

Литература

1. Кизиков Э. Д., Верник Е. Б. Алмазно-металлические композиции. – К.: Техника, 1988. – 133 с.
2. Галицкий В. Н. Алмазно-абразивный инструмент на металлических связках для обработки твердого сплава и стали. – К.: Наук. думка, 1986. – 250 с.
3. Методика и устройство для измерения теплопроводности композиционных алмазосодержащих материалов на металлической связке / С. А. Иванов, А. Л. Ветров, А. Л. Майстренко, В. И. Куш // Сверхтвердые материалы. – 2003. – № 2. – С 44–49.
4. Лисовский А. Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. – Киев: Наук. думка, 1984. – 255 с.
5. Лецко А. И. Получение порошка на основе алюминидов железа методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для нанесения газотермических покрытий, стойких к износу и воздействию высокотемпературной коррозии: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06; Утв. 27.05. 08 – Минск: Изл-во ГНУ ИПМ, 2008. – 23 с.
6. Тер-Азарян Г. И., Апоян Г. С. Новые методы формирования инструмента из металлоалмазных композиций и их эффективность – Ереван, 1991. – 148 с.

Поступила 06.07.10

УДК 621.921. 34-4.19.004.12:536.4

Т. М. Дудá¹, канд. техн. наук; А. А. Шульженко¹, член.-кор. НАН Украины;
В. Г. Гаргин¹, канд. техн. наук; В. Н. Ткач¹, канд. физ.-мат. наук; В. В. Шатохин¹,
Н. Н. Белявина², канд. физ.-мат. наук

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев

СПЕКАНИЕ АЛМАЗНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В СИСТЕМЕ C_{АЛМ.} –Si –Pd

The influence of rare-earth element activation agent (palladium) on structure deformation and polycrystal composite, syntered in system C-Si is established. The influence of syntered palladium oxide on phase structure and composite's properties is showed.

Введение

Успешное развитие техники и ведущих отраслей промышленности неразрывно связано с применением композиционных материалов на основе металло-алмазных гетерогенных структур инструментального назначения. Поликристаллические сверхтвердые материалы (ПСТМ), полученные методом жидкофазного спекания на основе алмазных порошков различной дисперсности, относятся к такой группе композитов и характеризуются высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Изыскание технологических возможностей получения ПСТМ с новыми свойствами является актуальной задачей экспериментальных научных разработок. В реализации таких свойств поликристаллических композиционных материалов, как химическая инертность к обрабатываемому материалу, термостойкость, коррозионная стойкость, теплопроводность, трещиностойкость ведущую роль играют добавки активирующих веществ.

Известно, что для повышения коррозионной стойкости и теплопроводности используют добавки редкоземельных элементов, таких как палладий и рутений [1].

При спекании композитов в системе $C_{алм.}-Si$ в межзеренном пространстве остается избыток свободного кремния, который служит источником высоких внутренних напряжений вследствие аномальной зависимости объема от температуры. В результате трещиностойкость и прочность поликристаллического композита снижаются. В целях снижения такого явления в исходную шихту вводят активирующие добавки, которые образующие соединения с кремнием. Такой добавкой является палладий, который в системе $C_{алм.}-Si-Pd$ при температуре спекания образует с кремнием силициды различной стехиометрии [2]. Палладий также обладает высокой адсорбционной способностью относительно различных газов: H_2 , O_2 , CO и др [3].

В связи с изложенным логично предположить, что кроме частичного связывания кремния, палладий будет адсорбировать газы, которыми наполнены поры исходного материала.

Цель настоящей поисковой работы – определить влияние палладия на структурообразование композита в системе $C_{алм.}-Si$ и его свойства.

Методика исследований

Образцы ПСТМ спекали в тиглях, диаметром 18 мм, высотой 2,2 мм с цилиндрическими гнездами диаметром 2,2 мм, спрессованными из чешуйчатого графита. В цилиндрические гнезда помещали исходный алмазный порошок АМ 40/28 и алмазный порошок, металлизированный палладием.

Для формирования пропитывающего слоя готовили шихту, которая содержала 50 мас.% порошка кремния с размером зерен 100 мкм, 30 мас.% чешуйчатого графита и 20 мас.% алмазного нанопорошка с размером частиц 0,002-0,01 мкм. Шихту смешивали в шаровой мельнице в течение 30 мин. Из полученной шихты прессовали диски диаметром 18 мм и высотой 1 мм. Дисками закрывали гнезда тиглей, в которых находилась алмазоносная шихта.

