

Література

1. Пат. на корисну модель № 63614 Україна МПК С 01 В 31/06. Спосіб виготовлення інструментального композиційного надтвердого матеріалу // В. Г. Полторацький, Г. П. Богатирьова, Г. С. Грищенко та ін. – Опубл. 10.10.11; Бюл. № 2.
2. Изучение термостойкости и абразивных свойств шлифпорошков из композиционных материалов, полученных при низких давлениях, на основе cBN и синтетических алмазов с углеродной связкой / В. Г. Полторацкий, А. А. Бочечка, А. Н. Панова и др. // Породо-разрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 295–300.
3. Конструкционные материалы на основе графита: Сб. тр. – М.: Металлургия, 1967. – № 3. – С. 96–103.
4. Электрохимические свойства композиционных алмазно-углеродных материалов / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, М. А. Маринич и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2004. – Вып. 7. – С. 203–208.

Поступила 28.05.2014.

УДК 620.22 : 669.018.25

А. Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко, В. А. Мечник, доктора технических наук;
С. А. Давиденко, инженер¹; **О.Э. Багиров**, канд. техн. наук²

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

²SOCAR-AQSLLC, г. Баку, Азербайджан

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КОМПОЗИЦИЕЙ АЛМАЗ –Fe–Ni–Cu–Sn

Изучено взаимодействие силицидов $CoSi_2$, $NiSi_2$, $CrSi_2$ с композицией алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn. Показано, что в композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn, формируются следующие стабильные фазы: $CoSi$, $NiSi$, $FeSi$, SiC , $CrSi$, Cr_3C_2 , Cr_7C_3 . Для легирования композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn рекомендуется использовать силициды $CoSi_2$, $NiSi_2$, $CrSi_2$.

Ключевые слова: композиция алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn, силициды $CoSi_2$, $NiSi_2$, $CrSi_2$.

Введение

Композиционный алмазосодержащий материал алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn

(далее КАМ), состоит из кристаллов алмаза размером 315–400 мкм, находящихся в металлической матрице Fe–Ni–Cu–Sn. Это материал широко применяют в инструменте для обработки природного камня и строительных материалов. Работоспособность инструмента определяется стойкостью к износу алмазных кристаллов и металлической матрицы [1; 2]. Металлическая матрица должна прочно удерживать кристаллы алмаза, непосредственно взаимодействующие с обрабатываемым материалом. В инструменте важно обеспечить определенное соотношение износостойкости кристаллов алмаза и матрицы, чтобы в процессе износа матрицы открывались и вступали в работу новые кристаллы алмаза.

Композиционные материалы алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn в промышленных условиях изготавливают спеканием в свободном состоянии в течение 60–90 мин с последующим

горячим прессованием, а также непосредственно горячим прессованием с увеличением температуры от 298 до 1150 К и давления до 40 МПа в течение 12–15 мин [3]. В период горячего прессования при температуре 505 К олово плавится, обеспечивая хорошее скольжение и усадку твердых частиц. В дальнейшем жидкое олово образует станиды железа, никеля и меди. При температуре 1000–1150 К уплотнение КАМ завершается по механизму твердофазного спекания.

В период спекания на поверхности кристалла алмаза образуется графитовый слой, вследствие чего ухудшается удержание кристаллов алмаза матрицей. Для улучшения удержания алмазных частиц в КАМ вводят химические элементы с высоким сродством к углероду [3; 4]. Образуя карбиды, эти элементы уничтожают графитовый слой на поверхности кристаллов алмаза, в результате чего усиливается их удержание матрицей. По нашему мнению для дальнейшего повышения работоспособности КАМ необходимо обеспечить высокую адгезию кристаллов алмаза и матрицы при одновременном дисперсионном упрочнении Fe–Ni–Cu–Sn матрицы. Это достигается путем введения в композицию алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn соединений, неустойчивых в КАМ, которые при взаимодействии с компонентами композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn образуют устойчивые карбидные и другие дисперсные фазы в объеме матрицы. В результате предварительных исследований было установлено, что такими соединениями для композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn являются силициды переходных металлов.

