

- мической обработке: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2006.
5. Кипарисов С. С., Нарва В. К., Лошкарева Н. С. // Спеченные износостойкие материалы: Науч. тр. МИСиС. М.: Металлургия, 1976. С. 51–53.
6. Ружицкая Е. В. Исследование и разработка механохимической технологии получения карбидостали на основе стружкоотходов быстрорежущей стали Р6М5: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Владивосток: ДВФУ, 2006.
7. Ружицкая Е. В. // Вестн. инж. шк. ДВФУ. 2012. № 4 (13). С. 42–49.
8. Пат. 2301721 (РФ). Способ получения легированной карбидостали / А. Т. Евтушенко, С. С. Торбунов, С. Пазарэ. 2007.

УДК 621.762 : 620.22-419 : 669.25

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА СВЯЗКИ Cu-Fe-Co-Ni ДЛЯ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

© 2014 г. **П. А. Логинов, В. В. Курбаткина, Е. А. Левашов, В. Ю. Лопатин, А. А. Зайцев, Д. А. Сидоренко, С. И. Рупасов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 16.01.14 г., подписана в печать 19.01.14 г.

- П. А. Логинов** – инженер НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.
- В. В. Курбаткина** – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН. E-mail: vvkurb@mail.ru.
- Е. А. Левашов** – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой порошковых материалов и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.
- В. Ю. Лопатин** – канд. техн. наук, доцент, ученый секретарь кафедры ПМиФП. Тел.: (495) 638-44-09. E-mail: lopatin63@mail.ru.
- А. А. Зайцев** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: aazaitsev@bk.ru.
- Д. А. Сидоренко** – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.
- С. И. Рупасов** – ст. науч. сотр. кафедры ПМиФП. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: rupasov@misis.ru.

Изучены особенности влияния наноразмерных добавок WC, ZrO₂, а также микрометровых частиц гексагонального BN на уплотняемость при холодном прессовании брикетов, усадку при твердофазном спекании, а также на механические свойства (предел прочности на изгиб, твердость) порошковых сплавов в системе Cu-Fe-Co-Ni. Показано, что введение легирующих добавок WC, ZrO₂ и гексагонального BN незначительно влияет на сопротивление шихты уплотнению при холодном прессовании, а при спекании они являются дополнительным диффузионным барьером, увеличивая энергию активации. За счет реализации эффекта дисперсного упрочнения в компактном композите достигнуто увеличение твердости до 7 HRB и прочности до 200 МПа.

Ключевые слова: металлматричные композиты, дисперсное упрочнение, наночастицы, кинетика спекания, энергия активации спекания.

There were investigated peculiarities of nano sized additions' influence WC, ZrO₂, as well as micrometric particles of hexagonal BN on compatibility under cold pressing of briquettes, shrinkage under solid-phase sintering, as well as on mechanical properties (bending strength, hardness) of powder alloys in the system Cu-Fe-Co-Ni. There was showed that introduction of alloy additives WC, ZrO₂ and hexagonal BN has negligible influence on resistance of charging material to packing under cold pressing, and under sintering these additives are additional diffusion barrier, increasing energy of activation. At the expense of realization of dispersion hardening effect in compact composite was reach increase of hardness up 7 HRB and strength up 200 MPa.

Key words: metal matrix composite, dispersion hardening, nano particles, kinetics of sintering, energy of activation, sintering.

ВВЕДЕНИЕ

Введение в состав сплава высококомодульных наноразмерных частиц, инертных по отношению к матрице, широко применяется для повышения механических и трибологических свойств

металломатричных композитов (ММК) [1–6]. Эти материалы представляют интерес благодаря сочетанию повышенных показателей прочности, модуля упругости, ударной вязкости, трещиностойкости и износостойкости [7, 8]. В роли упрочняющих фаз используют нанопорошки таких соединений,

как WC, NbC, SiC, Si₃N₄, ZrO₂, Al₂O₃, нанотрубки углерода и нитрида бора, фуллерены и др. [9–16]. Согласно представлениям теории дисперсного упрочнения наночастицами наибольший эффект создается при следующих условиях: содержании упрочняющей фазы 3–15 об.%, размере частиц 10–50 нм и среднем расстоянии между ними 0,1–0,5 мкм. В работе [17] рассмотрены 3 основных упрочняющих фактора при введении твердых наночастиц в объем металлических сплавов:

- влияние распределения нагрузки упрочняющими частицами;
- увеличение плотности дислокаций из-за разницы коэффициентов термического расширения между матрицей и упрочняющими частицами;
- упрочняющий эффект Орована, связанный с торможением дислокаций на твердых частицах [18].

Дисперсно-упрочненные ММК широко используются в различных отраслях промышленности. Одной из перспективных областей их применения является производство режущих инструментов из сверхтвердых материалов (СТМ). На основе ММК могут быть изготовлены связки, удерживающие абразивные зерна. За счет введения в связку наночастиц и повышения ее прочностных свойств и износостойкости увеличивается долговечность инструмента. Известно, что прочность на изгиб хорошо коррелирует с прочностью алмазоудержания [19]. При повышении удерживающей способности связки обеспечивается меньшее значение глубины заделки абразивных зерен и, следовательно, растет их коэффициент использования. Это позволяет получить инструмент, обладающий повышенным ресурсом.

