

В.А. Мечник

Еволюція структури металевої зв'язки та перехідної зони композиційних матеріалів алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn і алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
Київ, 04074, Україна, (044) 467-56-24, E-mail: vlad.me4nik@ukr.net*

Досліджено еволюцію структури металевої зв'язки та перехідної зони алмаз–матриця композиційних матеріалів алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn і алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂, одержаних спіканням в прес-формах в муфельній печі з гарячим допресуванням. З'ясовано механізми, які сприяють поліпшенню механічних властивостей таких композитів залежно від технологічних режимів їх одержання.

Ключові слова: алмаз, залізо, мідь, нікель, олово, диборид хрому, взаємодія, прошарок, зв'язка, перехідна зона, фаза, композит, зневуглецювання, тиск, температура, властивості, зносостійкість.

Стаття поступила до редакції 18.02.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Питання стабільності структури та механічних властивостей композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) є основними при створенні інструментів для потреб різних галузей промисловості [1]. Особливе місце серед зазначених матеріалів посідають КАМ з металевих зв'язок, що містять залізо, мідь, нікель і олово [2-7]. Їх використовують для виготовлення відрізних кругів, канатних пил, свердл-коронки, шліфувальних і полірувальних інструментів, що обумовлено таким: присутність рідкої фази в системі Cu-Sn за відносно низької температури спікання, що сприяє збереженню міцності алмазів; здатність складових зв'язки до холодного пресування, що уможливило одержання КАМ різних форм та розширює межі їх використання; високі різальні властивості та сумісність з основними охолоджувальними середовищами, що запобігає переоснащення інструментів на стаціонарних багатопилкових верстатах при зміні типу гірської породи. Водночас зазначені КАМ мають певні недоліки: недостатня твердість металевої зв'язки та низькі межі міцності на стиск; перехідна зона алмаз–матриця схильна до утворення графітових включень внаслідок графітизації поверхні алмазних частинок під час спікання [8], що спричиняє її руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування та передчасне випадіння з матриці алмазів [9].

У промислових умовах розглядувані КАМ виготовляють методами порошкової металургії,

зокрема спіканням в прес-формах в муфельних печах з гарячим допресуванням та гарячим пресуванням. Під час їх одержання відбувається низка складних процесів: пластична і зв'язка плинність, дифузія елементів і хімічні реакції, структурні і фазові перетворення, пасивне переміщення алмазів і їх взаємодія з компонентами зв'язки, які безпосередньо утворюють різні структури і властивості КАМ. Окрім того властивості КАМ залежать від складу вихідних речовин, способу та технологічних режимів їх одержання. Щоб одержати КАМ з високими технологічними характеристиками у зв'язці композита має бути рівномірний розподіл компонентів і продуктів їх взаємодії, однорідний напружений стан та особливий стан перехідної зони за наноструктури на межі поділу алмаз–матриця [10, 11]. Як додаткове джерело поліпшення властивостей КАМ може бути використання в їх складі домішок різного типу [12-14]. Закономірності структуроутворення в досліджуваній системі за присутності твердих добавок залишаються на даний час не вивченими. Для цього необхідні подальші дослідження, які дуже ускладнюються взаємовпливом елементів, відсутністю фазових діаграм для складників зв'язки, мізерною концентрацією утвореного вуглецю та неізотермічними умовами спікання [15].

Раніше [16, 17] нами встановлено, що на структуру перехідної зони та механічні характеристики композитів алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn і алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂ чинить вплив взаємодія вуглецю, утвореного в результаті графітизації

поверхні алмазних частинок на етапі спікання композиції, з її складовими під час гарячого допресовування. Наслідком такої взаємодії стало зневуглецювання в перехідній зоні шляхом утворення прошарків Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 і $Cr_{1,65}Fe_{1,96}V_{0,35}$ нанорозмірної товщини та значне підвищення зносостійкості КАМ. Проте в цих роботах не досліджені особливості формування оптимальної структури зв'язки, а також відсутні дані про кількість утвореного вуглецю та його вплив на фазоутворення під час одержання КАМ. Тому при створенні КАМ з високими технологічними характеристиками необхідно досліджувати процеси структуроутворення з урахуванням цих обставин.

У даній роботі приведені результати дослідження еволюції структури металевої зв'язки та перехідної зони алмаз – матриця для зразків КАМ, одержаних з шихти алмаз - 51 % Fe - 32 % Cu - 9 % Ni - 8 % Sn і алмаз – 49,98 % Fe - 31,36 % Cu - 8,82% Ni - 7,84 % Sn - 2% CrB_2 (мас. %) спіканням в прес-формах в печі за температури 800 °С впродовж однієї години з гарячим допресовуванням за різних умов.

I. Матеріали і методи дослідження

Об'єктами експериментального дослідження були попередньо відшліфовані зразки КАМ діаметром 10 мм, завтовшки 8 мм та тонкі фольги від них товщиною від 20 до 80 нм. В якості вихідних речовин для виготовлення зразків КАМ [3, 7] використовували порошки алмаза АС160Т зернистістю 400/315 (ТУ 2–37–344–85), заліза ПЖ1М2 (ГОСТ 9849–74), міді ПМС–1 (ГОСТ 4960–75), нікелю ПНЭ (ГОСТ 9722–79), олова ПО – 1 (ГОСТ 9723–73) і диборид хрому. Порошки заліза, міді, нікелю, олова і диборид хрому піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмельних 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 оброблення – 10 год. Розміри вихідних порошоків не перевищували 5 мкм. Порошкові суміші для одержання зразків металевої зв'язки змішували у спиртовому середовищі за схемою: 49,98 % Fe - 31,36 % Cu - 8,82 % Ni - 7,84 % Sn - 2% CrB_2 (мас. %). Алмазовмісні суміші для виготовлення зразків КАМ одержали так. В порошоків суміші додавали алмазний порошок, який був змочений гліцерином, з розрахунку 1,54 карата на 1 см³ шихти (що відповідає відносній концентрації $K = 35\%$) та перемішували без використання розмельних куль. Для одержання зразків наважки алмазовмісних сумішей закладали в потрібній кількості в спеціальні форми, які виготовлені з жаростійкого сплаву ХУ77ТЮР (ГОСТ 5632–72), і за кімнатної температури та тиску 100 МПа отримали відповідні брикети діаметром 10 мм. Отримані брикети в цих самих формах піддавали спіканню в печі SNOL 72/100 за температури 800 °С

протягом однієї години (вільне спікання) та гарячому допресовуванню на пресі ППР400 10Т за різних тисків. Щоб запобігти різкому зменшенню температури під час гарячого пресування, контактуючі поверхні преса і форми ізолювали азбестовими матеріалами. Температуру системи під час гарячого допресовування зменшували з 800 до 770 °С (швидкість остигання $\sim 10^\circ\text{C}/\text{хв.}$). Зміна тиску і тривалості перебування системи під тиском служили критеріями зміни структури і властивостей КАМ. Зразки під час гарячого допресовування пресували за тисків 100, 160 і 200 МПа.

