

В.А. Мечник

ВЛИЯНИЕ $p - T$ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА АЛМАЗ – (45,9Fe + 28,8Cu + 8,1Ni + 7,2Sn + 10,0CrB₂)

INFLUENCE OF $p - T$ TERMS OF BAKING ON STRUCTURE AND PROPERTIES COMPO DIAMOND – (45,9Fe + 28,8Cu + 8,1Ni + 7,2Sn + 10,0CrB₂)

Исследованы структурные особенности и прочностные свойства многокомпонентного алмазосодержащего композита, полученного спеканием в обычной муфельной печи. Показано, что увеличение давления прессования и времени выдержки под давлением совершенствует структуру и повышает прочностные свойства композита.

Ключевые слова: алмазосодержащий композит, спекание, алмаз-матрица.

Введение. Сверхтвердые композиционные алмазосодержащие материалы (СКАМ) на основе железа, меди, никеля и олова занимают особое место в современной промышленности, являясь ценным исходным материалом для изготовления различных инструментов. Научно-технический прогресс остро повысил требования к таким СКАМ, в связи с чем возрос интерес к физическим явлениям и условиям, определяющим различные свойства. СКАМ на основе металлических матриц должны обладать высокими значениями по твердости, прочности, термо- и износостойкости, иметь возможность к алмазозатачиванию и быть химически инертными к реагентам смазочно-охлаждающей жидкости. В работах [1, 2] было показано, что структура и физико-механические свойства композита алмаз – (51Fe + 32Cu + 9Ni + 8Sn) (здесь и далее в масс. %) существенно зависят от способа спекания. В [3] также отмечалось, что введение в состав исходных веществ добавки порошков диборид хрома CrB₂ при спекании в обычной муфельной печи с последующим прессованием при давлении $p = 160$ МПа и времени выдержки под давлением $t = 1,0$ мин существенно улучшает структуру и прочностные свойства такого композита.

Известно, что основными внешними факторами, влияющими на структуру и физико-механические свойства СКАМ являются давление p и время вы-

держки под давлением t . Поэтому представляется актуальным выяснить как влияют p и t на структуру и прочностные свойства композита алмаз – (45,9Fe + 28,8Cu + 8,1Ni + 7,2Sn + 10,0CrB₂) за пределами работы [3].

Объекты и методы исследований. В качестве изучаемых объектов взяты образцы состава алмаз – (45,9Fe + 28,8Cu + 8,1Ni + 7,2Sn + 10,0CrB₂) размерами 40,0×10,0×3,2 мм, полученные спеканием в обычной муфельной печи с выдержкой 60 мин при температуре $T = 1123$ К с последующим прессованием на гидравлическом прессе по технологическому режиму табл. 1. Перед спеканием образцов изготавливали брикеты размерами 40,0×18,0×3,2 мм путем прессования исходной смеси при комнатной температуре и давлении $p = 300$ МПа. Затем брикеты собирали в специальную пресс-форму и осуществляли спекание. Спеченные образцы 1, 2 и 3 подвергали шлифовке алмазным кругом с последующей полировкой специальной пастой.

Для приготовления шихты использовали алмазы каталитического синтеза (АС 160 Т) зернистостью 400/315 (мкм), порошки железа (ГОСТ 9849-86), меди (ГОСТ 4900-75), никеля (ГОСТ 9722-79), олова (ГОСТ 9723-73) и диборида хрома с общим содержанием примесей менее 0,7 масс. %.

Таблица 1

Исходный состав композита и технологические режимы спекания

№ обр.	Исходный состав, масс. %					Температура спекания, T , К	Время спекания, t_c , мин	Давление, p , МПа	Время выдержки под давлением, t , мин
	Fe	Cu	Ni	Sn	CrB ₂				
1	45,9	28,8	8,1	7,2	10,0	1123	60	130	1,0
2							60	160	1,0
3							60	160	3,0

Исходные порошки, размеры которых не превышали 5 мкм, в нужной пропорции смешивали в среде спирта. В полученную смесь добавляли алмазы в количестве 2,2 карата на 1 см³ шихты (что соответствует относительной концентрации алмазов $K = 50$) и перемешивали до требуемого качества.