Одним из наиболее распространенных способов получения дисперсно-упрочненных ММК является метод порошковой металлургии, который обеспечивает равномерное распределение компонентов по объему, в том числе нанодисперсных [20]. При этом в зависимости от способа введения, природы и количества легирующей добавки нанодисперсные частицы оказывают влияние на такие технологические параметры порошковой смеси, как формуемость и спекаемость [21–23]. В ряде работ [24, 25] исследовалось влияние нанодисперсных добавок WC, ZrO₂ на свойства металлических связок, в том числе состава Cu–Ni–

Fe–Sn, применяемого для алмазного режущего инструмента.

Металломатричные композиты в системе Cu–Fe–Co–Ni находят применение в качестве связки для закрепления зерен алмаза и кубического нитрида бора в режущих элементах сегментных отрезных кругов и канатных пил, предназначенных для обработки чугунов и труднообрабатываемых сталей [26–28]. Применительно к этой группе ММК исследования по наномодифицированию ранее не проводились.

Поэтому целью данной работы является изучение влияния высокомолекулярных наночастиц WC, ZrO₂, а также гексагонального нитрида бора (h-BN) на уплотняемость при холодном прессовании брикетов, усадку при твердофазном спекании, а также на механические свойства (предел прочности на изгиб, твердость) связок состава Cu–Fe–Co–Ni.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов для разрабатываемых наномодифицированных ММК применялись порошки состава, мас. %: 50Cu–25Fe–25Co с размером частиц $d = 2 \div 12$ мкм производства «Eurotungstene» (Франция) и карбонильного никеля марки ПНК-УТЗ производства ОАО «Кольская горно-металлургическая компания» (Россия) с $d = 2 \div 15$ мкм. Содержание в них примесей не превышает 1 %. В качестве легирующих добавок были использованы плазмохимические нанопорошки WC ($d = 20 \div 100$ нм) и ZrO₂ (10–40 нм), а также порошок h-BN (1–10 мкм), которые вводились в количестве 3 об. % [29, 30].

Смешивание порошков осуществлялось в двухконусном смесителе и в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки МПП-1. Порошковая смесь исходного состава (без модифицирующих добавок) была приготовлена обоими способами, для того чтобы оценить влияние высокоэнергетической обработки на ее морфологию, гранулометрический состав, формуемость и спекаемость (при использовании ПЦМ она будет обозначена как Cu–Fe–Co–Ni«0»). Смеси с легирующими добавками WC, ZrO₂, h-BN готовились только в ПЦМ, так как данный тип смесителя обеспечивает диспергирование конгломератов наночастиц и

их равномерное распределение по объему многокомпонентной смеси [25]. Время смешивания в двухконусном смесителе составляло 60 мин, продолжительность обработки порошков в ПЦМ – 3 мин при соотношении масс шихты и шаров 1 : 15.

Морфология порошков анализировалась на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi» S-3400N, оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Гранулометрический состав и средний размер частиц определялись с помощью микроанализатора Fritsch Analysette 22 MicroTec plus.

Прессование порошковых смесей осуществлялось в стальных пресс-формах с использованием сервогидравлической машины LF-100 kN фирмы «Walter+Bai AG» (Швейцария), подключенной к компьютеру с программным обеспечением, позволяющим осуществлять автоматическую регистрацию положения пуансона и давления («DIONPro»). Программой были построены зависимости перемещения пуансона от давления по 2000–5000 точкам. После дополнительных расчетов по этим данным были получены графики зависимости относительной плотности от давления. Диапазон давлений, в котором были сняты кривые, составлял от 1 до 100 МПа, погрешность измерения – 1 % при $P \leq 12,5$ МПа и 0,5 % при $P = 12,5 \div 100$ МПа.

Кинетику процесса спекания исследовали при температурах $t = 750, 800, 850, 900$ °С и изотермических выдержках $\tau = 15, 30, 45, 60$ мин. Все образцы (предварительно спрессованные при $P = 30$ МПа брикеты) спекали одновременно в стальной лодочке.

Для определения механических свойств полученных ММК были изготовлены компактные образцы методом горячего прессования на прессе марки DP-475 фирмы «Dr. Fritsch» (Германия). Процесс проводили в атмосфере азота при $t = 850$ °С, $\tau = 3$ мин и $P = 3,5$ МПа. Плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах марки GR-202 фирмы AND-1 с точностью 10^{-4} г. Предел прочности на изгиб определяли по результатам испытаний на универсальной сервогидравлической машине LF-100 kN. Твердость горячепрессованных образцов оценивали на твердомедре Wolpert Rockwell Hardness Tester марки «Wolpert» 600 MRD по шкале В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены графики прессования порошков, приготовленных в двухконусном смесителе и ПЦМ, а также смесей, содержащих легирующие добавки WC, ZrO₂, h-BN. Все кривые имеют схожий характер. Относительная плотность (Θ) смеси, засыпанной в пресс-форму и подпрессованной пуансоном вручную, составила 32–33 %. Кривые прессования имеют 2 характерных участка, разделенных точкой перегиба. Участки *a*, соответствующие $P \leq 10$ МПа, отвечают уплотнению порошка путем перегруппировки частиц под давлением или структурной деформации. На этой стадии прессования относительная плотность порошковых заготовок быстро увеличивается с ростом приложенного давления. При $P \sim 10$ МПа эта стадия сменяется упругопластической деформацией, и на участке *б* зависимость $\Theta(P)$ близка к линейной. В диапазоне $P = 10 \div 100$ МПа, соответствующем упругопластической деформации, уплотнение заготовки достигается за счет деформирования частиц.