Мікроструктуру металевої зв'язки і перехідної зони алмаз–матриця зразків КАМ та відповідні дифракційні картини досліджували на трансмісійному мікроскопі SELMI TEM з потенціалом прискорення 125 kV при збільшенні від 50000 до 300000 разів (роздільна здатність 0,18 нм). Кількісний фазовий склад металевої зв'язки розраховували методом щільно профільного аналізу з використанням пакету MAUD. Тонкі фольги для дослідження отримали методом електролітичного полірування в електроліті 20 % $HClO_4$ + 30 % HNO_3 + H_2O . Зйомку дифрактограм здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН 4.13С у випромінюванні мідного анода. Рентгенофазовий аналіз зроблено за стандартною методикою з використанням програмного пакета X–powder [18]. Дифракційний спектр зразків у вигляді набору уточнених значень міжплощинної віддалі d_i кристалічної ґратки фази та відносної інтенсивності рефлексів цієї фази I_i ідентифікували, зіставляючи з еталонним, за допомогою картотеки ICPDS–ASTM [19]. Морфологію поверхні перехідної зони та її хімічний склад здійснювали на растровому електронному мікроскопі SELMI SEM–106М з потенціалом прискорення 20 kV та діаметром електронного зонду 0,7 мм. Кількісні розрахунки хімічного складу проведено з використанням методики ZAF корекції та програмного пакету magelanes 3.1. Похибки визначення складу: для важких елементів $\sim 0,01\%$ і легких $\sim 1\%$ (% за масою). Мікротвердість зразків здійснювали за допомогою мікротвердоміру ПМТ–3 з використанням індентору Віккерса за навантаження 4.91Н. Міцність на згин та стискання досліджували за стандартною методикою.

II. Особливості структуроутворення в композиції алмаз - 51 % Fe – 32 % Cu – 9 % Ni – 8 % Sn під час її гарячого допресовування

Структурні особливості металевої зв'язки.

Рентгеновськими дослідженнями встановлено, що зразок металевої зв'язки Fe – 32 % Cu – 9 % Ni – 8 % Sn (мас. %), отриманий спіканням в прес-формі в печі за температури 800 °С впродовж однієї години з гарячим допресовуванням за тиску 160 МПа впродовж 3 хв., складається з твердого розчину на

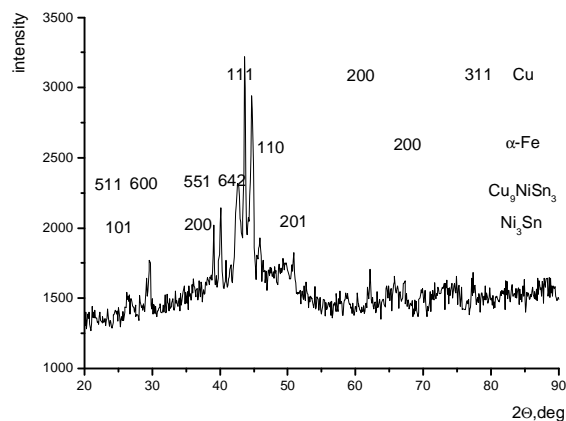


Рис. 1. Фрагмент рентгенівського спектра зразка металевої зв'язки Fe – 32 % Cu – 9 % Ni – 8 % Sn (мас. %), отриманого спіканням в прес-формі в печі за температури 800 °С впродовж однієї години з гарячим допресовуванням за тиску 160 МПа впродовж 3 хв.

Таблиця 1

Характеристики зразка металевої зв'язки, одержаного з вихідної шихти

Міжплощинна віддаль <i>d</i> , Å	2 θ, градус	Інтенсивність
3,6463	24,4121	423,15
3,3281	26,7879	394,34
3,0024	29,7576	468,85
2,3092	39,0909	510,97
2,1078	42,9091	533,68
2,0765	43,5879	966,65
2,0278	44,6909	814,81
1,9849	45,7091	506,61
1,8707	48,6788	466,43
1,8375	49,6121	468,87
1,7973	50,8000	516,66
1,5710	58,7758	416,85
1,1870	81,0061	410,27
1,1689	82,5333	412,12
1,1303	86,0121	441,53

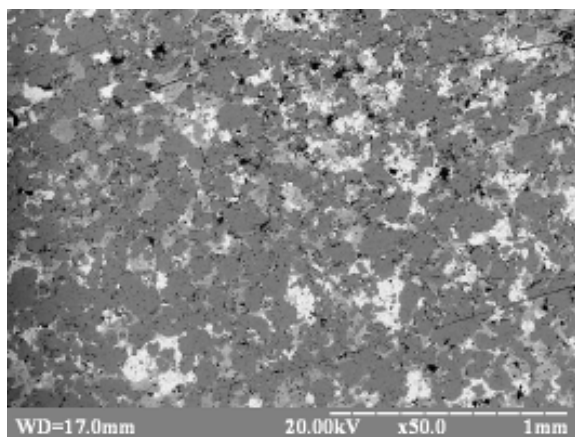


Рис. 2. Структура металевої зв'язки.

основі міді (параметр решітки $a = 3,608 \text{ \AA}$), твердого розчину на основі заліза ($a = 2,868 \text{ \AA}$), та сполук Cu_9NiSn_3 ($a = 18,02 \text{ \AA}$), і NiSn_3 ($a = 4,238 \text{ \AA}$) (рис. 1, табл. 1). Видно, що в зв'язці спостерігається рівномірний розподіл фаз (рис. 2). Кількісний фазовий склад досліджуваного зразка наведено в табл. 2 Утворення сполук Cu_9NiSn_3 і NiSn_3 обумовлено контактною взаємодією складників зв'язки під час формування зразка КАМ.

Таблиця 2

Фазовий склад зразка металевої зв'язки, одержаного з вихідної шихти

Фази	Концентрація фаз, мас. %	
	За методом скануючої електронної мікроскопії	За методом рентгенівської дифракції
Cu Fm3m	72,3	75,2 ± 5,9
Fe Im3m	16,4	12,6 ± 34,9
Cu_9NiSn_3	11,3	4,1 ± 1,9
NiSn_3		5,3 ± 2,9
CrB_2		2,8 ± 1,7

Дослідження зразка методом просвічуваної електронної мікроскопії (ПЕМ) показали, що розміри основних складників зв'язки, зокрема частинки міді (рис. 3, *a, в*) і заліза (рис. 3, *д*) знаходяться в інтервалі 2...5 мкм. Ці значення трохи менші розмірів вихідних частинок досліджуваної композиції. Відзначимо, що в досліджуваній системі після появи рідкої фази в системі Cu-Sn, олово поступово розчиняє мідь. У цьому випадку мідь дифундує в олово, а олово дифундує в мідь (взаємна дифузія), що і призводить до утворення твердого розчину на основі міді.

При цьому розміри частинок міді зменшуються внаслідок розчинення в рідкій фазі, що спричиняє додаткову усадку [16]. Поява фаз NiSn_3 (рис. 3, *в, з*) пояснюється термічними ефектами, що мають місце в системі Ni-Sn. При цьому нікель не розчиняється в олові, а мідь частково розчиняється в залізі. В результаті маємо тонкі границі між зернами, чітко сформовані із щільним контактом, без видимих пор (рис. 3, *a, в, д*). На мікроелектронограмах (МЕГ) від таких ділянок на кільцевих відбитках чітко видні фази міді, залізі і NiSn_3 (рис. 3, *б, з, е*), що вказує на гетерофазну структуру металевої зв'язки. Особливістю МЕГ від таких ділянок є присутність на кільцях текстурних максимумів. З підвищенням тиску від 160 до 200 МПа гарячого допресовування композиції структура металевої зв'язки не змінюється. Це означає, що в системі відбулося повне ущільнення компонентів, тому подальше підвищення тиску вже мало впливало на структуру зв'язки. Що стосується структури зв'язки для зразків, одержаних за меншого тиску гарячого допресовування (100 МПа), то на границях між зернами спостерігали пори, нещільність контакту, що негативно впливає на механічні характеристики композиту.