Цель настоящей работы – с помощью термодинамического метода, обосновать эффективность применения силицидов переходных металлов в композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn для решения сформулированной выше проблемы.

Методика исследования

Термодинамическое исследование осуществляли по методике, изложенной в [5]. Переходные металлы разделили на две группы. К первой группе отнесли металлы, которые в стандартных условиях не образуют карбидов, например Cu, Co, In, Re, Ru, ко второй – металлы, образующие карбиды, например Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo. Исследовали силициды металлов обеих групп, для которых наиболее надежны термодинамические характеристики CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 [6–11].

При взаимодействии силицидов CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 с композицией алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn возможно образование новых карбидных и силицидных фаз. Возможность образования новых фаз оценивали по изменению свободной энергии Гиббса (ΔG). Значение ΔG реакций определяют с помощью приближенного энтропийного метода и точных методов М. И. Темкина – Л. А. Шварцмана и Л. П. Владимира [5]. В отличие от энтропийного метода М. И. Темкина – Л. А. Шварцмана, а также Л. П. Владимира учитывают влияние теплоемкости соединений на изменение свободной энергии Гиббса. Точные методы целесообразно применять для реакций, в результате которых появляются или исчезают газообразные и/или жидкие фазы.

В настоящей работе использовали энтропийный метод. Этот выбор обусловливался тем, что рассматривали только твердофазные реакции при температуре 1000 К. Результаты сопоставительного анализа примененного и точных методов показали, что расхождения значений изменения свободной энергии Гиббса не превышают 5%, т.е. находятся в пределах погрешностей экспериментальных значений стандартной энталпии (ΔH_{298}°) и энтропии (S_{298}°) для силицидов переходных металлов. Кроме того, для некоторых силицидов переходных металлов зависимости изменения теплоемкости от температуры отсутствуют.

Изменение свободной энергии Гиббса рассчитывали по формуле

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ,$$

где T – температура, К.

Термодинамические исследования осуществляли для систем C–Fe–Ni–Cu–Sn+NiSi₂, C–Fe–Ni–Cu–Sn+CoSi₂, C–Fe–Ni–Cu–Sn+CrSi₂. Оценивали взаимодействие вводимых силицидов металлов с углеродом графитового слоя, железом и никелем. В результате предварительных расчетов установили, что медь и олово не взаимодействуют с силицидами CoSi₂, NiSi₂, CrSi₂. Изменение свободной энергии Гиббса рассчитывали для реакций, протекающих при температуре 1000 К. При этой температуре все взаимодействующие фазы находятся в твердом состоянии.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования, приведенные в табл. 1, показали, что в системе C–Fe–Ni–Cu–Sn дисилицид кобальта CoSi₂ является неустойчивым соединением. При взаимодействии CoSi₂ с углеродом, железом и никелем образуются стабильные фазы SiC, CoSi, NiSi, FeSi. Образование SiC свидетельствует о том, что в зоне контакта CoSi₂ и графита последний связывается в карбид кремния, что способствует уничтожению прослойки графита в этой зоне. В местах контакта CoSi₂ с железом и никелем образуются новые фазы CoSi, FeSi и NiSi. Если в матрицу Fe–Ni–Cu–Sn вводить CoSi₂ в виде ультрадисперсных частиц, образовавшиеся новые фазы будут способствовать дисперсному упрочнению матрицы.