Основные различия в поведении смесей при прессовании обнаружены при малых давлениях на стадии структурной деформации, когда происходят перемещение частиц относительно друг друга и разрушение арок. Как видно из рис. 1, наименьшую относительную плотность при малых давлениях имеет исходный состав Cu–Fe–Co–Ni. Для смесей, полученных в ПЦМ, наблюдается

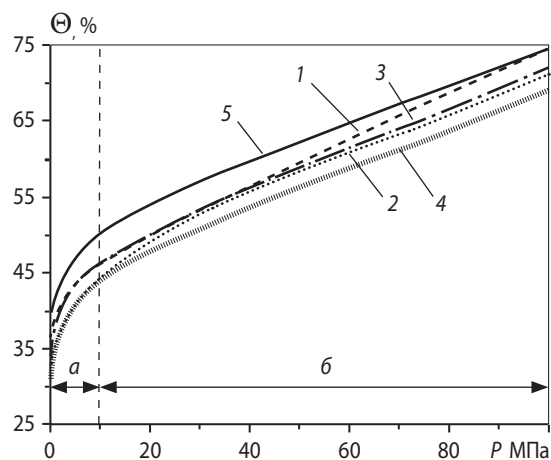


Рис. 1. Зависимость относительной плотности образцов от приложенного давления прессования

a – структурная деформация; *б* – упругопластическая деформация
 1 – Cu–Fe–Co–Ni, 2 – Cu–Fe–Co–Ni«0», 3 – [Cu–Fe–Co–Ni] + WC,
 4 – [Cu–Fe–Co–Ni] + ZrO₂, 5 – [Cu–Fe–Co–Ni] + h-BN

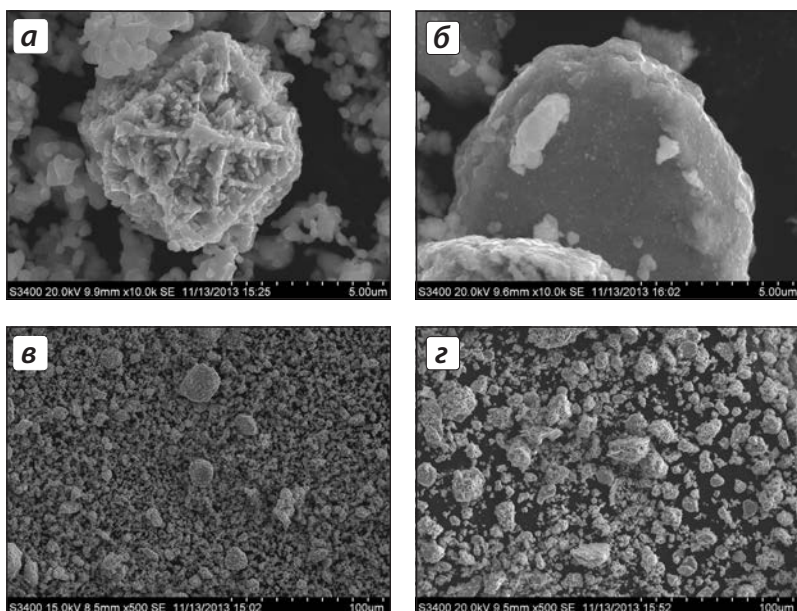


Рис. 2. Изображения частиц никеля после смешивания в двухконусном смесителе (а) и в ПЦМ (б), а также форма частиц порошков в смесях Cu–Fe–Co–Ni (в) и Cu–Fe–Co–Ni«0» (г)

более интенсивный рост относительной плотности в зависимости от давления прессования. Это связано с различиями в морфологии порошков. Частицы исходной смеси порошков Cu–Fe–Co и Ni характеризуются округлой формой и развитой поверхностью, которые не изменились после обработки в обычном двухконусном смесителе. Напротив, при смешивании в ПЦМ частицы деформируются, а их поверхность становится менее шероховатой. Изменение морфологии поверхности до и после обработки в ПЦМ можно оценить на примере частиц никеля (рис. 2, а, б).

Установлено, что обработка в ПЦМ приводит к укрупнению частиц в результате образования микрогранул. Об этом можно судить как по изображениям, сделанным на сканирующем электронном микроскопе (см. рис. 2, в, г), так и по результатам исследования гранулометрического состава (рис. 3). В порошке, полученном в ПЦМ, значительно увеличилось содержание крупных частиц с $d > 20$ мкм, что связано с их деформированием и расплющиванием. Средний размер частиц смеси, приготовленной в двухконусном смесителе, составил 8 мкм, а после ПЦМ – 11 мкм. Укрупнение порошка и выравнивание его поверхности в результате обработки в ПЦМ привели к увеличению насыпной плотности (табл. 1).

Таким образом, за счет более гладкой поверхности и гранулирования в порошках Cu–Fe–Co–Ni«0» после ПЦМ возникает меньшее внутреннее трение между частицами при прессовании и их

механическое перемещение под давлением происходит быстрее, чем при прессовании смеси Cu–Fe–Co–Ni. Лучшей уплотняемостью на стадии структурной деформации обладает образец, содержащий h-BN. Данный компонент, являясь твердой смазкой, дополнительно уменьшает межчастичное трение и способствует уплотнению.