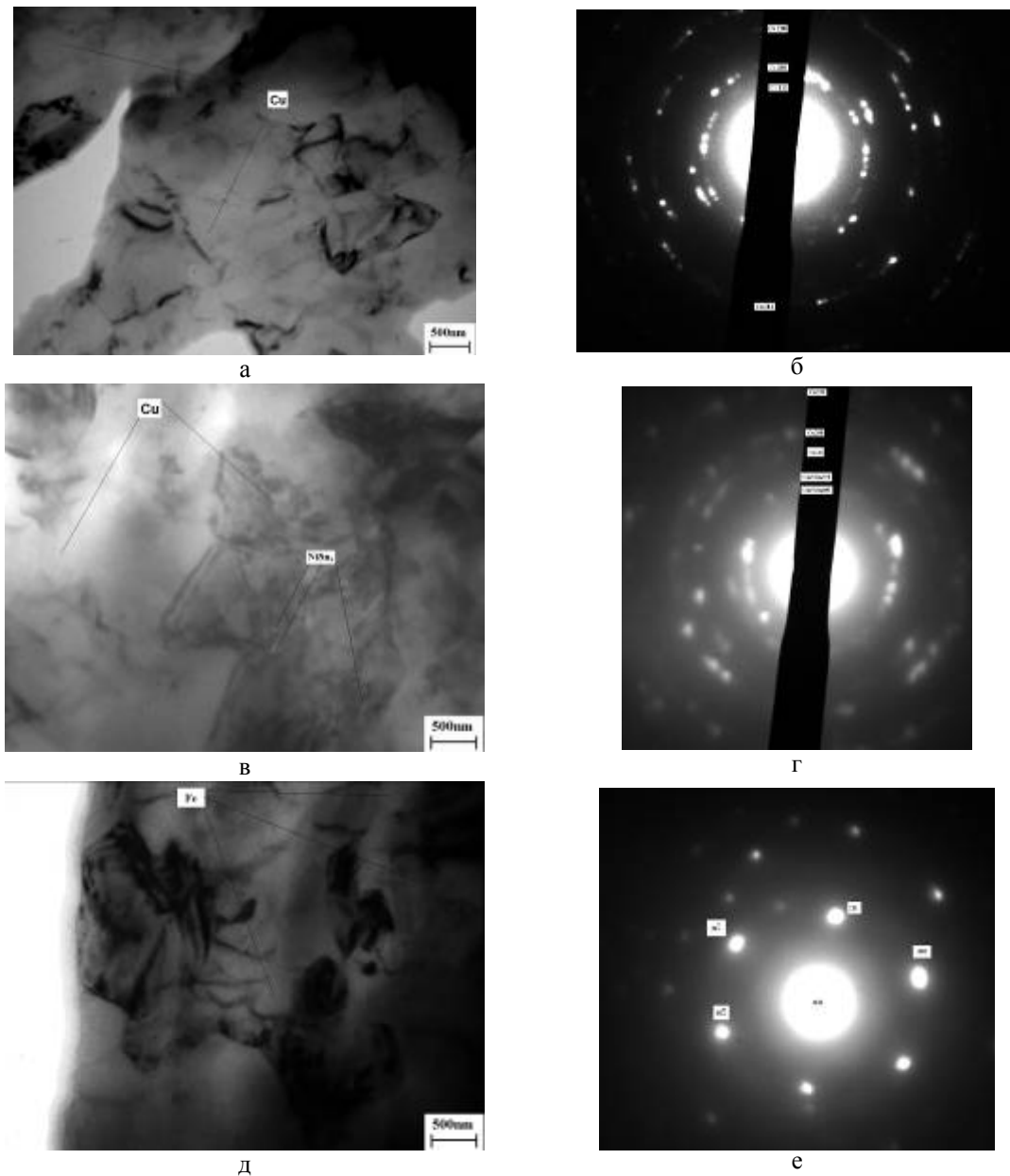


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні зображення ділянок металевої зв'язки (а, в, д) і мікроелектронограми її фрагментів (б, д, е) для зразка, одержаного з шихти Fe – 32 % Cu – 9 % Ni – 8 % Sn (мас. %) спіканням в прес-формі в печі за температури 800 °С впродовж однієї години з гарячим допресовуванням при тиску 160 МПа впродовж 3 хв

Структурні особливості перехідної зони алмаз – матриця.

Аналіз одержаних результатів (рис. 4, а, г, ж, і, м) свідчить, що перехідна зона алмаз–матриця КАМ алмаз – 51 % Fe – 32 % Cu – 9 % Ni – 8 % Sn (мас. %) на відміну від металевої зв'язки (рис. 3, а, в, д) має суто ієрархічну структуру, яка залежить від технологічних режимів гарячого допресовування. Перехідна зона зразків КАМ 1-3, одержаних за тиску 100 і 160 МПа гарячого допресовування незалежно від тривалості процесу, складається з фаз γ -Cu і NiSn₃ (рис. 4, а, б, г, ж) з графітовими включеннями (рис. 4, а, г), що є причиною її

руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування (рис. 4, а, г, д) та передчасного випадіння алмазів з матриці композиту (рис. 4, в, е, з, и).

Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) встановлено, що під час формування цих КАМ в прес-формі в печі за температури 800 °С впродовж 60 хв. в перехідній зоні утворюється вільного чи (або) не алмазного вуглецю в кількості 0,0150...0,0180 мас. % (по алмазу) (відносна концентрація його в композиті складає ~ 0,0040...0,0050 %). Цей вуглець є причиною