Образцы композитов изготавливали в аппаратах типа тороид под высоким давлением до 8 ГПа. При температуре 900 °С и продолжительности выдержки 50 с. Затем температуру повышали до 1400 °С (температура плавления кремния) и выдерживали 90 с. Спеченные образцы ПСТМ имели диаметр 1,95 мм, высоту 1,75 мм.

Фазовый анализ композитов проводили рентгеноструктурным методом. Дифрактограммы получали на дифрактометре ДРОН-3 (медное фильтрованное излучение) в дискретном режиме: шаг сканирования - 0,05°, продолжительностью экспозиции в каждой точке - 4 с, интервал углов - 24 – 140°.

Распределение элементов в спеченных образцах изучали методом растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с программно-цифровой обработкой изображения на микроскопе ZEISS ULTRA SS (разрешение – 1 нм), модернизированным микроскопом BS340 [4].

Разрушающую нагрузку при одноосном статическом сжатии определяли на разрывной машине WPM 1000 с усилием до 10 кН согласно ДСТУ 3292-95.

Металлизацию алмазных порошков палладием проводили химическим методом из раствора следующего состава:

- палладий двухлористый - 2 г/л
- аммиак (25% -ный раствор) - 160 мл/л
- кислота соляная - 4 мл/л
- гипофосфит натрия - 10 г/л.

При температуре рабочего раствора 50 - 70 °С из 1000 мл восстанавливается 1,2 г металлического палладия.

Результаты и их обсуждение

При изготовлении композитов в системе $C_{алм.}-Si$ вследствие пропитывания алмазного каркаса жидким кремнием формируется поликристаллическая структура, который под действием диффузионного проникновения и капиллярных сил заполняет межзеренное пространство.

В результате физико химического взаимодействия протекают сложные процессы, связанные с адгезией, смачиванием, растворением, адсорбцией, образованием новых соединений и структурной перестройкой поликристаллических образцов. Процесс сопровождается граничной

графитизацией алмазов. Жидкий кремний, соединяясь с графитом, по перитектической реакции [5] образует прочный материал – карбид кремния, встроенный в структуру композита.

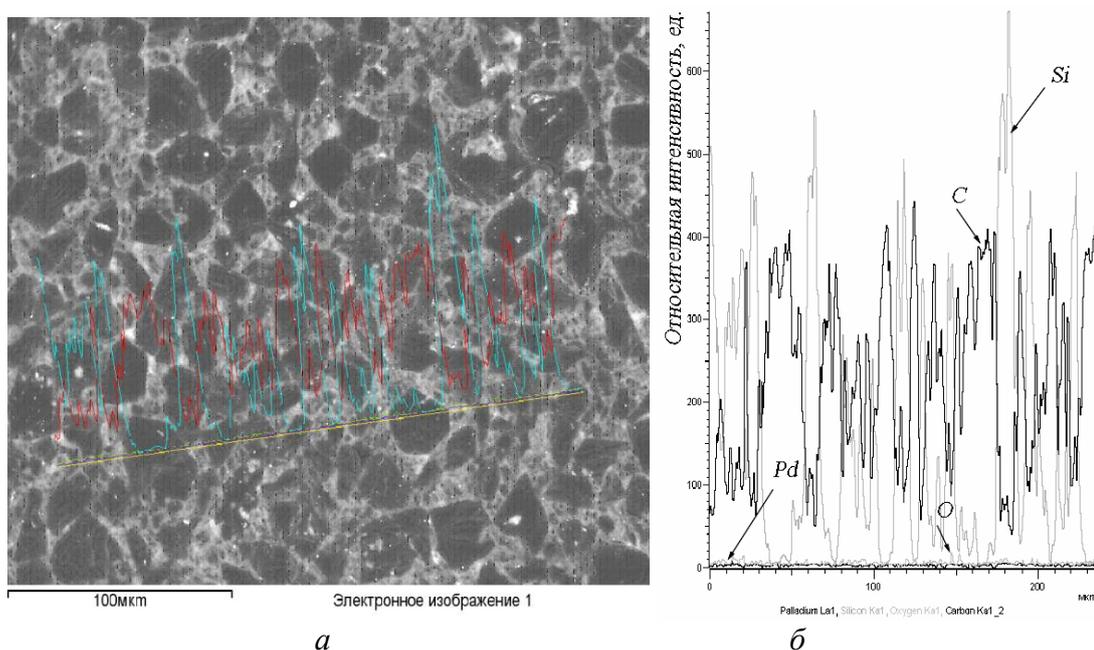


Рис. 1. Растрово-микроскопическое изображение структуры композита с указанием точек рентгеноспектрального микроанализа (а) и кривые распределения элементов (б)

Структура композита показана на рис. 1 а, кривые распределения элементов – на рис. 1 б. Результаты анализа показали, что независимо от разницы в степени металлизации алмазов палладием, его среднее содержание в композитах практически одинаковое (0,06 и 0,04 %). В то же время в образцах с алмазами, металлизированными палладием 1 мас.%, содержание кремния значительно выше, чем в образцах, спеченных с применением алмазов, покрытых палладием 0,3 мас.%.

