

**В. А. Мечник^{1,*}, М. О. Бондаренко¹, Т. О. Прихна¹,
В. М. Колодніцький^{1,**}, В. Є. Моціль¹, В. В. Стрельчук²,
А. С. Ніколенко², Е. С. Геворкян³, В. А. Чишкала⁴**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова

НАН України, м. Київ, Україна

³Український державний університет залізничного транспорту,
м. Харків, Україна

⁴Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,

м. Харків, Україна

*vlad.me4nik@ukr.net

**vasylkolod56@gmail.com

Фазоутворення та фізико-механічні властивості композитів Fe–Cu–Ni–Sn–VN, спечених вакуумним гарячим пресуванням для алмазних каменеобробних інструментів

Досліджено вплив концентрації добавки нітриду ванадію (в інтервалі від 0 до 10 % (за масою)) на фазоутворення, твердість і в'язкість руйнування композиційних алмазовмісних матеріалів на основі 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn-матриці, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням. Встановлено, що додавання 10 % нітриду ванадію до складу композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn супроводжується підвищенням твердості з 3,86 до 8,58 ГПа при незначному зменшенні в'язкості руйнування з 5,55 до 4,76 МПа·м^{1/2}. Залежність твердості від концентрації нітриду ванадію H (C_{VN}) має дві характерні області, які відрізняються кутом нахилу. В інтервалі $0 < C_{VN} < 4$ % твердість зростає незначно (від 3,86 до 5,26 ГПа), а за $C_{VN} > 4$ % значно зростає твердість та зменшується розмір зерен. Показано, що зазначені показники змінюються внаслідок дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури (зменшення середнього розміру матричних фаз, утворення нових фаз $(Fe_3Ni)_{0,5}$, Cu_3Fe_{17} виділення первинних і вторинних фаз нітриду ванадію) та фазового складу композитів.

Ключові слова: композит, залізо, мідь, нікель, олово, нітрид ванадію, склад, концентрація, вакуумне гаряче пресування, структура, твердість, в'язкість руйнування.

ВСТУП

Створення композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) на основі металевих матриць, що містять залізо, мідь, нікель і олово (С_{алмаз}–Fe–Cu–Ni–Sn) становить винятковий інтерес для структурних і функціональних застосувань [1–5]. Це пов'язано з тим, що такі КАМ широко використовують для виготовлення відрізних кругів, канатних пилок, свердл-коронки,

шліфувальних і полірувальних інструментів для каменеобробної й гірничодобувної промисловості [6–10]. Безсумнівною перевагою таких КАМ в порівнянні з КАМ на основі кобальтових матриць є їх пластичність і високі різальні властивості, а також низька вартість заліза і його нетоксичність. Зацікавленість такими матеріалами обумовлена ще й можливістю досягти високих характеристик міцності і водночас зберегти високий рівень ріжучих властивостей [11, 12]. Однак відомо, що в процесі експлуатації під дією високих контактних навантажень [13] і температур [14–16] пружні властивості матриці погіршуються [17, 18], що призводить до зниження зносостійкості КАМ [19–21]. Тому особливо актуальними є дослідження підвищення зносостійкості існуючих і створення нових КАМ з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей [22–24].

Перспективним методом, який дозволяє покращити властивості композитів, є вакуумне гаряче пресування. У разі застосування цього метода рекристалізації під час спікання запобігають або зниженням температури і зменшенням тривалості спікання [25, 26], або оптимізацією процесів усадки [27]. Для підвищення рівня механічних властивостей КАМ, що розглядаються, до їх складу вводять добавки сполук перехідних металів в малій кількості порівняно з основними компонентами [30, 31]. В [32, 33] показано, що додавання 2 % CrB_2 до складу матриці $51\text{Fe}-32\text{Cu}-9\text{Ni}-8\text{Sn}^1$ КАМ, спеченого за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ з подальшим гарячим допресуванням, забезпечує підвищення його зносостійкості внаслідок зв'язування вуглецю, що з'являється під час графітизації алмазних зерен, в карбіди Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 і $\text{Cr}_{1,65}\text{Fe}_{0,35}\text{V}_{0,95}$ нанорозмірної товщини. Виявлено [34], що у разі збільшення концентрації CrB_2 (в інтервалі від 0 до 8 %) у складі композита $51\text{Fe}-32\text{Cu}-9\text{Ni}-8\text{Sn}$, спеченого за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ з подальшим гарячим допресуванням, його твердість і модуль пружності зростають. Водночас коефіцієнт тертя і швидкість зносу зменшуються у разі збільшення концентрації CrB_2 до 2 %, а далі зростають [35].

