах. Зниження рівня експериментально отриманих властивостей пояснюється тим, що дифузійні та суто хімічні процеси в системі відбуваються неінтенсивно. У цьому разі атоми реакційної системи не можуть здолати енергетичний бар'єр для здійснення фазових перетворень, що сприятимуть поліпшенню структури та підвищенню рівня механічних властивостей. Для цього необхідна додаткова енергія, якої можна досягти зміною технологічних режимів спікання чи навіть способу отримання КАМ.

Висновки

1. Досліджено структурні особливості будови металевої зони навколо алмазу, а також у матриці композиту далеко від контакту алмаз–матриця, отриманого вільним спіканням за температури 800 °С протягом години.

2. Виявлено структурні недосконалості металевої зони як на контакті алмаз–матриця, так і на міжфазних межах також проаналізовано причини їх утворення.

3. Показано, що ділянки матриці композиту навколо частинок алмазу складаються з твердих розчинів α -Fe, γ -Cu, (Fe, Ni, Cr) (Cu, Sn) і ізольованих включень дибориду хрому, а структура матриці на контакті алмаз–матриця — переважно із закристиалізованої евтектики Cu-Sn-Ni.

4. Отримані дані свідчать про те, що для поліпшення структури та підвищення рівня механічних властивостей КАМ досліджуваної системи потрібно продовжувати науковий та технологічний пошук у цій галузі.

Література

1. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающего инструмента / под ред. Н. В. Новикова. – К.: Изд-во ИСМ НАН Украины, 2008 – 456 с.

2. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / И. М. Федорченко, И. Н. Францевич, И. Д. Радомысльский и др.; Отв. ред. И. М. Федорченко.– К.: Наук. думка, 1985.– 624 с.
3. Физико–химическое исследование процессов спекания многокомпонентных алмазо-содержащих композиций. 2. Физико–химические особенности формирования структуры и свойств / Н. В. Новиков, Н. А. Бондаренко, О. Г. Кулик и др.// Физическая мезомеханика.– 2004– т.7, №3 – С.79 – 87.
4. Савицкий А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами/ –Новосибирск: Наука, 1991–184 с.
5. Структура двойных сплавов в 2 т./ Хансен М., Андерко К.; под ред. И. Л. Рогельберга.–М.: Цвет. мет., 1962.– Т.2.– 622 с.
6. Фазовое превращение и структура эвтектических сплавов в системах Cu–Sn–Ni и Cu–Sn–Ni–Cr/ В. П. Чепелева, Л. М. Юпко, А. Г. Мгеброва и др. // Порошковая металлургия.– 1990.– №5.– С.24 – 28.

Надійшла 05.05.09

УДК 621.762.5

М. О. Бондаренко, д-р техн. наук, **В. А. Мечник**, **С. В. Ткач**, кандидати техн. наук,
М. В. Супрун, **О. О. Казьмін**

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

ВПЛИВ ТИСКУ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ АЛМАЗ-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂, ОТРИМАНИХ ГАРЯЧИМ ПРЕСУВАННЯМ

The paper investigates the structure and the mechanic features of composite system diamond-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂, was sintered in a muffle furnace. The research determine, that a building of metal zone near the diamond has got a fundamental differences against building matrix zone far from the diamond. The causes of this phenomenon was explained.

Вступ

Відомо [1], що структура і властивості композиційних матеріалів (КАМ) на основі металевих матриць визначаються фізико-механічними характеристиками як алмазів, так і вихідних порошків шихти, а також технологічними режимами, за яких відбувається спікання. Для розробки технології одержання КАМ із наперед заданими властивостями необхідно знати закономірності структуроутворення в КАМ певних систем. Для виготовлення алмазних відрізних кругів, канатних пил, а також шліфувальних та полірувальних інструментів широко застосовуються КАМ на основі порошків заліза, нікелю, міді, та олова. Для активізації процесу спікання і підвищення рівня механічних властивостей до складу КАМ вводять діборид хрому (CrB₂) чи інші сполуки перехідних металів [2].

Сучасний стан теоретичних та експериментальних досліджень у цій галузі можна охарактеризувати як етап інтенсивного аналізу факторів, поліпшення структури та підвищення рівня механічних властивостей композиту, вивчення їх зносостійкості та взаємозв'язку структури і властивостей [2]. Результати досліджень КАМ свідчать про можливість формування в них вираженої ієрархії структурних неоднорідностей [3]. Водночас недослі-