Угол наклона кривых прессования при высоких давлениях, характеризующий скорость уплотнения на стадии пластической деформации, у всех составов, прошедших обработку в ПЦМ (вне зависимости от наличия легирующих добавок), примерно одинаков и меньше, чем у кривой, соответствующей смеси, полученной в двухконусном аппарате. Это свидетельствует о том, что данные смеси хуже уплотняются при высоком давлении прессования, что подтверждается также

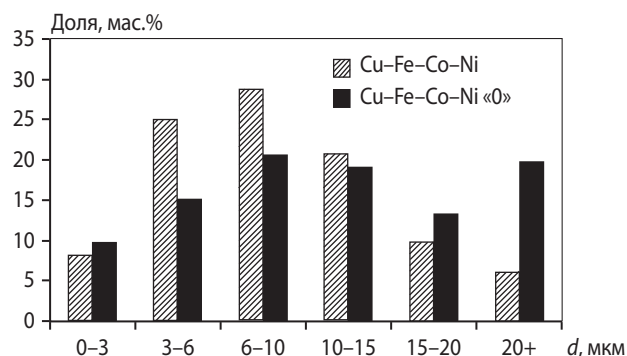


Рис. 3. Распределение по размерам частиц порошков Cu–Fe–Co–Ni до и после обработки в ПЦМ

Таблица 1. Данные по плотности порошков

Порошок	Теоретическая плотность, г/см ³	Насыпная плотность	
		г/см ³	%
Cu-Fe-Co-Ni	8,71	1,9	21,8
Cu-Fe-Co-Ni«0»	8,71	2,4	27,6
[Cu-Fe-Co-Ni] + WC	9,07	2,4	26,5
[Cu-Fe-Co-Ni] + ZrO ₂	8,65	2,4	27,7
[Cu-Fe-Co-Ni] + h-BN	8,66	2,5	28,9

расчетами, сделанными с помощью уравнения М. Ю. Бальшина [20], выражающего зависимость плотности прессовки от давления прессования:

$$\lg P = -m \lg \beta + \lg P_{\max} \quad (1)$$

где P – приложенное давление прессования; β – относительный объем прессованного образца; m – показатель прессования, характеризующий сопротивление порошка уплотнению; P_{\max} – давление прессования, обеспечивающее получение беспористого изделия.

Величины m и P_{\max} были определены графическим способом, и, судя по их значениям, приведенным в табл. 2, лучше всего при прессовании уплотняется порошок Cu-Fe-Co-Ni. Это связано с отсутствием наклепа и меньшим сопротивлением пластической деформации, так как данный состав в отличие от остальных не обрабатывался в ПЦМ. Наличие твердой смазки h-BN, содержащейся в механически обработанной смеси, не играет значительной роли на стадии упругопластической деформации. Положительный эффект от введения данной добавки обнаруживается только тогда, когда уменьшение габаритов заготовки достигается за счет механического перемещения частиц. Об этом можно судить как по значениям m и P_{\max} так и по кривым на рис. 1.

Таким образом, основной вклад в повышение давления холодного прессования вносит механическая обработка смеси в ПЦМ, приводящая к его наклепу. Введение частиц WC, ZrO₂ и h-BN

Таблица 2. Характеристики прессования порошковых смесей

Состав	m	P_{\max} , МПа
Cu-Fe-Co-Ni	3,37	260
Cu-Fe-Co-Ni«0»	3,83	370
[Cu-Fe-Co-Ni] + WC	3,71	340
[Cu-Fe-Co-Ni] + ZrO ₂	3,74	400
[Cu-Fe-Co-Ni] + h-BN	4,09	350

заметно не изменяет сопротивляемость порошка уплотнению, что следует из сравнения рассчитанных значений m и P_{\max} образцов, смешанных в ПЦМ (см. табл. 2).

Основными параметрами, по которым оценивалось влияние частиц WC, ZrO₂ и h-BN на спекаемость смеси, являются изменение относительной плотности спеченных заготовок (Θ) и энергия активации процесса спекания (E_a).

Кинетические зависимости $\Theta(\tau)$ при спекании при различных температурах представлены на рис. 4. Видно, что их характер качественно совпадает:

- относительная плотность спеченных образцов из смесей всех составов непрерывно растет с увеличением продолжительности спекания;
- наиболее интенсивная усадка происходит в течение первых 15 мин;
- рост плотности на этой стадии тем выше, чем больше температура процесса.

Для порошковых смесей Cu-Fe-Co-Ni и [Cu-Fe-Co-Ni] + h-BN максимальное значение Θ достигается уже при $t = 850$ °С, а дальнейший рост температуры приводит лишь к незначительному уплотнению. Плотность спеченных заготовок состава Cu-Fe-Co-Ni является самой высокой и составляет 92 % при $t = 850 \div 900$ °С и $\tau = 60$ мин.

Спекание смесей Cu-Fe-Co-Ni«0», [Cu-Fe-Co-Ni] + WC и [Cu-Fe-Co-Ni] + ZrO₂ происходит более интенсивно с повышением температуры от 850 до 900 °С. При этом наблюдается прирост плотности на 10 %.