В [36] виявлено, що додавання CeO_2 , LaO_3 , Y_2O_3 і V_2O_5 до складу КАМ на основі Fe-матриці, спеченого гарячим пресуванням за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$, сприяє поліпшенню утримуючої здатності алмазів і підвищенню зносостійкості. В [37] показано, що проблему зміцнення і покращення механічних властивостей спечених гарячим пресуванням КАМ на основі Fe–Cu–Ni–Sn-матриці за температури $900\text{ }^\circ\text{C}$ та тиску 25 МПа можна вирішити шляхом введення до їх складу добавок мікропорошків Al_2O_3 і Al_{14}C_3 . В [38] досліджено вплив добавок мікропорошків SiC , Al_2O_3 і ZnO_2 на твердість і зносостійкість КАМ на основі матриць Fe–Mn–Cu–Sn, одержаних іскровим плазмовим спіканням (SPS). Показано перспективи використання цих КАМ для розробки алмазних інструментів з високими експлуатаційними властивостями. Найкращі показники механічних властивостей було досягнуто за температури $840\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 25 МПа.

В якості зміцнюючої фази КАМ на основі Fe–Cu–Ni–Sn-матриці перспективним є нітрид ванадію (VN) [25]. Нітрид ванадію порівняно з карбідами, борідами, силіцидами та іншими сполуками перехідних металів має більш низьку температуру розчинення в $\gamma\text{-Fe}$. Крім цього нітрид ванадію порівняно з іншими сполуками перехідних металів має менший параметр кристалічної ґратки, що забезпечує мінімальну дилатацію на міжфазній границі нітрид-матриця [39]. Ці два чинники сприяють реалізації більшого ефекту зміцнення та підвищенню зносостійкості композита $49,47\text{Fe}-31,04\text{Cu}-8,73\text{Ni}-7,76\text{Sn}-$

¹ Тут і далі склад КАМ приведено в % (за масою).

3VN, сформованого методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням за температури 1000 °С і тиску 30 МПа, порівняно з композитом 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn, сформованим в таких самих умовах [40]. Механізм поліпшення властивостей композита 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN полягає в тому, що VN розчиняється в γ -Fe в процесі спікання, а під час охолодження виділяється у вигляді дрібнозернистої фази [26, 41, 42]. В [43–45] також відзначено, що зменшення розміру зерна в процесі спікання композитів інших систем сприяє підвищенню їхніх механічних та експлуатаційних властивостей.

Водночас в літературі практично відсутні дані про фазоутворення, механічні і експлуатаційні властивості розглядуваних композитів з іншим вмістом добавки VN. Згідно з численними експериментальними даними, зразки таких композитів, що різняться складом і технологічними режимами виготовлення, демонструють значний розкид фізико-механічних властивостей. При зміні концентрації добавки часто змінюються такі важливі властивості композиційних матеріалів як твердість, модуль пружності, в'язкість руйнування, пластичність, коефіцієнт тертя, зносостійкість та ін. Цілеспрямоване управління властивостями (співвідношенням характеристик) композита (Fe–Ni–Cu–Sn–VN) можливе завдяки варіативності його складу і структури. Варіювання перерахованих факторів дозволяє управляти співвідношенням значень твердості, в'язкості руйнування і зносостійкості.

Метою роботи було дослідження впливу дисперснозміцнюючої добавки порошку VN в інтервалі від 0 до 10 % на фазоутворення, твердість і тріщиностійкість матеріалу матриці 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn композиційних алмазовмісних матеріалів, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням, для каменеобробних інструментів різного технологічного призначення.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідні матеріали і спосіб спікання зразків

Для спікання зразків композитів використовували порошки заліза ПЖ1М2, міді ПМС-1, нікелю ПНЕ, олова ПО-1 (ДП “Завод порошкової металургії”, Україна, м. Запоріжжя) і нітриду ванадію (CASRN 24646-85-3, ONYXMET, Poland). Порошок Fe мав середній розмір частинок $d \approx 25 \pm 10$ мкм, порошок Cu – $d \approx 20 \pm 9$ мкм, порошок Ni – $d \approx 15 \pm 8$ мкм, порошок олова Sn – $d \approx 15 \pm 8$ мкм і VN – $d \approx 0,5 \pm 0,1$ мкм. Склад вихідних сумішей і зразків композитів наведено в таблиці.

Склад вихідних сумішей і спечених зразків композитів, % (за масою)

Зразок	Fe	Cu	Ni	Sn	VN
1	51	32	9	8	–
2	50,745	31,84	8,955	7,96	0,5
3	50,49	31,68	8,91	7,92	1
4	50,235	31,52	8,865	7,88	1,5
5	49,98	31,36	8,82	7,84	2
6	48,96	30,72	8,64	7,68	4
7	47,94	30,08	8,46	7,52	6
8	46,92	29,44	8,28	7,36	8
9	45,9	28,8	8,1	7,2	10

Порошки змішували насухо в змішувачі зі зміщеною віссю обертання впродовж 8 год. Питома потужність змішувача становила 8 Вт/г. Пресування приготовлених сумішей здійснювали при кімнатній температурі на гідравлічному пресі в формах з жаростійкого сплаву за тиску 500 МПа. Спінання брикетів проводили в графітових формах вакуумним гарячим пресуванням в інтервалі температури 20–1000 °С за тиску 30 МПа впродовж 5 хв [46]. Після спінання заготовки зразків шліфували для отримання циліндрів діаметром 9,62 мм і товщиною 4,84 мм. Перед проведенням мікроструктурних і механічних досліджень поверхню спечених зразків відполіровували алмазною пастою з частинками розміром 1 мкм і колоїдним розчином з частинками оксиду кремнію розміром 0,04 мкм до отримання дзеркальної поверхні.