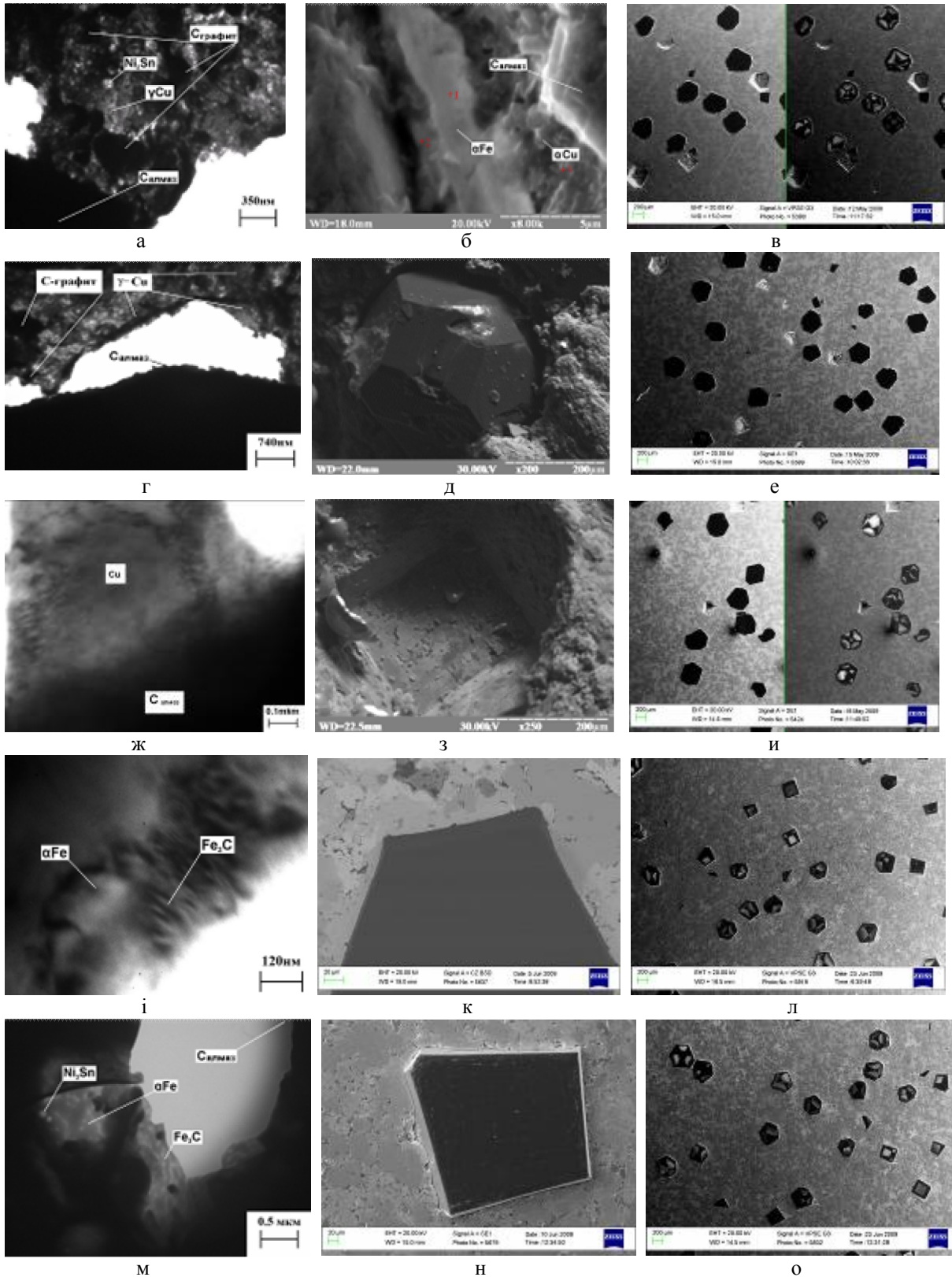


Рис. 4. Вплив умов p - t гарячого допресування на мікроструктуру зразків КАМ 1 (а, б, в), 2 (г, д, е), 3 (ж, з, и), 4 (і, к, л), 5 (м, н, о), одержаних з вихідної шихти, які підлягали спіканню в прес-формі в печі за температури 800 °С впродовж години, де а, г, ж, і, м – ПЕМ-зображення перехідної зони, б, д, з, к, н – РЕМ-зображення зв'язки в оточенні алмаза, д, е, ж, л, о – катодолюмінесцентні топографи робочої поверхні: 1 – $p = 100$ МПа, $t = 2$ хв.; 2 – $p = 160$ МПа, $t = 2$ хв.; 3 – $p = 160$ МПа, $t = 3$ хв.; 4 – $p = 200$ МПа, $t = 2$ хв.; 5 – $p = 200$ МПа, $t = 3$ хв.

Таблиця 3

Механічні властивості зразків КАМ, отриманих гарячим пресуванням

Зразок	Тиск, МПа	Тривалість гарячого допресовування, хв.	Мікротвердість H_v , ГПа			Міцність на стиск σ_c , МПа	Міцність на згин σ_z , МПа
			γ -Cu	Ni ₃ Sn	α -Fe		
1	100	2	2,60	2,76	2,93	730	640
2	160	2	2,70	2,82	3,46	750	645
3	160	3	2,80	3,03	3,98	780	655
4	200	2	2,92	3,48	4,12	840	675
5	200	3	2,99	3,63	4,34	846	680

утворення графітових включень. Механізм цих процесів обумовлений тим, що утворений вуглець під час графітизації поверхні алмазних частинок (АС 160Т 400/315) на етапі спікання композиції в печі, не може провзаємодіяти з α -Fe. Цій взаємодії перешкоджає поява на границі поділу алмаз – матриця рідкої фази в системі Cu-Sn.

Однією з головних причин, які зумовлюють відмінності у структурі перехідної зони КАМ, одержаних за більшого тиску (200 МПа) (зразки 4 і 5), від КАМ, виготовлених за меншого тиску (зразки 1 - 3), є присутність у перших прошарків Fe₃C нанорозмірної товщини (рис. 4, *i, м*). Крім того, в перехідній зоні зразків 4 і 5 відсутні графітові утворення, мікротріщини і пори. Отже, за дозволеного тиску та тривалості гарячого допресовування атоми вуглецю, які утворилися під час графітизації алмазів на етапі спікання композиції в печі, продифундували в кристалічну решітку α -Fe під час її гарячого допресовування, що є причиною зневуглецювання в перехідній зоні та поліпшення механічних характеристик КАМ. У цьому випадку висота зношених алмазів перевищує половину їх діаметра (рис. 4, *к, н*), що суттєво поліпшує алмазоутримання (рис. 4, *л, о*). Слід зазначити, що при невеликому визначенні параметрів гарячого допресовування в перехідній зоні зразків 1 - 3 спостерігається нещільний контакт алмаз–матриця, відшарування матриці від алмазних частинок, зазори та порожнини (рис. 4, *а, б, з, д*), що спричиняє її руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування та передчасне випадіння алмазів з матриці (рис. 4, *з, в, е, и*).

Результати визначення мікротвердості, міцності на згин та стиск зразків КАМ 1 - 5 наведено в табл. 3. Вона наочно демонструє, що оптимізація технологічних режимів ($p-t$ умови) гарячого допресовування композицій серійного складу алмаз – 51 % Fe – 32 % Cu – 9 % Ni – 8 % Sn поліпшує механічні властивості КАМ.

Так, збільшення тиску гарячого допресовування з 100 до 200 МПа та тривалості процесу з 2 до 3 хв. підвищило мікротвердість ділянок зв'язки для фаз γ -Cu з 2,60 ГПа (зразок 1) до 2,99 ГПа (зразок 5) і відповідно для NiSn₃ та α -Fe з 2,76 до 3,63 ГПа, з 2,93

до 4,34 ГПа. При цьому спостерігали підвищення показників міцності на стиск з 730 до 846 МПа і згин – з 640 до 680 МПа. Підвищення показників механічних характеристик у зразках 4 і 5 у порівнянні зі зразками 1 і 2 свідчить про те, що взаємодія елементів при одержанні КАМ відбувається по-різному, і перед усім, вона залежить від технологічних параметрів гарячого допресовування і по-різному впливає на процеси структуроутворення. Таким чином, отримані результати свідчать про те, що структура перехідної зони алмаз–матриця значно відрізняється від структури металевої зв'язки внаслідок взаємодії вуглецю, утвореного під час графітизації поверхні алмазних частинок на етапі спікання композиції, з її складниками. Значна доля цих атомів знаходиться на поверхні алмазів, що є визначальним у формуванні своєрідної наноструктури в перехідній зоні.

III. Вплив домішки CrB₂ на структуру металевої зв'язки та механічні властивості композитів

Структурні особливості металевої зв'язки. З рентгенограми (рис. 5) видно, що структура металевої зв'язки для зразка складу Fe - 31,36 % Cu - 8,82 % Ni - 7,84 % Sn – 2 % CrB₂ (мас. %), одержаного спіканням в прес-формі в печі за температури 800 °С впродовж однієї години з гарячим допресовуванням за тиску 160 МПа впродовж 3 хв., складається з твердого розчину на основі міді (параметр решітки $a = 3,6089 \text{ \AA}$), твердого розчину на основі заліза ($a = 2,877 \text{ \AA}$) та сполук Cu₉NiSn₃ ($a = 18,01 \text{ \AA}$), і NiSn₃ ($a = 5,2949 \text{ \AA}$), а також ізольованих включень диборид хрому ($a = 2,9272 \text{ \AA}$) (табл. 4). Кількісний фазовий склад досліджуваного зразка наведено в табл. 5. Аналіз отриманих результатів показав, що в зв'язці спостерігається відносно рівномірний розподіл фаз (рис. 6). Поява сполук Cu₉NiSn₃ і NiSn₃ в структурі зв'язки обумовлена активною контактною взаємодією її складників під час одержання досліджуваного зразка. Окрім того, ця взаємодія супроводжується перегрупуванням компонентів системи, що

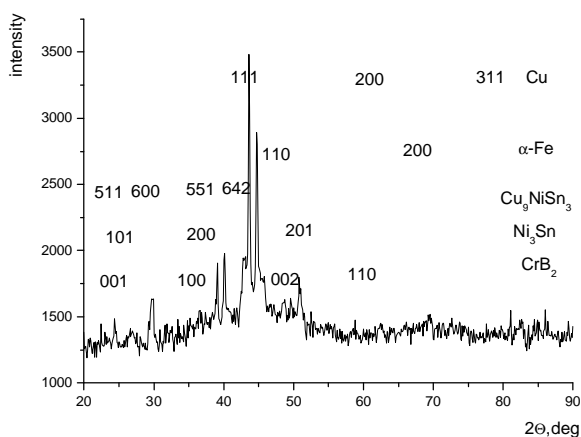


Рис. 5. Фрагмент рентгенівського спектра зразка металевої зв'язки.