Расчет энергии активации спекания (E_a) был проведен согласно методике, описанной в работах [31–35]. Другие способы оценки этого показателя, например изложенные в [36–38], в нашем случае не подходят, так как требуют знания констант, зависящих от преобладающего механизма массопереноса. Определение данных параметров является затруднительным для многокомпонентных систем типа Cu-Fe-Co-Ni.

Значение E_a может быть вычислено с помощью формулы

$$\ln v = n \ln C - n E_a / (RT) + n \ln \tau, \quad (2)$$

где v – скорость усадки, C – константа, не зависящая от температуры, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, τ – время, n – предэкспоненциальный множитель.

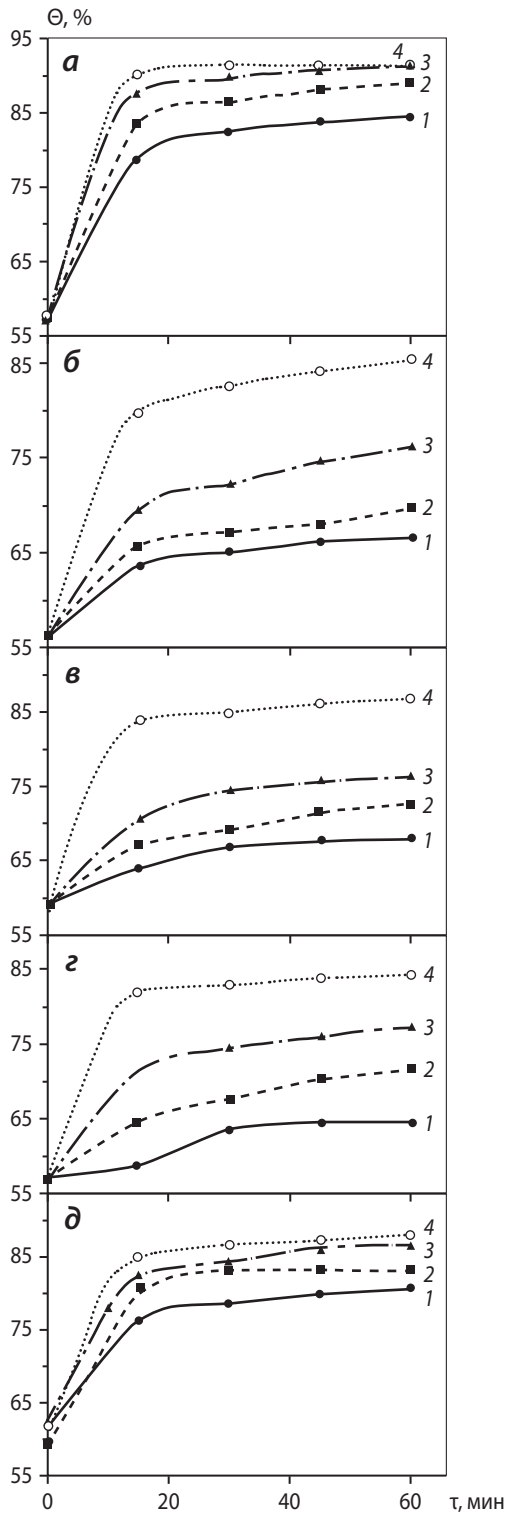


Рис. 4. Зависимость относительной плотности от изотермической выдержки при спекании при разных температурах прессовок составов Cu–Fe–Co–Ni (а), Cu–Fe–Co–Ni«0» (б), [Cu–Fe–Co–Ni] + WC (в), [Cu–Fe–Co–Ni] + ZrO₂ (г) и [Cu–Fe–Co–Ni] + h-BN (д)
1 – $t = 750$ °C, 2 – 800 °C, 3 – 850 °C и 4 – 900 °C

После дифференцирования уравнения (2) по времени при постоянной температуре по графикам зависимостей $\ln v$ от $\ln t$ (по тангенсу угла наклона кривых) найден множитель n . Энергия активации спекания также была определена графически. Тангенс угла наклона кривых, построенных в координатах $\ln v - 1/T$, равен nE_a/R . Величина E_a рассчитывалась с учетом полученного значения n . Результаты приведены в табл. 3. Пример логарифмических графиков, использованных для расчета, показан на рис. 5.

Самой низкой энергией активации спекания ($E_a = 13$ кДж/моль) обладает состав Cu–Fe–Co–Ni. Несмотря на то, что после механической обработки в ПЦМ порошковая смесь характеризуется большей концентрацией межзеренных границ, линейных и точечных дефектов, которые должны активировать процесс спекания, составы, прошедшие такой вид обработки, имеют более высокие значения E_a . По-видимому, это является следствием более активного протекания гетеродиффузионных процессов между исходными компонентами, в результате которых в образцах формируется диффузионная пористость.

Для подтверждения этого предположения на шлифованных спеченных образцах методом ЭДС исследовалось распределение элементов по сечению зерен никеля в матрице сплава Cu–Fe–Co. Как следует из рис. 6, при спекании медь активно диффундирует из частиц сплава Cu–Fe–Co, обогащая тем самым периферийные зоны никелевых зерен. Центр зерна представляет собой практически чистый никель, так как выдержка при спекании была недостаточной для прохождения диффузии по всему объему. Субмикрометровые поры в матрице сплава Cu–Fe–Co образовались из-за разницы коэффициентов диффузии меди в никель и никеля в медь. Поэтому активация диффузионных процессов при спекании заготовок из механически обработанных порошков является причиной их невысокой относительной плотности.