Рентгеноструктурні дослідження і мікромеханічна характеристика зразків

Дослідження кристалічної структури і фазового складу спечених зразків композиційних матеріалів проведено методом рентгенівської дифрактометрії (XRD) за допомогою дифрактометра ДРОН-4 у випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,1542$ нм). Ідентифікацію кристалічних фаз в зразках проведено з використанням методу рентгенівської дифрактометрії.

Для визначення твердості за Віккерсом і візуалізації відбитків індентора, а також вимірювання довжин радіальних тріщин використовували мікротвердомір Falcon 500 (“Innovates”, Holland) при навантаженні 25 Н, обладнаного цифровим мікроскопом з п’яти мегапіксельною матрицею. Для розрахунку мікротвердості і тріщиностійкості мікротвердомір Falcon 500 було оснащено ліцензійним програмним забезпеченням Impressions, що дозволило отримувати значення механічних характеристик у напівавтоматичному режимі.

Мікротвердість визначали за формулою

$$H_V = 463,6 \frac{F}{d_{\text{cp}}},$$

де F – навантаження на індентор, Н; $d_{\text{cp}} = (d_1 + d_2)/4$ – половина середньої довжини діагоналі відбитку, мкм.

В’язкість руйнування K_{Ic} композита визначали згідно [47] з виразу

$$\frac{K_{\text{Ic}} \Phi}{H d^{0,5}} = 0,15 k \left(\frac{C}{d} \right)^{-1,5},$$

де Φ – постійна Марша (~ 3), H – твердість за Віккерсом, $C = (C_1 + C_2)/2$ – середня довжина радіальних тріщин, виміряна з центра відбитка; $k = 3,2$. Значення k було визначено емпірично, використовуючи значення K_{Ic} , вимірювані стандартними методами на макроскопічних зразках.

Використовуючи співвідношення для визначення твердості за Віккерсом і формулу Еванса і Чарльза, кінцева формула для визначення тріщиностійкості набуває наступного вигляду:

$$K_{\text{Ic}} = 7,42 \cdot 10^{-2} \frac{F}{C^{1,5}}.$$

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Морфологія вихідних матеріалів

Детально морфологію порошоків заліза, міді, нікелю, олова у вільно насипному стані і вихідних сумішей для спінання зразків композиційних матеріалів розглянуто в [48], тому автори обмежилися коротким викладом даних результатів. Показано [48], що на поверхні алмазних зерен відсутні будь-які

дефекти (тріщини, сколи), що свідчить про їх якість. Частинки порошку заліза із середнім розміром 25 мкм мають неправильну форму. Спостерігаються також частинки заліза більших розмірів, які утворилися внаслідок злипання більш дрібних частинок агломерату. Частинки порошку міді розміром 20 мкм мають менш щільну і більш тонку просторову дендритну структуру з яскраво вираженими гілками, що обумовлює зменшення відносної насипної густини та перешкоджає їх щільній укладці у насипному стані. Частинки порошку нікелю із середнім розміром 15 мкм мають округлу форму і дуже щільну структуру, що обумовлює, як і в порошках заліза, високу щільність упаковки у насипному стані. Частинки порошку олова із середнім розміром 15 мкм мають округлу форму, хоча зустрічаються частинки видовженої форми. На їх поверхні спостерігали напливи металу, а також частинки малого розміру (сателіти). Округла форма частинок добре сприяє їх щільній укладці у насипному стані. Згідно [25], частинки порошку нітриду ванадію мають трифазну структуру: VN (кубічний) з параметром кристалічної решітки $a = 0,4136$ нм; VO₂ (гексагональний) з параметрами кристалічної решітки $a = 0,5743$ нм, $b = 0,4517$ нм, $c = 0,5375$ нм, які добре узгоджуються з даними картотеки ICPDS–ASTM [49]. Розмір частинок порошку VN знаходиться в інтервалі від 0,1 до 0,7 мкм (середній розмір ~ 0,5 мкм). У вихідних сумішах спостерігали відносно рівномірний розподіл компонентів, що важливо для наступного спікання зразків композитів.