Кривые распределения элементов (рис. 1, б) показывают, что углерод алмаза, палладий и кислород распределены наиболее равномерно. Кремний имеет зоны высокой насыщенности и зоны, достаточно сильно обедненные.

Из анализа карты распределения элементов палладия и кислорода следует, что они при небольшом содержании имеют равномерное и своеобразное однотипное распределение (рис. 2 б, г).

Для того, чтобы выявить причины этого явления, дополнительно проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа композита, содержащего алмазы, металлизированные палладием 1 мас.%.

Соединение (элемент)	Фазовый состав композита, %, по линиям		
	а	б	с
C _{алм}	3,5670	3,5670	3,5670
Si	5,4252	5,4252	5,4252
Si	5,3702	5,3702	5,3702
Beta-SiC	4,3770	4,3770	4,3770
PdO	5,6517	5,6517	5,6517

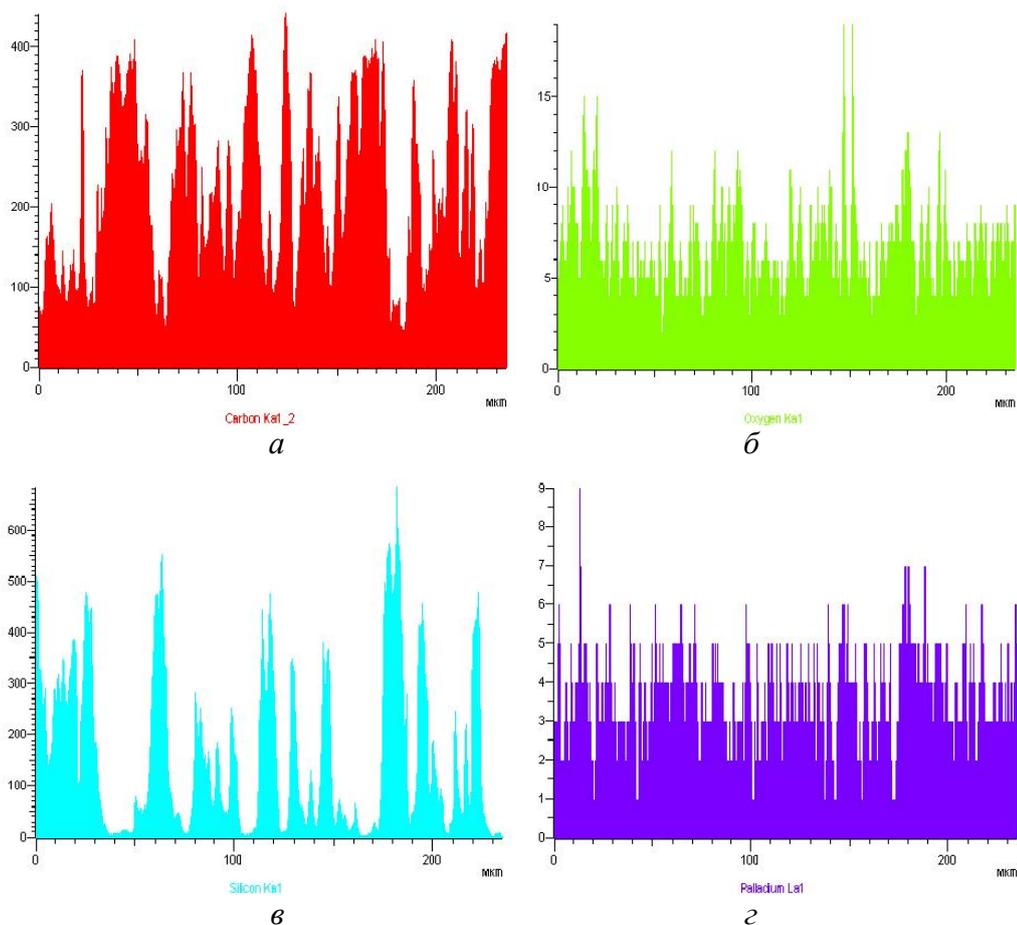


Рис. 2. Карта распределения элементов композита

Палладий, равномерно расположенный на поверхности алмазов и в объеме композита, обладая высокой адсорбционной способностью к газам, образовал соединение PdO. Так как его содержание довольно высокое, логично предположить, что энергия образования окиси палладия значительно ниже энергетических затрат, необходимых для образования силицидов палладия.