Методология структурных исследований была выбрана исходя из известных представлений о формировании прочностных свойств алмазосодержащих материалов. Для количественного и качественного анализа различных областей исследуемых образцов использовали растровый электронный микроскоп

BS-340 с системой цифровой обработки изображения и энергетическим анализатором рентгеновским спектром Link-860. Фазовый анализ проводили по рентгенограммам, снятым на дифрактометре ДРОН-2 в

фильтрованном излучении $\text{CuK}\alpha$ путем непосредственного сканирования в диапазоне углов 2θ от 12 до 150. Первичную обработку дифрактограмм проводили с помощью компьютерной программы PCPDF Win.

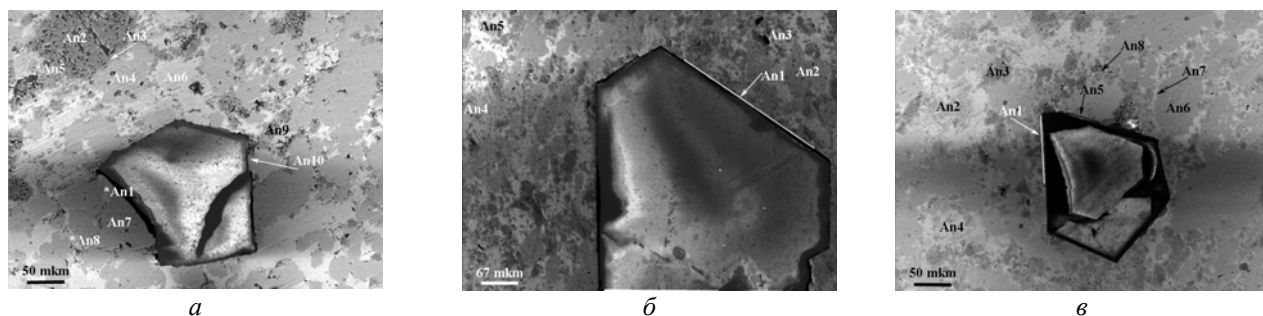


Рис. 1. Микроструктурные изображения поверхности исследуемых образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) в окрестности частицы алмаза

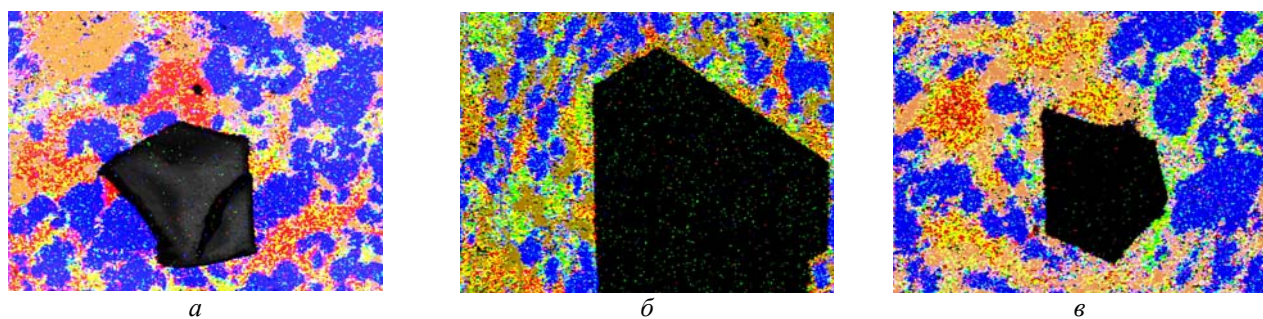


Рис. 2. Изображение поверхности образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) в характеристическом рентгеновском излучении элементов: Fe – синий; Cu – красный; Ni – зелёный; Sn – светло-зелёный; Cr_2 – оранжевый

Микротвердость образцов изучали на микротвердомере ПМТ-3 индентором Виккерса при нагрузке 50 Г ($\approx 0,49$ Н). Размеры отпечатков, нанесенных на поверхности шлифов на различном расстоянии от зерен алмаза, измеряли на микроскопе NU-2E фирмы Carl Zeiss Jena при увеличении 750 в режиме фазового контраста. При испытании на прочность образцов определяли пределы прочности при сжатии и изгибе по стандартной методике.