Рентгеноструктурний аналіз

На рис. 1 представлено рентгенограми сформованого методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням матеріалу матриці 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn з різним вмістом інгібітора VN. Як видно, на рентгенограмах досліджуваних зразків 1–3 зареєстровано однаковий набір (110), (200) і (211) рефлексів кубічної фази, параметр кристалічної ґратки якої становить $a = 0.28741$ нм. Інтенсивність піків (110), (200) і (211) рефлексів в ґратці в зразках 1 і 2 зменшуються. Це вказує на менший коефіцієнт кристалічності в цих зразках у порівнянні зі зразком 3. Слід відзначити, що близькі параметри кристалічних ґраток мають фази Fe, (Fe₃Ni)_{0,5}, Cu₃Fe₁₇ та інші. За даними

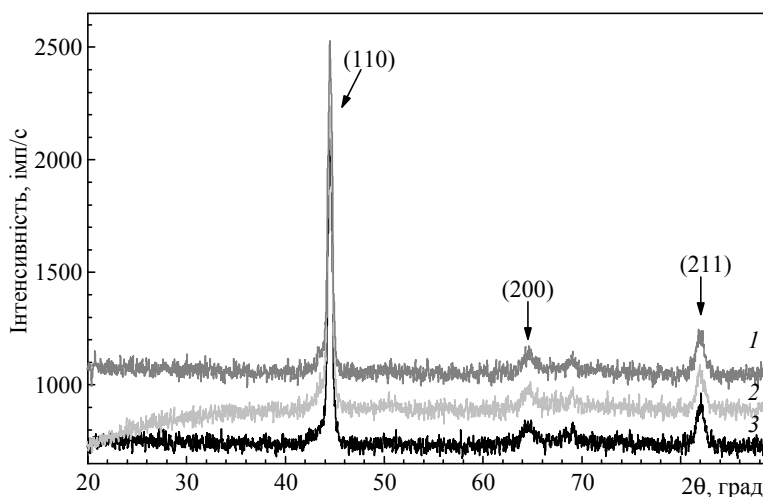


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми матеріалу матриці 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn з різним вмістом VN (зразки 1–3).

Для кращого сприйняття на цьому рисунку і далі рентгенівські дифрактограми зміщено по вертикалі.

рентгеноструктурного аналізу не можливо точно визначити, яка конкретно фаза або їх суперпозиція присутні в цих зразках. Але, якщо враховувати хімічний склад зразків 1–3, то фази Fe, $(\text{Fe}_3\text{Ni})_{0,5}$, $\text{Cu}_3\text{Fe}_{17}$ в їх складі можуть бути присутні.

В зразку 4 (рис. 2) з'являється потужний пік на 53,40 градусів та інші піки кубічної фази Cu з параметром $a = 0,36078$ нм (75 %) і фаза FeNi_3 з параметром $a = 0,35523$ нм (25 %).

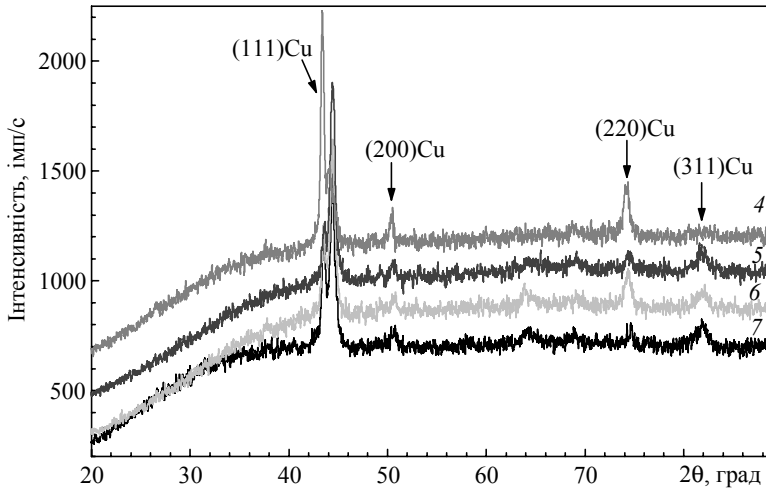


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми матеріалу матриці 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn з різним вмістом VN (зразки 4–7).

Положення піків у зразках 5–7 (рис. 3) зміщуються, що може бути обумовлено деформаціями фаз, які присутні в зразках 1–3, та міді, або виникненням нових фаз з іншою стехіометрією і новими параметрами ґратки.

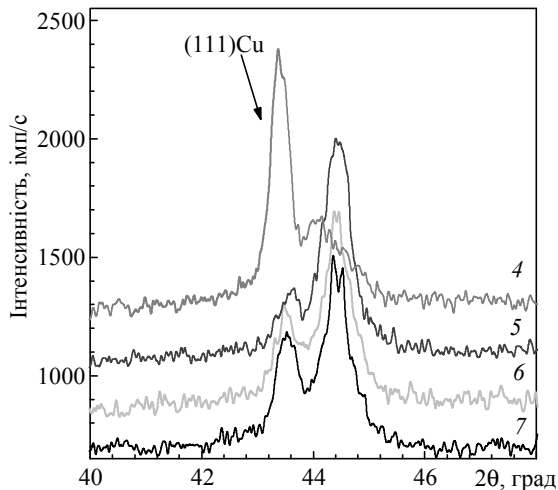


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми матеріалу матриці 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn з різним вмістом VN в області рефлексу Cu (111), зразки 4–7.

Таким чином дифракційних піків на дифрактограмах зразків 8 і 9 вказує на зменшення розміру зерен порівняно зі зразками 1–7.