Введение добавок WC и ZrO₂ в матрицу дополнительно затрудняет усадку порошковых заготовок и повышает энергию активации. Процессы спекания проходят менее активно в связках, содержащих ZrO₂, чем в образцах с WC. Как было показано в работах [23, 39], диоксид циркония является химически инертной добавкой по отношению ко всем основным элементам мат-

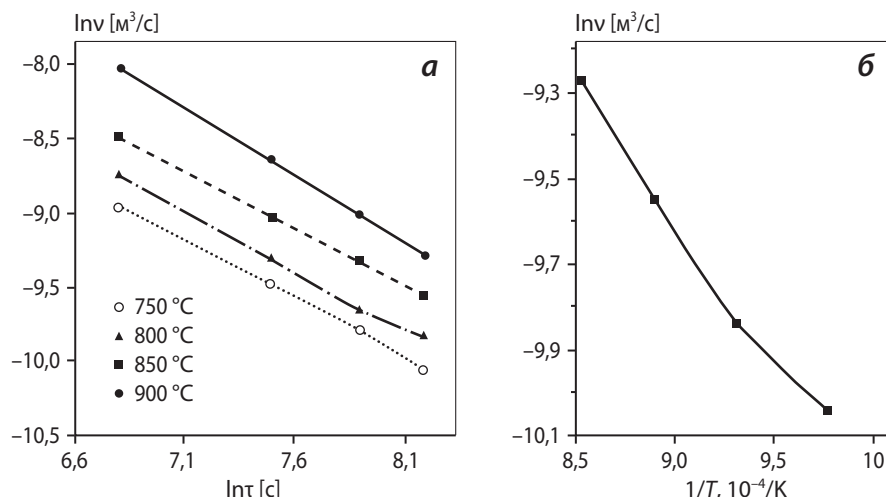


Рис. 5. Графики зависимостей $Inv - \ln\tau$ (а) и $Inv - 1/T$ (б) для определения энергии активации спекания смеси Cu-Fe-Co-Ni«0»

Таблица 3. Рассчитанные графически значения параметра n и энергии активации спекания

Состав	n_{cp}	E_a , кДж/моль
Cu-Fe-Co-Ni	0,93	13
Cu-Fe-Co-Ni«0»	0,84	64
[Cu-Fe-Co-Ni] + WC	0,75	77
[Cu-Fe-Co-Ni] + ZrO ₂	0,73	88
[Cu-Fe-Co-Ni] + h-BN	0,91	23

Таблица 4. Механические свойства и остаточная пористость исследуемых образцов ММК

Состав	$T_{пцм}$, мин	P , %	HRB	$\sigma_{изг}$, МПа	E , ГПа
Cu-Fe-Co-Ni	0	3,6	95±1	1070±30	81±6
Cu-Fe-Co-Ni«0»	3	5,4	96±1	1080±30	85±2
[Cu-Fe-Co-Ni] + WC	3	4,9	99±1	1160±10	83±3
[Cu-Fe-Co-Ni] + ZrO ₂	3	3,6	99±1	1160±50	89±3
[Cu-Fe-Co-Ni] + h-BN	3	4,0	102±1	1260±10	80±2

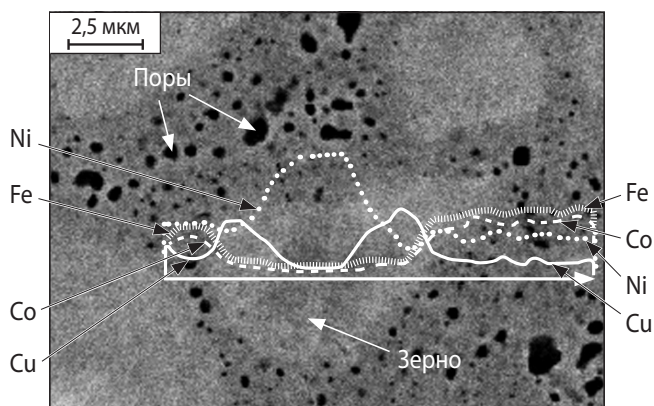


Рис. 6. Распределение элементов внутри никелевого зерна в связке Cu-Fe-Co-Ni «0» после спекания при $t = 850$ °C с выдержкой 60 мин

рицы, в то время как WC может растворяться в Co (до 5 % при $t = 900$ °C), Ni (до 7 % при 900 °C) и Fe [40]. При температурах спекания, использованных в наших экспериментах, взаимодействие наночастиц карбида вольфрама с материалом матрицы является возможным, и они могут способствовать образованию и развитию шеек в местах контактов частиц матрицы.

Энергия активации спекания смеси [Cu-Fe-Co-Ni] + h-BN ниже, чем у других порошков, прошедших механическую обработку в ПЦМ. Это может быть связано с уменьшением контактной поверхности между частицами Ni и сплава Cu-Fe-Co за счет образования прослоек из h-BN и соответствующего торможения гетеродиффузионных процессов, при котором снижается диф-

фузионная пористость. Частицы h-BN в силу особенностей кристаллического строения легко измельчаются при высокоэнергетической обработке и равномерно распределяются по объему шихты.

Для определения механических характеристик в одинаковых условиях горячего прессования были изготовлены компактные образцы ММК. Полученные данные по их свойствам и остаточной пористости приведены в табл. 4.