Анализ результатов. Целью работы было расширение экспериментальных данных о структурных и фазовых превращениях, а также прочностных свойствах, связанных с интенсивным массопереносом при изменении давления прессования и времени выдержки под давлением в исследуемых СКАМ на окончательном этапе процесса изготовления. Типичные фрагменты микроструктуры в матрице в окрестности частицы алмаза образцов показано на рис. 1, а, б, в. На рисунке четко видно, что в образцах на поверхности контакта алмаз-матрица отсутствуют зазоры, полости и микропустоты, хотя в образце 1, полученном при меньших значениях p и t , на поверхности раздела фаз наблюдаются микропустоты и более крупнозернистая структура (рис. 1, а). Дальнейшее увеличение давления прессования и времени выдержки образцов 2 и 3 под давлением приводит к измельчению структуры с уменьшением размеров зерен составляющих матрицу и более равномерному распределению ком-

понентов по всему сечению образца (рис. 1, б и в). Относительно крупные включения CrB_2 в образце 1 (рис. 1, а) становятся более мелкими и хорошо видны на фоне эвтектики (образец 3, рис. 1, в). Полученные результаты указывают на то, что с увеличением p и t происходят интенсивные диффузионные и химические процессы, которые и приводят к улучшению структуры в образцах 2 и 3.

Съемки поверхности образцов СКАМ в характеристическом рентгеновском излучении элементов позволяют глубже исследовать диффузионные процессы и уточнить их роль в улучшении структуры (рис. 2, а, б, в). Количественные данные полученных результатов приведены в табл. 2.

Изображения поверхности образца 1 свидетельствует о слабой или недостаточной диффузии исходных веществ на межфазных границах и в металлической зоне вблизи частицы алмаза (см. рис. 2, а). На изображениях поверхности образцов 2 и 3 в различных структурных составляющих металлической зоны вокруг алмазного зерна отчетливо видно присутствие всех элементов матрицы, то есть железа, меди, никеля, олова и диборид хрома (см. рис. 2, б и в). Лишь образец 2, который спечен при меньших значениях времени под давлением, содержит меньшее количество CrB_2 чем образец 3. При увеличении времени выдержки композита под давлением концентрация элементов

шихты выравнивается по всей поверхности образца (см. рис. 3, в), в том числе и на межфазных границах, что и способствует формированию мелкозернистой структуры. Полученные результаты дают

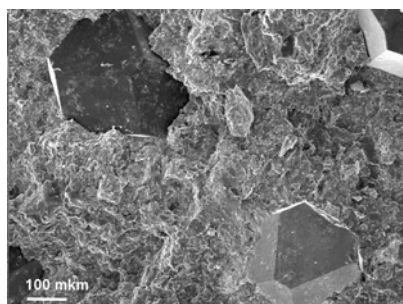
основания полагать, что диффузионные и химические процессы сыграли ключевую роль в улучшении структуры и повышении прочностных свойств в образце 3.

Таблица 2

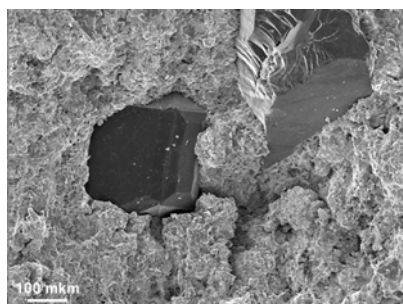
Рентгеноспектральный анализ исследуемых образцов