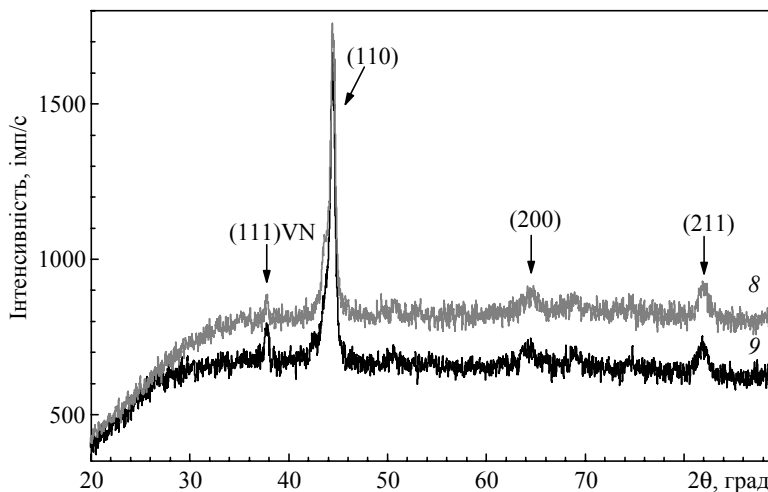
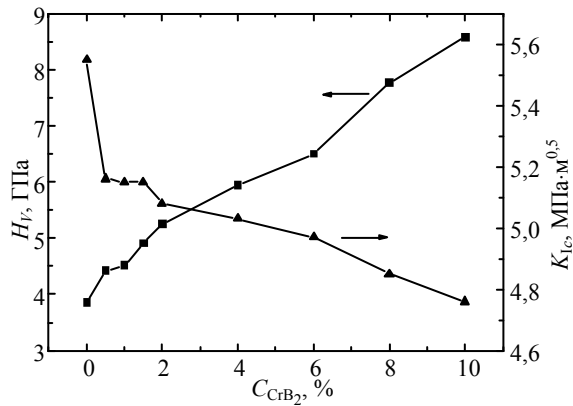


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми матеріалу матриці 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn з різним вмістом VN (зразки 8 і 9).

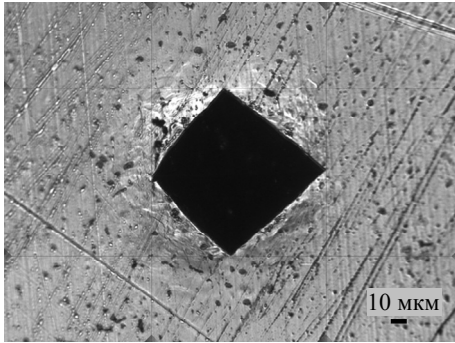
Отже, в зразках 4–9, що містять у складі добавки нітриду ванадію від 1,5 до 10 %, порівняно зі зразками 1–3, що містять добавки нітриду ванадію в малій кількості (від 0 до 1 %), виявлено збільшення параметра кристалічної ґратки з $a = 0,28741$ нм до $a = 0,4124$ нм, що може бути обумовлено деформаціями фаз, які присутні в зразках 1–3 та міді, або виникненням нових фаз з іншою стехіометрією та новими параметрами ґратки. Водночас нітрид ванадію при спіканні зразків 4–9 частково розчиняється в γ -Fe за температури ~ 980 °C і під час охолодження виділяється у вигляді самостійної дисперсної фази з одночасним здрібненням зерна [25]. Усе це може впливати на фізико-механічні властивості спечених композитів.

Механічні властивості зразків

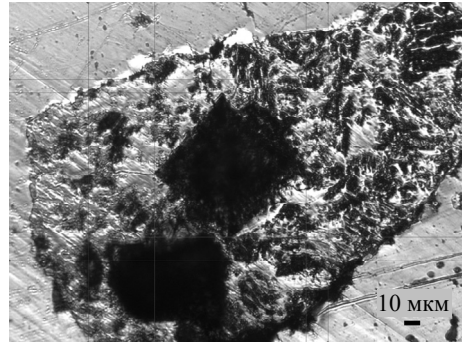
Виявлено суттєве збільшення твердості, визначеної за індентування пірамідою Віккерса, спечених композитів 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn в міру підвищення концентрації VN. Вплив вмісту VN на середні значення виміряної твердості (H) спечених зразків 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn і розрахований критичний коефіцієнт тріщиностійкості (в'язкість руйнування) показано на рис. 5. Видно (рис. 5, а, крива 1), що залежність $H(C_{VN})$ має дві характерні області, які відрізняються кутом нахилу. В інтервалі $0 \% < C_{VN} < 4 \%$ твердість зростає незначно (від 3,86 до 5,26 ГПа). Друга область ($C_{VN} > 4 \%$) характеризується більш значним зростанням твердості. Так, за $C_{VN} = 10 \%$ твердість зростає до значень 8,58 ГПа. Отже, показано, що залежність $H(C_{VN})$ має максимум за $C_{VN} = 10 \%$. Важливо відзначити, що VN діє в композиті 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn як зміцнююча добавка і чинить позитивний вплив на його структуру (спричиняє подрібнення структури) [25] і механічні властивості (підвищує твердість і зносостійкість) [41]. Вплив добавки CrB_2 в кількості 2 % і технологічних режимів гарячого пресування на характеристики міцності матеріалу матриці 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn КАМ досліджували в [33]. Виявлено, що додавання 2 % CrB_2 до складу композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn підвищує його мікротвердість з 2,93 до 4,12 ГПа. Порівняння одержаних результатів з даними [33] свідчить про перспективу використання розроблених композитів для каменеобробних інструментів різного технологічного призначення.