Таблица 1. Изменение свободной энергии Гиббса при взаимодействии CoSi₂ с композицией алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn

Реакция	ΔG , кДж/моль, при 1000 К	Реакция с позиции термодинамики
C + CoSi ₂ = CoSi + SiC	-43,9	Разрешена
C + CoSi = Co + SiC	55,6	Запрещена
Ni + CoSi ₂ = NiSi + CoSi	-89,7	Разрешена
Ni + CoSi ₂ = NiSi ₂ + Co	53,8	Запрещена
Ni + CoSi = NiSi + Co	13,4	Запрещена
Fe + 2CoSi ₂ = FeSi ₂ + 2CoSi	-76,9	Разрешена
Fe + CoSi ₂ = FeSi ₂ + Co	31,3	Запрещена
Fe + CoSi ₂ = FeSi + CoSi	-86,2	Разрешена
3Fe + CoSi ₂ = Fe ₃ Si + CoSi	-76,6	Разрешена
Fe + 2CoSi = FeSi ₂ + 2Co	128,2	Запрещена
Fe + CoSi = FeSi + Co	15,0	Запрещена
3Fe + CoSi = Fe ₃ Si + Co	12,6	Запрещена
4C + 3FeSi = Fe ₃ C + 3SiC	151,0	Запрещена
Fe + FeSi ₂ = 2FeSi	-97,9	Разрешена
FeSi + Ni = NiSi + Fe	~0	Маловероятна

В системе C–Fe–Ni–Cu–Sn + NiSi₂ дисилицид никеля NiSi₂ является неустойчивой фазой. В результате его взаимодействия с графитом образуются стабильные фазы NiSi и SiC, при взаимодействии с железом – фазы FeSi и Fe₃Si (табл. 2). Новые образовавшиеся фазы влияют на структуру композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn так же, как описанные ранее фазы, образованные при взаимодействии CoSi₂ с компонентами композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn. В системе C–Fe–Ni–Cu–Sn + CrSi₂ дисилицид хрома CrSi₂ является неустойчивой фазой. При его взаимодействии с графитом, железом и никелем образуются стабильные фазы SiC,

Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , CrSi , FeSi , Fe_3Si , NiSi (табл. 3). Введение в композицию алмаз– Fe–Ni–Cu–Sn дисилицида хрома позволяет активнее воздействовать на графитовый слой, образующийся на поверхности кристаллов алмаза. Силициды CrSi , FeSi , Fe_3Si , NiSi являются дисперсно упрочняющими фазами относительно матрицы композиции.

Таблица 2. Изменение свободной энергии Гиббса при взаимодействии NiSi_2 с композицией алмаз– Fe–Ni–Cu–Sn

Реакция	ΔG , кДж/моль, при 1000 К	Реакция с позиции термодинамики
$\text{C} + \text{NiSi}_2 = \text{NiSi} + \text{SiC}$	−44,2	Разрешена
$\text{C} + \text{NiSi} = \text{Ni} + \text{SiC}$	40,1	Запрещена
$\text{Ni} + \text{NiSi}_2 = 2\text{NiSi}$	−83,7	Разрешена
$\text{Fe} + \text{NiSi}_2 = \text{FeSi}_2 + \text{Ni}$	~0	Маловероятна
$3\text{Fe} + \text{NiSi}_2 = \text{Fe}_3\text{Si} + \text{NiSi}$	−92,0	Разрешена
$\text{Fe} + \text{NiSi}_2 = \text{FeSi} + \text{NiSi}$	−86,8	Разрешена
$\text{Fe} + \text{NiSi} = \text{FeSi} + \text{Ni}$	~0	Маловероятна
$3\text{Fe} + \text{NiSi} = \text{Fe}_3\text{Si} + \text{Ni}$	−5,2	Маловероятна

Таблица 3. Изменение свободной энергии Гиббса при взаимодействии CrSi_2 с композицией алмаз– Fe–Ni–Cu–Sn