Таблиця 4

Характеристики зразка металевої зв'язки, одержаного з вихідної шихти

Міжплощинна віддаль d , Å	2 θ , градус	Інтенсивність
3,6463	24,4121	423,15
3,3281	26,7879	394,34
3,0024	29,7576	468,85
2,3092	39,0909	510,97
2,1078	42,9091	533,68
2,0765	43,5879	966,65
2,0278	44,6909	814,81
1,9849	45,7091	506,61
1,8707	48,6788	466,43
1,8375	49,6121	468,87
1,7973	50,8000	516,66
1,5710	58,7758	416,85
1,1870	81,0061	410,27
1,1689	82,5333	412,12
1,1303	86,0121	441,53

Таблиця 5

Фазовий склад зразка металевої зв'язки, одержаного з вихідної шихти

Фази	Концентрація фаз, мас. %	
	За методом скануючої електронної мікроскопії	За методом рентгенівської дифракції
Cu Fm3m	72,3	75,2±5,9
Fe Im3m	16,4	12,6±34,9
Cu ₉ NiSn ₃	11,3	4,1±1,9
NiSn ₃		5,3±2,9
CrB ₂		2,8±1,7

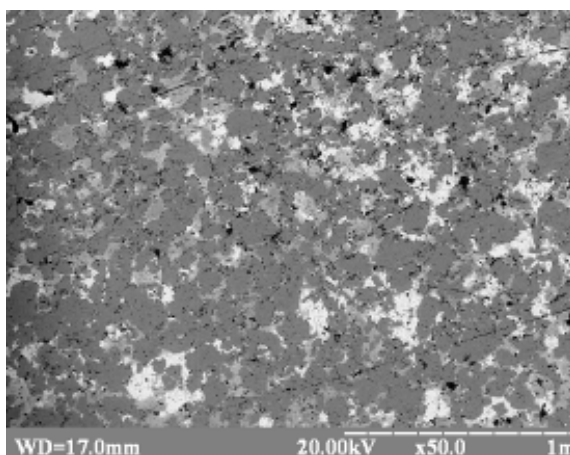


Рис. 6. Структура металевої зв'язки.

спричиняє додаткову усадку [16, 17].

На рис. 7 показана характерна мікроструктура (ПЕМ-зображення) ділянок металевої зв'язки для досліджуваного зразка. Видно (рис. 7, а, в, д), що на цих ділянках повністю відсутні пори, границі між зернами тонкі, чітко сформовані. Особливістю мікроструктури металевої зв'язки є присутність нових фаз Cu₉NiSn₃ і NiSn₃ (рис. 7, д). Порівняння одержаних результатів з даними, що наведені на рис. 3 свідчить про те, що введення дибориду хрому до складу металевої зв'язки 51% Fe - 32% Cu - 9% Ni - 8% Sn (мас. %) призводить до здрібнення структури. В цьому випадку розміри основних складників зв'язки, зокрема частинок міді (рис. 7, д) і заліза (рис. 7, а, в) мають дещо менші значення, ніж відповідні параметри у зразку, одержаного з вихідної шихти без диборид хрому (рис. 3) за однакових технологічних режимів гарячого допресовування. Як бачимо з цього рисунку, що границі між зернами тонкі, чітко сформовані із щільним контактом, без видимих пор, порожнин та інших недоліків. На мікроелектронограмах (МЕГ) від таких ділянок на кільцевих відбитках чітко видні фази міді, залізі, диборид хрому, Cu₉NiSn₃ і NiSn₃ (рис. 7, б, г, е), що вказує на гетерофазну структуру металевої зв'язки. З аналізу отриманих даних випливає, що використання дибориду хрому у шихті Fe - 32% Cu - 9% Ni - 8% Sn (мас. %) впливає на фазоутворення металевої зв'язки під час її формування, що може додатково впливати на структуру перехідної зони алмаз-матриця та фізико-механічні властивості КАМ. Все вищенаведене є вагомим як для теоретичної науки (перевірка вже встановлених підходів, а, можливо, і їх поглиблення), так і для практики (визначення нових областей використання матеріалів).

Структура перехідної зони і властивості композиційних алмазовмісних матеріалів.

Результати структурного дослідження перехідної зони алмаз-матриця зразків КАМ, отриманих з вихідної шихти спіканням в прес-формах в печі за температури 800°C впродовж однієї години з гарячим допресовуванням наведені на рис. 8. Порівняння одержаних результатів з даними (рис. 7) показало, що структура перехідної зони має зовсім іншу будову,