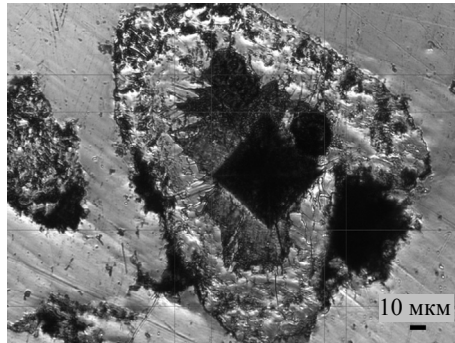
a



б



е



з

Рис. 5. Залежності твердості і в'язкості руйнування зразків 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn від концентрації VN (a) і мікрофотографії відбитків індентора, сформованих в зразках 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn з вмістом нітриду ванадію CVN = 0 (б), 4 (е) і 10 (з) % (за масою).

При дослідженні вмісту нітриду ванадію в складі композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn, навпаки, виявлено незначне зменшення в'язкості руйнування K_{Ic} . Максимальне значення $K_{Ic} = 5,35 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ спостерігали для зразка 1 за нульової концентрації нітриду ванадію. Водночас матеріал матриці в околі відбитка майже не руйнується (тріщини ледь помітні). Під час мікроіндентування зразка 2 ($C_{VN} = 0,5 \%$) виявлено, що в'язкість руйнування зменшилась до значень $K_{Ic} = 5,16 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, в матриці в околі відбитка індентора виявлено тріщини, трохи більші, ніж в зразку 1. Подальше збільшення вмісту VN у складі композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn призводить до подальшого незначного зменшення в'язкості руйнування. Цей факт нетривіальний і заслуговує на

увагу, оскільки зазвичай структурні зміни матеріалу по-різному впливають на твердість і в'язкість руйнування. Як приклад, на рис. 5, б, в, г представлено мікрофотографії відбитків піраміди Віккерса, які сформовані в зразках 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn із вмістом нітриду ванадію 0, 4 і 10 % (зразки 1, 6 і 9 відповідно). Поява чітко виражених радіальних тріщин в околі відбитків піраміди Віккерса в зразках 6 і 9 (див. рис. 5, в і г) порівняно зі зразком 1 (див. рис. 5, б) свідчить про деяке окрихчування матеріалу за вмістом в ньому добавки VN в кількості 4 і 6 %.

Спостережувані немонотонні залежності міцності досліджуваних композитів від вмісту VN є результатом складної комбінації дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури та фазового складу композитів. Відзначимо, що ефективність дисперсійного механізму зміцнення наростає зі збільшенням C_{VN} , але максимальні значення в'язкості руйнування досягаються при $C_{VN} = 0$. Такому змінюванню властивостей спечених композитів може відповідати зміна фазового складу після спікання та утворення кінцевої структури.

Отже, відсутність прямої залежності зміни структури від фазового складу композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn, а також від внеску дисперсійного механізму зміцнення від концентрації VN обумовлює нелінійну залежність зміни H (C_{VN}) і K_{Ic} (C_{VN}).

Отже, експериментально підтверджено, що використання мікропорошку нітриду ванадію для виробництва КАМ на основі металевих матриць з підвищеними механічними характеристиками методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням є перспективним для виробництва високоефективних інструментів, що використовують у каменеобробній промисловості. Водночас необхідно суворо дотримуватися оптимального співвідношення компонентів, оскільки перевищення порогового значення концентрації VN викликає деяке зменшення в'язкості руйнування і може знизити зносостійкість композита.

ВИСНОВКИ

Добавка нітриду ванадію впливає на фазоутворення і механічні властивості зразків композитів на основі 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням. Характер впливу і ефективність добавки VN залежить від її концентрації:

Спечені зразки композитів 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn із вмістом VN від 0 до 1 % (зразки 1–3) складаються зі структурних фаз Cu, Fe, $(Fe_3Ni)_{0,5}$, Cu_3Fe_{17} . В зразках 4–9, що містять у складі добавки нітриду ванадію від 1,5 до 10 %, порівняно зі зразками 1–3, виявлено збільшення параметра кристалічної ґратки a з 0,28741 до 0,4124 нм, що може бути обумовлено деформаціями фаз, які присутні в зразках 1–3 та фази Cu, або виникненням нових фаз з іншою стехіометрією та новими параметрами ґратки. Крім цього, додатково присутня фаза VN з параметром ґратки $a = 0,4124$ нм.