Видно, что легирующие добавки позволяет повысить механические свойства связки Cu-Fe-Co-Ni. Несмотря на прирост остаточной пористости на 1–2 %, введение WC и ZrO₂ приводит к увеличению твердости на 4 HRB, а прочности почти на 100 МПа по сравнению с неупрочненным дисперсными частицами материалом. Самыми высокими механи-

ческими свойствами обладает связка с h-BN, у которой по сравнению с базовым материалом твердость выше на 7 HRB, а прочность – на 200 МПа. Полученный дисперсно-упрочненный ММК является перспективной связкой для режущих инструментов из сверхтвердых материалов.

ВЫВОДЫ

1. Лучшей прессуемостью в широком диапазоне давлений обладает порошковая смесь без легирующих добавок, приготовленная смешиванием в двухконусном смесителе. Обработка порошков в ПЦМ приводит к наклепу, в результате чего смесь становится менее пластичной и хуже уплотняется на стадии пластической деформации. Введение легирующих добавок WC, ZrO₂ и h-BN оказывает влияние на прессование только на стадии структурной деформации. Расчет показателей прессования по уравнению М.Ю. Бальшина [20] показал, что данные добавки незначительно влияют на сопротивление порошка уплотнению.

2. При спекании в температурном интервале 750–900 °С порошковой смеси Cu–Fe–Co–Ni, приготовленной в двухконусном смесителе, отмечена самая интенсивная усадка. Обработка в ПЦМ приводит к замедлению усадки по причине интенсификации диффузионных процессов и образования диффузионной пористости. Нанодобавки WC и ZrO₂ уменьшают поверхность контакта между частицами Cu–Fe–Co и Ni, являясь диффузионным барьером при спекании и увеличивая значение энергии активации. Поэтому они также затрудняют процесс спекания.

3. В результате дисперсного упрочнения связки Cu–Fe–Co–Ni добавками WC, ZrO₂ и h-BN достигнуто увеличение твердости на 4–7 HRB и прочности на 80–200 МПа. При этом наилучшие результаты показала смесь, содержащая гексагональный нитрид бора.

*Работа выполнена при софинансировании
Министерства образования и науки РФ по программе
повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС»
среди ведущих мировых научно-образовательных центров
на 2013–2020 гг. (№ K2-2014-012), а также РФФИ
по проекту № 14-08-00842 в части исследования влияния
различных видов функциональных наночастиц
на формуемость механически активированных смесей.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Suna Y., Choi H., Konishi H. et al. // Mater. Sci. Eng. 2012. Vol. A 546. P. 284.
2. Nunes D., Vilarigues M., Correia J. B., Carvalho P. A. // Acta Mater. 2012. Vol. 60, № 2. P. 737.
3. Harrigan Jr W. C. // Mater. Sci. Eng. A. 1998. Vol. 244. P. 75.
4. Hemanth J. // Mater. Sci. Eng. 2009. Vol. A 507. P.110.
5. Montealegre M. I., Neubauer E., Angerer P. et al. // Composit. Sci. Technol. 2011. Vol. 71. P. 1154.
6. Cao G., Chen X., Kysar J. W. et al. // Mechan. Research Communicat. 2007. Vol. 34. P. 275.
7. Deshpande P. K., Lin R. Y. // Mater. Sci. Eng. 2006. Vol. A 418. P. 137.
8. Rahimian M., Ehsani N., Parvin N., Baharvandi H. R. // Mater. Design, 2009. Vol. 30. P. 3333.
9. Marques M. T., Livramento V., Correia J. B. et al. // J. Alloys and Compounds. 2007. Vol. 434–435. P. 481.
10. Zhang H., Yi J., Gu S. // Intern. J. Refract. Metals and Hard Mater. 2011. Vol. 29, № 2. P. 158.
11. Mazahery A., Shabani M. O. // Transact. Nonferrous Metals Soc. China. 2012. Vol. 22, № 2. P. 275.
12. Guo S., Yang J., Tanaka H., Kagawa Y. // Composit. Sci. Technol. 2008. Vol. 68, № 14. P. 3033.
13. Jiang H. J., Cao S., Ke C. B., Ma X., Zhang X. P. // Mater. Lett. 2013. Vol. 100. P. 74.
14. Sun X., Wang Y., Li D. Y. // Wear. 2013. Vol. 301, № 1–2. P. 406.
15. Genç A., Ayas E., Lütüfi Öveçoğlu M., Turan S. // J. Alloys and Compounds. 2012. Vol. 542. P. 97.
16. Liu C. Y., Wang Q., Jia Y. Z. et al. // Mater. Design. 2013. Vol. 43. P. 367.
17. Zhang Z., Chen D. L. // Scripta Mater. 2006. Vol. 54. P. 1321.
18. Orowan E. Symposium on internal stresses in metals and alloys. London: Inst. of Metals, 1948. P. 451–453.
19. Синтетические сверхтвердые материалы / Под ред. Н. Новикова. Киев: Наук. думка, 1986. Т. 2.
20. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии. М.: Изд-во МИСиС, 2002. Т. 2.
21. Levashov E. A., Kurbatkina V. V., Zaitsev A. A. // Materials. 2010. Vol. 3. P. 97.
22. Зайцев А. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 2. С. 53.
23. Зайцев А. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2008. № 2. С. 35.
24. Зайцев А. А., Сидоренко Д. А., Левашов Е. А. и др. // Сверхтв. материалы. 2012. № 4. P. 75.
25. Токова Л. В., Зайцев А. А., Курбаткина В. В. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. № 3. С. 37.
26. Konstanty J. Powder metallurgy Diamond Tools. Oxford: Elsevier Science, 2006.
27. Pat. CA 2315347 A1 (France). Micronic pre-alloyed metal powder based on three-dimensional transition metal / M. Bonneau, S. Chabard, G. Prost. 1998.
28. An K. J. // Mater. Transact. 2011. Vol. 52, № 6. P. 1334.
29. Пат. 2487005 (РФ). Связка на основе меди для изготовления режущего инструмента со сверхтвердым материалом / Е. А. Левашов, В. А. Андреев, В. В. Курбаткина и др. 2013.
30. Пат. 2487006 (РФ). Связка на основе меди для изготовления режущего инструмента со сверхтвердым материалом / Е. А. Левашов, В. А. Андреев, В. В. Курбаткина и др. 2013.
31. German R. M., Munir A. // Powder Metallurgy. 1977. Vol. 20. P. 145.