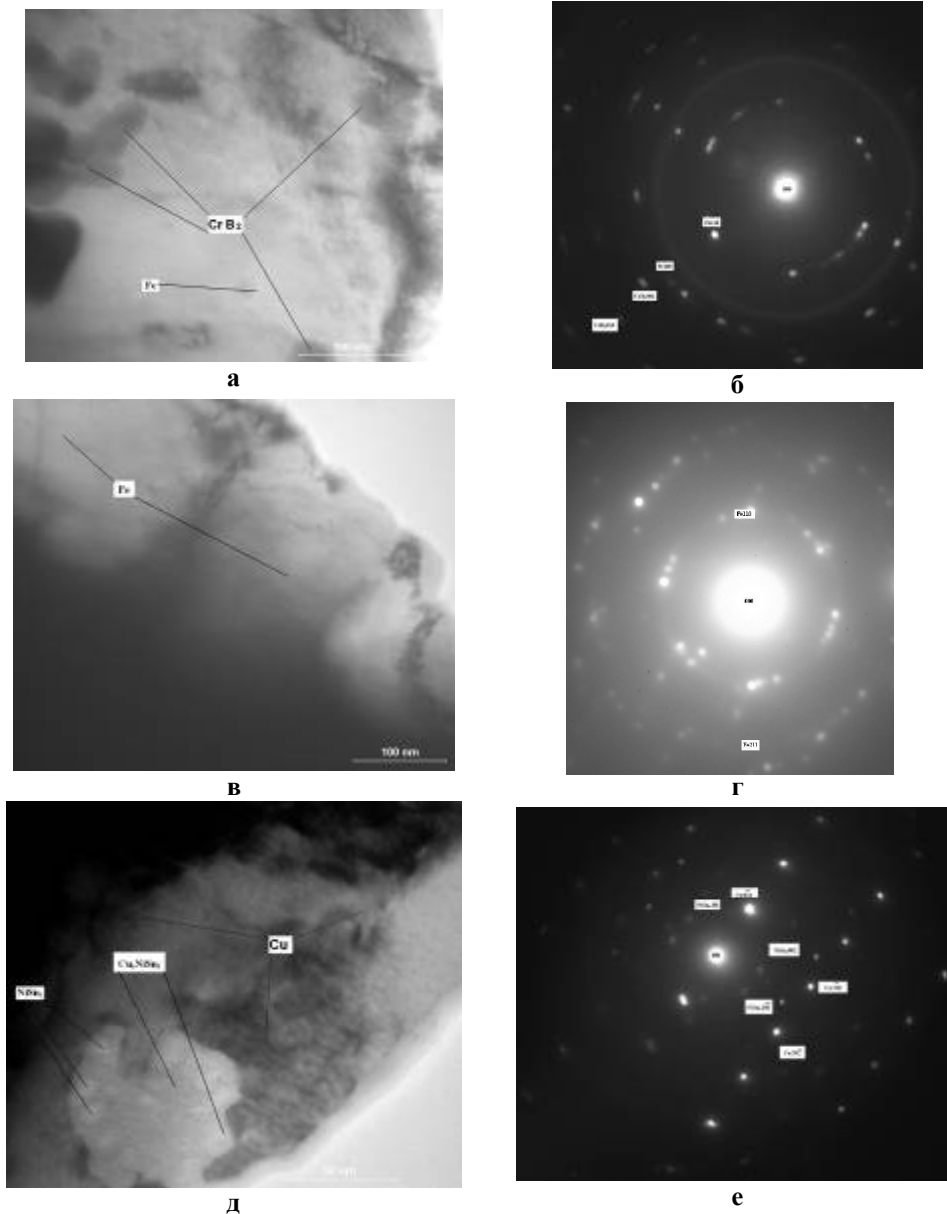


Рис. 7. Електронно-мікроскопічні зображення ділянок металевої зв'язки (а, в, г, е, к) і мікроелектронограми її фрагментів (б, д, і, л) для зразка, одержаного з шихти 49,98 % Fe - 31,36 % Cu - 8,82 % Ni - 7,84 % Sn - 2 % CrB₂ (мас. %) спіканням в прес-формі в печі за температури 800 °С впродовж однієї години з гарячим допресовуванням при тиску 160 МПа впродовж 3 хв

ніж структура металевої зв'язки. Так, перехідна зона зразків КАМ 6-10, одержаних за тисків 100 і 160 МПа незалежно від тривалості процесу, складається γ -Cu і Ni₃Sn з графітовими включеннями (рис. 8, а - д). Зазначене пов'язано з тим, що під час формування композиції на етапі спікання евтектична рідина в системі Cu-Sn контактує з алмазом, що перешкоджає провзаємодіяти вуглецю утвореного внаслідок графітизації алмазів, з твердими фазами α -Fe та CrB₂.

Наслідком чого є руйнування перехідної зони за механізмом інтенсивного розтріскування (рис. 9, а - в) та передчасне випадіння алмазів з матриці КАМ (рис. 9, г, д). Контакт алмаз - матриця в цих ситуаціях завжди нещільний (рис. 9, е). У випадку підвищення тиску гарячого допресовування

від 160 до 200 МПа у структурі перехідної зони зразка 11, одержаного впродовж 2 хв., виявлено складні бориди Cr_{1,65}Fe_{0,35}V_{0,96} (рис. 10, а, в) та карбідні прошарки Fe₃C і Cr₃C₂ (рис. 10, б) завтовшки 5...40 нм. При цьому, в перехідній зоні зразка 11 відсутні графітові утворення, мікротріщини і пори. Механізм утворення цих прошарків обумовлений тим, що в цьому випадку вуглець, який утворився під час графітизації поверхні алмазних частинок на етапі спікання композиції, продифундував в кристалічну решітку α -Fe і CrB₂ під час її гарячого допресовування. У цьому разі частинки заліза і дибориду хрому контактують з алмазом. Зі збільшенням тривалості гарячого допресовування з 2 до 3 хв. в перехідній зоні зразка 12 виявлено ще й прошарки Cr₇C₃ завтовшки 5...50 нм (рис. 10, д).

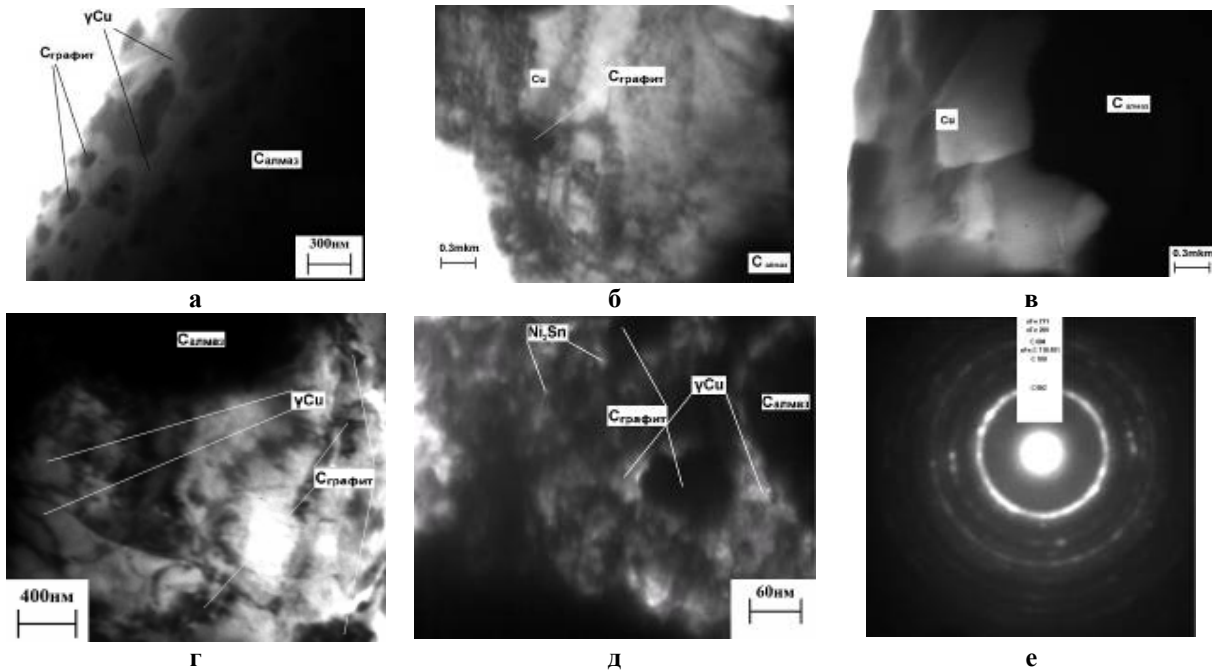


Рис.8. Мікроскопічні (ПЕМ) зображення ділянок перехідної зони алмаз–матриця зразків КАМ 6–10 (а–д) і мікроелектрограма її фрагментів для зразка 5 (е), одержаних з шихти алмаз – 49,98 % Fe -31,36 % Cu - 8,82 % Ni - 7,84 % Sn – 2 % CrB₂ (мас. %) спіканням в прес-формах в печі за температури 800°C впродовж години з гарячим допресуванням при: 6 – $p = 100$ МПа, $t = 1$ хв., 7 – $p = 100$ МПа, $t = 2$ хв., 8 – $p = 100$ МПа, $t = 3$ хв., 9 – $p = 160$ МПа, $t = 1$ хв., 10 – $p = 160$ МПа, $t = 2$ хв.