Додавання 10 % нітриду ванадію до складу композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn спричиняє істотне підвищення твердості за Віккерсом за навантаження 25 Н (від 3,86 до 8,58 ГПа) за незначного зменшення в'язкості руйнування (від 5,55 до 4,76 МПа·м^{1/2}). Водночас залежність H (C_{VN}) має дві характерні області, які відрізняються кутом нахилу. В інтервалі 0 % < C_{VN} < 4 % твердість зростає незначно (від 3,86 ГПа до 5,26 ГПа), а друга область ($C_{VN} > 4$ %) характеризується більш значним зростанням твердості.

Немонотонні залежності міцності досліджуваних композитів від вмісту VN є результатом складної комбінації дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури та фазового складу композитів. Водночас в зразках 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn з 4, 6, 8 і 10 %-ним вмістом нітриду ванадію (зразки 6–9) виявлено збільшення параметра кристалічної ґратки a з 0,28741 до 0,4124 нм, що може бути обумовлено деформаціями фаз, які присутні в зразках 1–3, і фази Cu, або виникненням нових фаз з іншою стехіометрією та новими параметрами ґратки.

Створення композиційних матеріалів Fe–Cu–Ni–Sn–VN з підвищеними фізико-механічними властивостями має важливе значення для розробки інструменту різного технологічного призначення, підвищення його надійності і поліпшення експлуатаційних властивостей.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана в рамках держбюджетних науково-дослідних тем відповідно до координаційних планів Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації № 0120U100105).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що у них не має конфлікту інтересів.

V. A. Mechnik¹, N. A. Bondarenko¹, T. A. Prikhna¹,
V. M. Kolodnitskyi¹, V. E. Moshchisl¹, V. V. Strelchuk²,
A. S. Nikolenko², E. S. Gevorkyan³, V. A. Chishkala⁴

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁴Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

Phase formation and physical and mechanical properties
of Fe–Cu–Ni–Sn–VN composites sintered by vacuum hot
pressing for diamond stone-working tools

The effect of the concentration of vanadium nitride additive (in the range from 0 to 10 % wt on the phase formation, hardness and fracture toughness of composite diamond-containing materials based on 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn matrix was investigated, formed by cold pressing followed by vacuum hot pressing. It was found that the addition of 10 % vanadium nitride to the 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn composite is accompanied by an increase in hardness from 3.86 to 8.58 GPa with a slight decrease in fracture toughness from 5.55 to 4.76 MPa·m^{1/2}. In this case, the H (C_{VN}) dependence has two characteristic regions that differ in the angle of inclination. In the range of 0 < C_{VN} < 4 %, the hardness increases insignificantly (from 3.86 to 5.26 GPa), and the second region (C_{VN} > 4 %) is characterized by a more significant increase in hardness and a more significant decrease in grain size. It is shown that these indicators are achieved as a result of the dispersion mechanism of strengthening and modification of the structure (a decrease in the average size of the matrix phases, the formation of new phases (Fe₃Ni)_{0.5}, Cu₃Fe₁₇, the precipitation of primary and secondary phases of vanadium nitride) and the phase composition of the composites.

Keywords: composite, iron, copper, nickel, tin, vanadium nitride, composition, concentration, vacuum hot pressing, structure, hardness, fracture toughness.

1. Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M. Carbon reactivity of binder metals in diamond–metal composites – characterization by scan-