Реакция	ΔG , кДж/моль, при 1000 К	Реакция с позиции термодинамики
$\text{C} + \text{CrSi}_2 = \text{CrSi} + \text{SiC}$	−30,6	Разрешена
$8\text{C} + 3\text{CrSi}_2 = \text{Cr}_3\text{C}_2 + 6\text{SiC}$	−79,9	Разрешена
$5\text{C} + 3\text{CrSi} = \text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{SiC}$	−4,9	Маловероятна
$17\text{C} + 7\text{CrSi}_2 = \text{Cr}_7\text{C}_3 + 14\text{SiC}$	−155,1	Разрешена
$10\text{C} + 7\text{CrSi} = \text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{SiC}$	−12,6	Разрешена
$\text{Fe} + \text{CrSi}_2 = \text{FeSi}_2 + \text{Cr}$	16,7	Запрещена
$\text{Fe} + \text{CrSi}_2 = \text{FeSi} + \text{CrSi}$	−63,6	Разрешена
$3\text{Fe} + \text{CrSi}_2 = \text{Fe}_3\text{Si} + \text{CrSi}$	−66,1	Разрешена
$\text{Fe} + 2\text{CrSi} = \text{FeSi}_2 + 2\text{Cr}$	47,9	Запрещена
$\text{Fe} + \text{CrSi} = \text{FeSi} + \text{Cr}$	−5,2	Маловероятна
$3\text{Fe} + \text{CrSi} = \text{Fe}_3\text{Si} + \text{Cr}$	−11,5	Разрешена
$\text{Ni} + \text{CrSi}_2 = \text{NiSi}_2 + \text{Cr}$	10,0	Запрещена
$\text{Ni} + \text{CrSi}_2 = \text{NiSi} + \text{CrSi}$	−62,8	Разрешена
$\text{Ni} + \text{CrSi} = \text{NiSi} + \text{Cr}$	−6,5	Маловероятна

В результате термодинамических исследований установили, что в композиции алмаз– Fe–Ni–Cu–Sn силициды CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 являются неустойчивыми фазами. При взаимодействии с компонентами композиции образуются устойчивые фазы SiC , CoSi , NiSi , FeSi , Fe_3Si , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 . В равновесной термодинамике не приводится информации о кинетике и механизмах протекающих в системе процессов, в этой связи ответить на вопрос, действительно ли в композиции алмаз– Fe–Ni–Cu–Sn при температуре 1000 К образуются стабильные фазы и с какой скоростью этот процесс протекает, можно только в результате экспериментального исследования. Рассмотренные реакции относятся к твердофазным. Твердофазные реакции протекают на межфазных поверхностях и, как правило, имеют высокую энергию активации. Чтобы интенсифицировать протекание этих реакций,

необходимо снизить энергию активации и увеличить площадь взаимодействующих межфазных поверхностей. Это можно достичь путем применения нанодисперсных порошков силицидов переходных металлов. Поверхность нанодисперсных порошков высокоразвитая. Удельная площадь поверхности нанопорошков более чем в 1000 раз превышает удельную площадь микродисперсных порошков. Химический потенциал компонентов нанодисперсных порошков превышает химический потенциал микродисперсных порошков [12], что также способствует протеканию рассмотренных реакций.

Выводы

В композиции алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn силициды CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 неустойчивы. При взаимодействии с компонентами композиции образуются устойчивые соединения SiC , CoSi , NiSi , FeSi , Fe_3Si , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 . Образование карбидов кремния и хрома способствует удалению графита с поверхности кристаллов алмаза. Силициды CoSi , NiSi , FeSi играют роль дисперсно упрочняющих фаз. В композицию алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn силициды CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 целесообразно вводить в виде нанодисперсных порошков.

Вивчено взаємодію силіцидів CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 з композицією алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn. Доведено, що в композиції алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn формуються наступні стабільні фази: CoSi , NiSi , FeSi , SiC , CrSi , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 . Для легування композиції алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn рекомендується використовувати силіциди CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 .

Ключові слова: композиція алмаз–Fe–Ni–Cu–Sn, силіциди CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 .