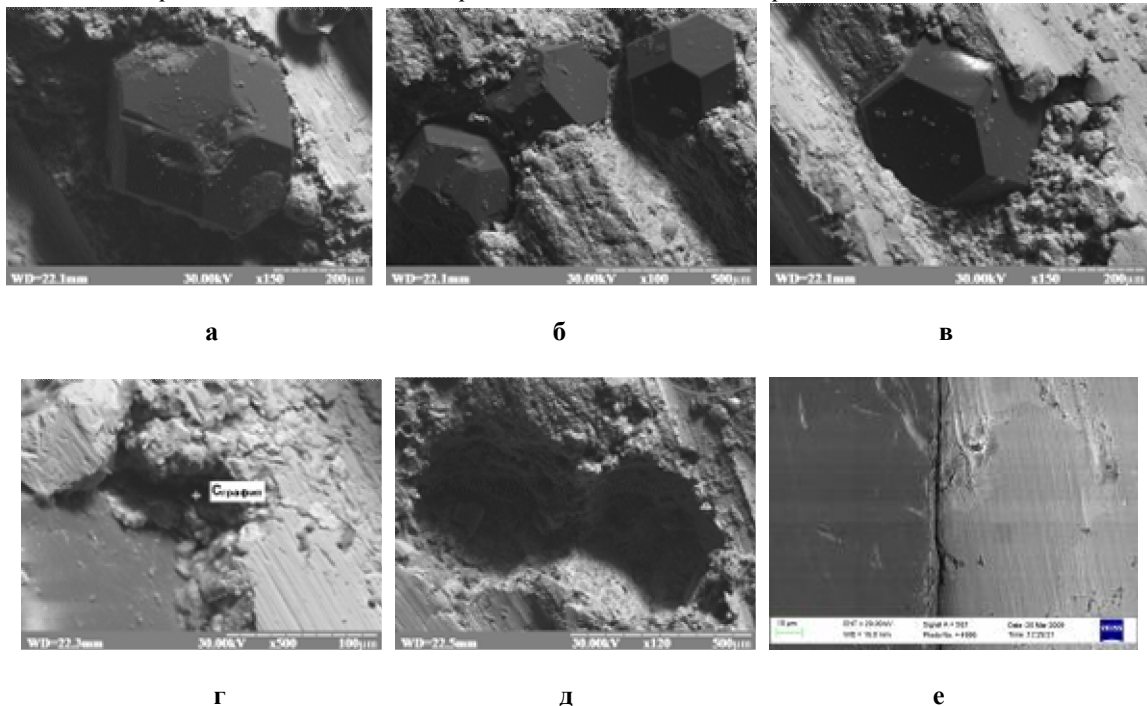


Рис.9. Мікроскопічні (РЕМ) зображення робочої поверхні зразків 5–10 (а-е) після їх роботи

Механізм цих процесів такий самий як і для зразка 11, але взаємодія елементів відбувається сильніше. Зазначені ефекти відбуваються тільки при вдалому визначенні кількості CrB₂ у складі вихідної шихти та параметрів гарячого допресування. У цьому випадку висота зношених алмазів перевищує половину їх діаметра (рис. 11, а, б), а матриця в оточенні алмаза навіть не розрізняється зернистістю,

що значно поліпшує механічні та експлуатаційні властивості КАМ. Відзначимо, що при невідомому визначенні одного із зазначених параметрів механічні властивості КАМ досліджуваної системи погіршуються. Видно (рис. 11,в), що в зв'язці в оточенні алмаза зразка 13, одержаного з вихідної шихти, що містить 6 мас. % CrB₂ спостерігаються тріщини по усій висоті алмазовмісного шару.

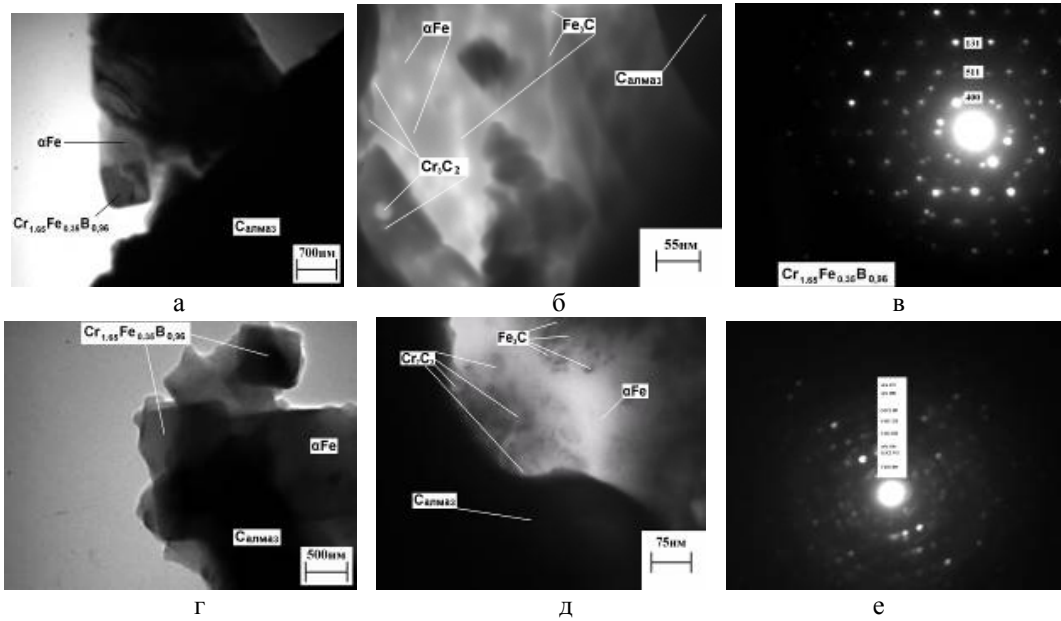


Рис. 10. Мікроскопічні (ПЕМ) зображення ділянок перехідної зони алмаз–матриця (а, б, з, д) і мікроелектронограми її фрагментів (в, е) зразків 10 (а- в) і 11 (з- е), отриманих з вихідної шихти спіканням в прес-формах в печі за температури 800°С впродовж години з гарячим допресовуванням при: 11 – $p = 200$ МПа, $t = 2$ хв.; 12 – $p = 200$ МПа, $t = 3$ хв.

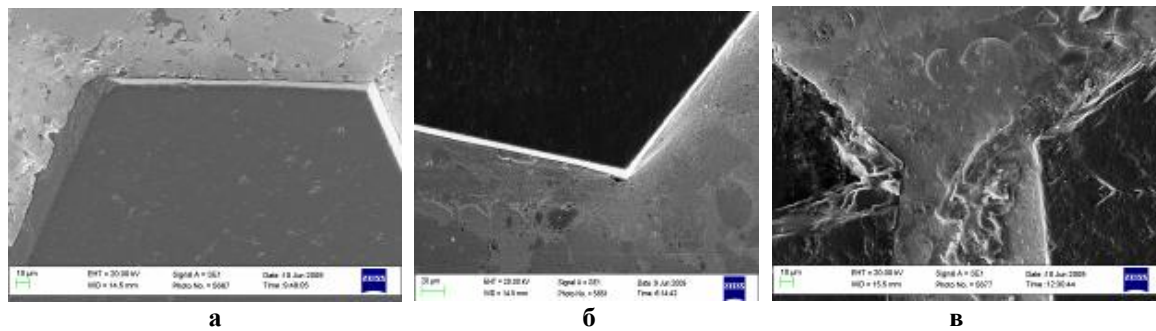


Рис. 11. Мікроскопічні зображення (РЕМ) робочої поверхні зразків КАМ 11 (а), 12 (б), отриманих з вихідної шихти та аналогічної шихти (в), що містить 6 мас. % CrB₂ (зразок 13)