32. Panigrahi B. B., Godkhindi M. M., Das K. et al. // J. Mater. Research. 2005. Vol. 20. P. 827.
33. Panigrahi B. B., Godkhindi M. M., Das K. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 396. P. 255.
34. Goren-Muginstein G. R., Berger S., Rosen A. // Nanostructur Mater. 1998. Vol. 10. P. 795.
35. Groza J. R. // Intern. J. Powder Metall. 1999. Vol. 35. P. 59.
36. Saitou K. // Scripta Mater. 2006. Vol. 54. P. 875.
37. Paul B., Jain D., Bidaye A. C., Sharma I. G., Pillai C. G. S. // Thermochim. Acta. 2009. Vol. 488. P. 54.
38. Paul B., Jain D., Chakraborty S. P. et al. // Thermochim. Acta. 2011. Vol. 512. P. 134.
39. Zaitsev A. A., Kurbatkina V. V., Levashov E. A. // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2008. Vol. 49, № 2. P. 120.
40. Панов В. С., Чувиллин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: Изд-во МИСиС, 2001.

УДК 546.261 : 548.075

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV, V ГРУПП С НИКЕЛЕМ

© 2014 г. **В. А. Жилиев**

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 04.04.13 г., подписана в печать 18.06.13 г.

В. А. Жилиев – докт. техн. наук, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91).
Тел.: (343) 362-35-24. E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru, zhilyaev@outlook.com

Обобщены закономерности протекания реакций карбидов переходных металлов IV, V групп с никелем. Установлено, что взаимодействие близких к стехиометрии карбидов $Me^{IV,V}C$ с Ni характеризуется преимущественным растворением углерода, а сильнодефектных – металла. Соответственно изменяется и состав карбидной фазы. Скорость изменения состава карбида в процессе растворения увеличивается в ряду $Me^{IV}C \rightarrow Me^{V}C$, а также с ростом отношения Me/X в области его гомогенности. Показано, что химическая активность карбидов $Me^{IV,V}C$ в смесях с никелем является функцией термодинамической активности компонентов, входящих в их состав. Экспериментально подтверждено, что системы $Me^{IV,V}C_x (x \rightarrow 1) - Ni$ не являются квазибинарными. Установлено, что растворение никеля в решетке карбидов Me^VC приводит к подавлению фазового перехода беспорядок – порядок и стабилизации структуры типа NaCl.

Ключевые слова: карбиды, никель, взаимодействие, растворимость, реакции.

There were summarized relationships of reaction execution's carbides of transition metals of IV, V groups with nickel. There was specified that interaction of near to stoichiometry carbides $Me^{IV,V}C$ with Ni characterized by predominant carbon impregnation, and carbides with strong defective properties – metal impregnation. Accordingly, there is changed composition of carbide phase. Velocity of carbide composition's alteration in the process of impregnation increases in the range $Me^{IV}C \rightarrow Me^{V}C$, as well as with the growth of relation Me/X in the field of it homogeneity. There was demonstrated that chemical activity of carbides $Me^{IV,V}C$ in the mixtures with nickel are function of thermochemical activity of components, contained in it composition. There was affirmed experimentally that systems $Me^{IV,V}C_x (x \rightarrow 1) - Ni$ are not quasi-binary. There was demonstrated that dissolving of nickel in the lattice of carbides Me^VC leads to suppression of phase translation disorder – order and stabilization of structure of type NaCl.

Key words: carbides, nickel, interaction, solvability, reactions.

ВВЕДЕНИЕ

Металлоподобные тугоплавкие фазы внедрения (ТФВ) – кубические (типа NaCl) карбиды, нитриды и монооксиды переходных металлов IV, V групп – характеризуются уникальным сочетанием физико-механических свойств. Однако химическая активность ТФВ [1] существенно ограничивает возможности получения композиционных материалов на их основе методами

порошковой металлургии, затрудняет разработку соответствующих технологических процессов. Лишь знание специфических особенностей и закономерностей проявления межфазной активности ТФВ в контакте с различными реагентами позволяет успешно преодолеть эти трудности.

В настоящей работе обобщаются результаты исследований механизма взаимодействия карбидов переходных металлов IV, V групп с никелем,