Номер образца	Обозначение замера	Содержание элементов, масс. %					Фазы
		Fe	Ni	Cu	Sn	Cr	
1	An 1	16,4	5,7	74,0	1,8	2,1	γ_{Cu}
	An 2	3,9	0,8	2,7	0,8	91,8	CrB_2
	An 3*	5,2	19,0	44,2	8,1	23,5	
	An 4	98,0	1,0	1,0	–	–	α_{Fe}
	An 5	45,8	4,6	39,2	6,2	4,2	γ_{Fe}
	An 6	–	1,5	96,3	2,2	–	γ_{Cu}
	An 7	95,3	1,5	2,6	–	0,6	α_{Fe}
	An 8	10,4	8,5	71,4	7,9	1,8	γ_{Cu}
	An 9	18,8	8,5	37,5	15,0	20,2	γ_{Cu}
	An 10	6,9	4,2	69,2	12,8	7,1	γ_{Cu}
2	An 1	2,4	10,6	69,3	11,0	6,7	γ_{Cu}
	An 2	96,8	1,7	0,9	–	0,6	α_{Fe}
	An 3*	1,3	16,5	34,7	5,8	41,7	
	An 4*	12,3	12,7	39,6	13,3	22,1	
	An 5*	21,5	10,7	30,0	21,8	16,0	
	An 6	1,9	–	1,3	–	96,8	CrB_2
	An 7	0,7	14,7	45,6	37,9	1,1	γ_{Cu-Sn}
	An 8	0,6	58,6	17,1	13,8	9,9	γ_{Ni}
3	An 1*	2,2	24,9	24,0	6,9	42,0	
	An 2	–	4,2	85,4	6,4	4,0	γ_{Cu}
	An 3	2,7	5,6	5,5	1,0	85,2	CrB_2
	An 4	4,1	5,4	73,2	11,8	5,5	γ_{Cu}
	An 5*	39,8	7,1	41,2	8,9	3,0	
	An 6	99,3	0,7	–	–	–	α_{Fe}
	An 7	5,6	16,5	39,7	38,2	–	γ_{Cu-Sn}
	An 8*	1,2	15,2	39,4	7,7	36,5	
	An 9	–	3,1	82,0	12,8	2,1	γ_{Cu}
	An 10	1,5	–	2,6	–	95,9	CrB_2

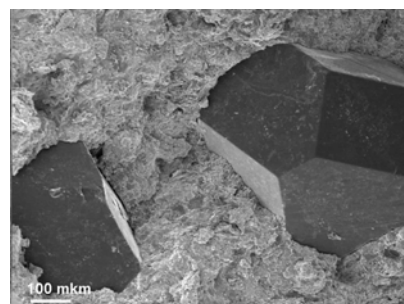
* Результаты, помеченные звездочками, допускают неоднозначные трактования. Возможно, сканирование проводилось в области, включающей смесь фаз.



а



б



в

Рис. 3. Микроструктурные изображения поверхности излома исследуемых образцов: 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Так, методами рентгеноспектрального анализа установлено, что структура образца 1 состоит из ОЦК твердых растворов на основе $\alpha - Fe$ (An 4, An 7), ГЦК твердых растворов с различным содержанием элементов (с преобладанием меди An 1, An 6, An 8, An 10 или железа An 5) и твердого раствора на осно-

ве CrB_2 (An 2). При спекании образцов 2 и 3 при больших значениях p наблюдается еще образование $\beta -$ и $\gamma -$ фаз на основе двойных соединений системы $Cu - Sn$, An 5 и An 7 соответственно (см. табл. 2). Фазовый состав образца 3, полученного при большем времени выдержки под давлением, аналогичен

составу образца 2 и отличается лишь содержанием исходных веществ в твердых растворах.

Значения твердости, пределов прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{и}$ в исследуемых образцах

также зависят от технологических условий спекания. При увеличении давления прессования значения микротвердости композита увеличиваются (табл. 3).