Таблиця 6

Механічні властивості зразків КАМ, отриманих гарячим пресування

Зразок	Тиск, МПа	Тривалість гарячої допресовки, хв.	Мікротвердість H_v , ГПа			Міцність на стиск σ_c , МПа	Міцність на згин σ_3 , МПа
			γ -Cu	Ni ₃ Sn	α -Fe		
9	160	1	2,60	2,76	2,93	730	640
10	160	2	2,70	2,82	3,46	750	645
11	200	2	2,80	3,03	3,98	780	655
12	200	3	2,92	3,48	4,12	840	675

Результати визначення мікротвердості, міцності на згин та стиск досліджуваних зразків КАМ 9 - 12 наведено в табл. 6. Аналіз цієї таблиці наочно демонструє, що оптимізація технологічних режимів

гарячого допресовування сприяє поліпшенню механічних властивостей КАМ. Так, при збільшенні тиску з 160 до 200 МПа та тривалості процесу з 1 до 3 хв. спостерігається підвищення мікротвердості

ділянок зв'язки для фаз γ -Cu з 2,60 - 2,70 ГПа (зразки 9 і 10) до 2,80 - 2,92 ГПа (зразки 11 і 12) і відповідно для α -Fe з 2,93 - 3,46 ГПа до 3,98 - 4,12 ГПа. При цьому спостерігається підвищення показників мікротвердості для фаз Ni_3Sn та міцності на стиск з 730 – 750 МПа до 780 – 840 МПа і згин – з 640 - 645 до 655 – 675 МПа.

Зносостійкість досліджуваних зразків КАМ на відміну від їх механічних характеристик зростає значніше. Так порівняльні випробування показали, що після шліфування кварцитового пісковика в однакових умовах зносостійкість зразка 12 (0,5 карат) в тричі разів перевищує зносостійкість зразка 9 (1,5 карат). Цей ефект пов'язаний з тим, що під час гарячого допресовування композиції, вуглець, який утворився в результаті графітизації поверхні алмазів на етапі спікання в прес-формах в печі, продифундував в кристалічну решітку α -Fe та CrB_2 з утворенням в перехідній зоні наноструктури з Fe_3C , Cr_7C_3 і $\text{Cr}_{1.65}\text{Fe}_{0.35}\text{B}_{0.96}$ (див. рис. 10, а, б, г, д). Підвищення показників мікротвердості, міцності на стиск і згин та зносостійкості у зразків 11 і 12 порівняно зі зразками 9 і 10 свідчить про те що взаємодія між елементами під час їх одержання відбувається не однаково, і перед усім, вона залежить від складу вихідної шихти і технологічних параметрів гарячого допресовування та по-різному впливає на структуру і властивості КАМ.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що структура перехідної зони алмаз-матриця суттєво відрізняється від структури металевої зв'язки, оскільки на її формування чинить вплив взаємодія вуглецю, утвореного внаслідок графітизації поверхні алмазних частинок на етапі спікання композиції, з α -Fe і CrB_2 під час її гарячого допресовування. При правильному визначенні складу

вихідних речовин та параметрів гарячого допресовування ця взаємодія стає додатковим джерелом для поліпшення структури і механічних характеристик КАМ. Встановлені закономірності є цікавими, оскільки вони поглиблюють наші уявлення, щодо взаємодії елементів композицій під час їх формування, та дозволяють одержати КАМ з новими корисними властивостями.

Висновки

1. Доведено можливість одержання композиційних алмазовмісних матеріалів алмаз – Fe – Cu-Ni-Sn і алмаз – Fe – Cu – Ni – Sn - CrB_2 з вищим рівнем технологічних властивостей у порівнянні з композитами, одержуваних за промисловими технологіями.

2. Показано, що ключовим для одержання промислово перспективних композитів є утворення в перехідній зоні алмаз – матриця прошарків з Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 і $\text{Cr}_{1.65}\text{Fe}_{0.35}\text{B}_{0.96}$ нанорозмірної товщини внаслідок взаємодії вуглецю, утвореного при графітизації алмазних частинок на етапі спікання композиції, з α -Fe і CrB_2 під час її гарячого допресовування.

3. Розкрито механізми впливу компонентів досліджуваної системи і продуктів їх взаємодії на формування мікро- і наноструктури та властивості композитів, одержуваних спіканням в прес-формах в печі з гарячим допресовуванням.

Мечник В.А. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник відділу комп'ютерного матеріалознавства для породоруйнівних інструментів.

- [1] Н.А. Бондаренко, А.Н. Жуковский, В.А. Мечник, Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов (Издание Института сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, 2008).
- [2] N. Ramakrishnan, Acta Mater. (44), 69 (1996).
- [3] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, О.М. Жуковський, Шихта для виготовлення абразивного матеріалу // Пат. 64274 Україна, МПК В24Д3/04, В22F3/12, Е21В10/46, С22С29/14; Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України.– Заяв. 24.02.2003; опубл. 15.12.2005; Бюл. № 12.–5с.
- [4] Е.А. Левашов, В.А., Андреев, В.В. Курбаткина, Связка для изготовления алмазного инструмента // Пат. 2286242 С1 РФ, МПК В24Д3/06. – Заявл. 14.11.2005; Опубл. 27.10.2006.–3с.
- [5] Z. Nickiewicz, M. Skiers, J. Mater. Proc. Tech. 175(1-3), 306 (2006).
- [6] Е.А. Levashov, V.F. Andreev, V.V. Kurbatkina, Binder for the Fabrication of diamond tool // Pat. 2009107291 AI US, В22F1/00. – Publ. 30.04. 2009.
- [7] М.О. Бондаренко, А.Ф. Лисовський, В.А. Мечник, Надтвердий композиційний матеріал // Пат. 63989 Україна, МПК В24Д3/04, В24Д3/06; Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України. – Заяв. 04.04.2011; опубл. 25.10.2011; Бюл. № 20.–4с.
- [8] M. Seal, Phys. Stat. 3(4), 658 (1963).
- [9] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, Наук. пр. ДонНТУ. Сер. Гірнично-геологічна 181(14), 143 (2011).
- [10] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун, Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ 32(32), 18 (2009).
- [11] В.А. Мечник, Проблемы машиностроения 10(3), 87 (2007).
- [12] В.А. Мечник, Проблемы машиностроения 10(4), 92 (2007).
- [13] Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, О.Г. Кулик, В.А. Мечник, Физическая мезомеханика 7(3), 79 (2004).

- [14] Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий, Тугоплавкие соединения (Металлургия, Москва, 1976).
- [15] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун, Наук. вісн. НГУ 11, 6 (2009).
- [16] М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, О.О. Куракевич, М.В. Супрун, Д.Л. Коростишевський, Фізика і хімія твердого тіла 12(2), 301 (2011).
- [17] В.А. Мечник, Фізико-хімічна механіка матеріалів (5), 34 (2012).
- [18] W. Kraus and G. Nolze, J. Appl. Cryst. (29), 301 (1996).
- [19] Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases (Inorganic, Philadelphia, 1974).

V.A. Mechnik

Evolution of Metal Bonding and Transition Zone Structure of Diamond- Fe-Cu-Ni-Sn and Diamond- Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂

V.N. Bakul Institute for Superhard Materials. NAS of Ukraine, Kiev, 04074, Ukraine

Investigated evolution of metal bonding and transition zone structure of diamond – Fe – Cu – Ni - Sn and diamond – Fe – Cu – Ni – Sn - CrB₂ sintered in molds in a muffle furnace with subsequent hot pressing. The mechanisms that contribute to the improvement of mechanical properties of such composites depending on their production technology have been elucidated.

Keywords: diamond, iron, copper, nickel, tin, interaction layer, transition zone, phase, composite, decarburization, pressure, temperature, structure, properties, wear resistance.