Interaction of silicides CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 with a composition Diamond–Fe–Ni–Cu–Sn is studied. Proved, that in a composition Diamond–Fe–Ni–Cu–Sn following stable phases CoSi , NiSi , FeSi , SiC , CrSi , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 are formed. It is recommended to use silicides CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 for alloying of a composition Diamond–Fe–Ni–Cu–Sn.

Key words: Composition Diamond–Fe–Ni–Cu–Sn, silicides CoSi_2 , NiSi_2 , CrSi_2 .

Литература

1. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 1 / В. А. Александров, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник // Трение и износ. – 1994. – Т. 15. – № 1. – С. 27–35.
2. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 2 / А. Александров, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник // Трение и износ. – 1994. – Т. 15 – № 2. – С. 196–201.
3. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Н .А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник; под ред. Н .В. Новикова. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
4. Прочность алмазометаллического контакта и пайка алмазов / Ю. В. Найдич, В. П. Уманский, И. А. Лавриненко – К.: Наук. думка. – 1988. – 136 с.
5. Термодинамическое исследование легирования композиции алмаз–WC–Со силицидами переходных металлов / А. Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко // Сверхтвердые матер. – 2012. – № 4. – С. 33–37.
6. А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. – М.: Металлургиздат, 1963. – 410 с.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ // под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978–1979.

8. Тугоплавкие соединения. Справочник / В. Г. Самсонов, И.М. Винницкий – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
9. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц – М.: Химия, 1968. – 470 с.
10. Термодинамические свойства веществ. Справочник / В.А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. – М.: Химия, 1977. – 389 с.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Л. В. Гуревич, И. В. Вейц, В.А. Медведев и др. – М. : Наука, 1982. – 560 с.
12. Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров – М.: Наука, 1986. – 367 с.

Поступила 01.04.14

УДК 621.9:539.89

**В. И. Лавриненко, д-р техн. наук; Г. Д. Ильницкая, В. В. Смоквина, кандидаты
технических наук; И. Н. Зайцева, Е. Ф. Кузьменко**

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

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ СИСТЕМЫ Ni–Mn–C КАК ФАКТОРА, ВЛИЯЮЩЕГО НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АЛМАЗНЫХ КРУГОВ

Рассмотрены вопросы повышения эффективности шлифовального инструмента, оснащенного алмазами, синтезированными в системе Ni–Mn–C. На примере шлифпорошков алмазов зернистостью 160/125 показана прочность порошков алмазов с высокой удельной магнитной восприимчивостью, которая в 1,2 раза превышает прочность порошков алмаза, выделенных в немагнитный продукт. Установлено, что в шлифпорошках алмазов зернистостью 160/125 элементы сплава-растворителя во включениях преобладают и составляют 77,4% общего содержания включений в порошках алмаза немагнитной фракции, а в магнитной фракции (первая магнитная) несколько выше и составляют 94,5%. Определено, что с увеличением на порядок удельной магнитной восприимчивости алмазов существенно повышается прочность зерен при термообработке и почти в два раза износстойкость алмазных кругов.

Ключевые слова: синтетический алмаз, удельная магнитная восприимчивость, износстойкость, шлифовальный круг.

Введение

В промышленности при обработке изделий из твердого сплава, керамики, стекла и других хрупких материалов широко применяют порошки синтетического алмаза марок АС4 и АС6. Алмаз при синтезе в системе $Me-C$ получают в специальных аппаратах при высоких p , T условиях. Синтез порошков алмаза марок АС4 и АС6, как правило, непродолжительный и осуществляется при высокой скорости роста. Чаще всего растущий кристалл алмаза захватывает все побочные фазы, находящиеся в реакционной камере. Включения и примеси внутри кристалла алмаза становятся объемными дефектами и существенно влияют на эксплуатационные свойства изготовленного из них инструмента [1; 2]. Результаты выполненных ранее исследований показали, что предварительная термическая обработка шлифпорошков алмаза способствует повышению износстойкости шлифовального инструмента [3; 4].

Цель настоящей работы – исследовать возможность повышения эффективности шлифовального инструмента.