Таблица 3

Прочностные свойства образцов

№ образца	Твердость при нагрузке 0,49 Н (ГПа)			$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{и}$, МПа	Плотность, Г/см ³
	светлые фазы	смешанные фазы	темные фазы			
1	2,0 – 2,1	2,1 – 2,6	2,7 – 3,9	600	550	7,75
2	2,2 – 2,3	2,3 – 2,9	3,9 – 4,9	800	530	7,92
3	2,4 – 2,5	2,5 – 3,8	6,1 – 7,2	> 800	500	8,00

Лучшие результаты, полученные в образце 3, достигают значений 7,2 ГПа. Твердость изолированных включений диборида хрома сохраняется равной исходной (≈ 40 ГПа), что соответствует справочным данным [4]. Значения $\sigma_{сж}$ при увеличении давления прессования возрастают до 800 МПа, при увеличении времени выдержки под давлением в образце 3 – более 800 МПа. Предел прочности при изгибе $\sigma_{и}$ при увеличении p и t незначительно уменьшается.

Микроструктурные изображения поверхности излома исследуемых образцов (рис. 3, а, б, в) показывают, что обеспечение плотного контакта алмаз-матрица также зависит от p и t . Так, из рис. 3, б и в видно, что на поверхности излома образцов 2 и 3, которые спечены при больших значениях p в отличие от образца 1, не имеется выпавших зерен алмаза из матрицы. Отличительной особенностью образца 3, полученного при больших значениях t , является то, что он имеет более рельефную поверхность излома. Это обстоятельство еще раз свидетельствует о высоких значениях прочностных свойств композита 3.

Как видно, СКМ на основе многокомпонентных металлических матриц образуются с требуемыми структурами и свойствами в том случае, как только условия спекания становятся подходящими. Для выявления этих условий эмпирическим путем требуется большой объем работ и затрат. Эмпирические методы исследования дают положительные результаты только в том случае, когда в композите уже произошло улучшение структуры. При неправильном определении $p - t$ условий спекания и химического состава веществ такие методы, независимо от применяемой аппаратуры, не смогут выявить механизма улучшения структуры композита. Для его выявления необходимо извлекать первичную информацию о физическом состоянии спекаемого материала и разработать новые критерии контроля качества готового композита.

Выводы. Присутствие CrB_2 в смеси алмаз – (Fe + Cu + Ni + Sn) совершенствует структуру матрицы в окрестности частицы алмаза, улучшает алмазоудержание и повышает прочностные свойства композита. Однако влияние CrB_2 на структуру композита и механизм его взаимодействия с исходными веществами окончательно не выяснены, что представляет самостоятельный интерес в дальнейших исследованиях.

Существенное улучшение структуры и повышение прочностных свойств композита выявлено при его спекании в обычной муфельной печи с последующим прессованием при давлении 160 МПа и времени выдержки под давлением 3,0 мин.

Список литературы

1. Мечник В.А. Структурные особенности и свойства композитов алмаз – (51Fe + 32Cu + 9Ni + 8Sn), отличающихся способом спекания // Науковий вісник НГУ. – 2007. – № 7. – С. 10-14.
2. Формирование структуры и свойств сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов / Новиков Н.В., Мечник В.А., Бондаренко Н.А. и др. // Доповіді НАН України. – 2003. – № 11. – С. 88-90.
3. Влияние добавки CrB_2 на структуру и свойства алмазного композита на основе Fe + Cu + Ni + Sn / В.А. Мечник, Н.А. Бондаренко, О.Г. Кулик и др. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его применения и изготовления: // Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2003. – С. 250-255.
4. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

Досліджено структурні особливості та міцнісні властивості багатокомпонентного алмазовмісного композита, отриманого спіканням у звичайній муфельній печі. Показано, що збільшення тиску пресування і часу витримки під тиском удосконалює структуру і підвищує міцнісні властивості композита.

Ключові слова: алмазовмісний композит, спікання, алмаз-матриця.

Structural peculiarities and strength of the multicomponent diamond-containing composite sintered in the regular muffle furnace are investigated. The increase of the cintering pressure along with the duration of its application are shown to lead towards the perfectioning of the composite's structure and improvement of its strength [properties].

Key words: Diamond-Composite, sintering, diamond-matrix.

Рекомендовано до публікації д.т.н. В.В. Соболевим 19.02.10