Изоструктурные фазы силицидов PdSi (20,84 вес.% Si) и Pd₂Si (11,63 вес.% Si) при температуре 1000 и 1400 °С соответственно, не образуются [5]. Можно предположить, что неидентифицированная рентгенофазовым анализом фаза, содержащая 5,3702 % кремния, относится к силициду палладия определенной стехиометрии. В результате фазового анализа также установлено, что в структуре сформированного композита фиксируется низкое содержание карбида кремния (4,3770 %) и достаточно высокое содержание свободного кремния (5,4252 %).

Таким образом, образованный на алмазной поверхности оксид палладия создал плотный барьер для равномерной диффузии кремния к поверхности алмазов и синтеза карбида кремния. Низкое содержание карбида кремния, который помимо прочности при высокой температуре, тугоплавкости, и теплопроводности имеет низкий коэффициент линейного расширения и обеспечивает высокую химическую стабильность, и высокое содержание свободного кремния могут способствовать резкому разупрочнению поликристаллического композиционного материала.

Результаты сравнительных испытаний образцов ПСТМ на прочность показали, что поликристаллы, спеченные с применением металлизированных палладием алмазов, имеют прочность в 2 - 3 раза ниже, чем исходные (табл. 2).

Таблица 2. Прочность при одноосном статическом сжатии образцов ПСТМ, полученных в различных системах

Прочность	Разрушающая нагрузка, кН в системе		
	$S_{алм - Si}$	$S_{алм - Si - 0,3\% Pd}$	$S_{алм - Si - 1\% Pd}$
Среднее значение	6,0	1,9	2,5
Доверительный интервал при $\alpha = 0,95$	1,0	0,3	0,6

Выводы

1. Металлизация алмазных микропорошков палладием при получении ПСТМ способствует образованию на их поверхности оксида палладия.
2. Оксид палладия образует плотный барьер для равномерной пропитки композита кремнием, реакции кремния с углеродом алмаза и образования карбида кремния.
3. Палладий является активным адсорбентом кислорода и вводить его в систему следует не в виде покрытия алмазов, а в качестве соединения или сплава с кремнием.

Литература

1. Каранам ВНАNUMURTHY, Шмидт–Фетзер Р. Экспериментальне дослідження потрійної фази
2. Pd–Si–C, рівноваги та Pd | SiC реакції // Коден ZEMTAE. – 1996. – т.86, №4. – С. 244–253.
3. Хансен М., Андерко К.. Структуры двойных сплавов. – М.: Изд-во лит. по черн. и цвет. мет., 1962. – 608 с.
4. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. – М.: Мир, 1975. – т. 2. – С. 871.
5. Ткач С. В. Особливості використання растрової електронної мікроскопії при дослідженні композитних надтвердих матеріалів та багатошарових плівкових покриттів // Сверхтвердые материалы. – 2005. - №2. – С. 45–51.
6. Эллиот Р.П.. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1970. – 456 с.

Поступила 07.06.10

УДК 621.921.27:621.762.2

В. М. Волкогон, д-р техн. наук; **С. К. Аврамчук**, **Д. А. Котляр**, **Н. Н. Кузьменко**,
Л. Д. Кулак, кандидаты технических наук, **О.В. Дацкевич**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАСПЫЛЕННЫХ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА WC + W₂C

The results of researches of process of reception of powders sintered of an alloy tungsten carbide WC + W₂C, formation of their structure and properties are given.

Введение

Порошки сплава карбидов вольфрама WC + W₂C (релита) широко применяют в качестве компонента износостойкого наплавочного материала для деталей, работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания с наличием умеренных ударных нагрузок, таких как шарошечные буровые долота, замки бурильных труб, зубки ковшей экскаваторов, детали дробильных аппаратов, конусы засыпных аппаратов доменных печей. Сплав обладает уникальным комплексом физических свойств – высокой прочностью, пластичностью, твердостью и высоким модулем нормальной упругости. В соответствии с ТУУ 24.6-33876998-