- ning electron microscopy and X-ray diffraction. *Diam. Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 118–123.
2. Li M., Sun Y., Meng Q., Wu H., Gao K., Liu B. Fabrication of Fe-based diamond composites by pressureless infiltration. *Materials*. 2016. Vol. 9, no. 12. art. 1006.
 3. Gevorkyan E., Mechnik V., Bondarenko N., Vovk R., Lytovchenko S., Chishkala V., Melnik O. Peculiarities of obtaining diamond-(Fe-Cu-Ni-Sn) composite materials by hot pressing. *Funct. Mater.* 2017. Vol. 24, no. 1. P. 31–45.
 4. Hou M., Guo S., Yang L., Gao J., Peng J., Hu T., Wang L., Ye X. Fabrication of Fe-Cu matrix diamond composite by microwave hot pressing sintering. *Powder Technol.* 2018. Vol. 338. P. 36–43.
 5. Borowiecka-Jamrozek J. M., Konstany J., Lachowski J. The application of a ball-milled Fe-Cu-Ni powder mixture to fabricate sintered diamond tools. *Arch. Found. Eng.* 2018. Vol. 18, no. 1. P. 5–8.
 6. Tönshoff H.K., Hillmann-Apmann, H., Asche J. Diamond tools in stone and civil engineering industry: Cutting principles, wear and applications. *Diam. Relat. Mater.* 2002. Vol. 11, nos. 3–6. P. 736–741.
 7. Dormishi A., Ataei M., Mikaeil R., Khalokakaei R., Haghshenas S.S. Evaluation of gang saws' performance in the carbonate rock cutting process using feasibility of intelligent approaches. *Eng. Sci. Technol. Int. J.* 2019. Vol. 22, no. 3. P. 990–1000.
 8. Borowiecka-Jamrozek J., Konstany J., Lachowski J. The application of a ball-milled Fe-Cu-Ni powder mixture to fabricate sintered diamond tools. *Arch. Foundry Eng.* 2018. Vol. 18. P. 5–8.
 9. Konstany J., Romański A., Baczek E., Tyrala D. New wear resistant iron-base matrix materials for the fabrication of sintered diamond tools. *Arch. Met. Mater.* 2015. Vol. 60. P. 633–637.
 10. Hou M., Wang L., Guo S., Yang L., Gao J., Hu T., Ye X. Fabrication of FeCu matrixed diamond tool bits using microwave hot-press sintering. *J. Sci. Eng.* 2019. Vol. 44. P. 6277–6284.
 11. Mechnyk V.A. Diamond-Fe-Cu-Ni-Sn composite materials with predictable stable characteristics. *Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, no. 5. P. 591–600.
 12. Mechnik V.A. Production of diamond-(Fe-Cu-Ni-Sn) composites with high wear resistance. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. Vol. 52, nos. 9–10. P. 577–587.
 13. Aleksandrov V.A., Akekseenko N.A., Mechnik V.A. Study of force and energy parameters in cutting granite with diamond disc saws. *Sov. J. Superhard Mater.* 1984. Vol. 6, no. 6. P. 46–52.
 14. Dutka V.A., Kolodnitskij V.M., Zabolotnyj S.D., Sveshnikov I.A., Lukash V.A. Simulation of the temperature level in rock destruction elements of drilling bits. *Sverkhverd. Mater.* 2004. Vol. 26, no. 2. P. 66–73.
 15. Dutka V.A., Kolodnitskij V.M., Mel'nichuk O.V., Zabolotnyj S.D. Mathematical model for thermal processes occurring in the interaction between rock destruction elements of drilling bits and rock mass. *Sverkhverd. Mater.* 2005. Vol. 27, no. 1. P. 67–77.
 16. Sveshnikov I.A., Kolodnitsky V.N. Optimization of the hard alloy cutter arrangement in the drilling bit body. *Sverkhverd. Mater.* 2006. Vol. 28, no. 4. P. 70–75.
 17. Zhukovskij A.N., Majstrenko A.L., Mechnik V.A., Bondarenko N.A. The stress-strain state of the bonding around the diamond grain exposed to normal and tangent loading components. Part 1. Model. *Trenie Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 2. P. 146–153.
 18. Zhukovskij A.N., Majstrenko A.L., Mechnik V.A., Bondarenko N.A. Stress-strain state of the matrix around the diamond grain exposed to the normal and tangent loading components. Part 2. Analysis. *Trenie Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 4. P. 393–396.
 19. Aleksandrov V.A., Mechnik V.A. Effect of heat conduction of diamonds and heat-exchange coefficient on contact temperature and wear of cutting disks. *Trenie Iznos.* 1993. Vol. 14, no. 6. P. 1115–1117.
 20. Aleksandrov V.A., Zhukovsky A.N., Mechnik V.A., Temperature field and wear of inhomogeneous diamond wheel at convective heat exchange. *Trenie Iznos.* 1994. Vol. 15, no. 1. P. 27–35.
 21. Aleksandrov V.A., Zhukovskij A.N., Mechnik V.A. Temperature field and wear of heterogeneous diamond wheel under conditions of convectional heat transfer. Part 2. *Trenie Iznos.* 1994. Vol. 15, no. 2. P. 196–201.
 22. Borowiecka-Jamrozek J. Microstructure and mechanical properties a new iron-base material used for the fabrication of sintered diamond tools. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1052. P. 520–523.

23. Borowiecka-Jamrozek J., Lachowski J. Properties of sinters produced from commercially available powder mixtures. *Arch. Found. Eng.* 2016. Vol. 16, no 4. P. 37–40.
24. Konstanty J., Romanski A. New nanocrystalline matrix materials for sintered diamond tools. *Mater. Sci. Appl.* 2012. Vol. 3. P. 779–783.
25. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Dub S.N., Kolodnitskyi V.M., Nesterenko Yu.V., Kuzin N.O., Zakiev I.M., Gevorkyan E.S. A study of microstructure of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN metal matrix for diamond containing composites. *Mater. Charact.* 2018. Vol. 146. P. 209–216.
26. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., Kuzin N.O. Effect of vacuum hot pressing temperature on the mechanical and tribological properties of the Fe–Cu–Ni–Sn–VN composites. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2020. Vol. 58, nos. 11–12. P. 679–691.
27. Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Suprun M.V. Shrinkage and shrinkage rate behavior in C_{diamond} –Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ system during hot pressing of pressureless-sintered compacts. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 31, no. 4. P. 232–240.
28. Franca L.F.P., Mostofi M., Richard T. Interface laws for impregnated diamond tools for a given state of wear. *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.* 2015. Vol. 73. P. 184–193.
29. Jialiang W., Shaoh Z., Fenfei P. Influence mechanism of hard brittle grits on the drilling performance of diamond bit. *J. Annales de chimie Science des Matériaux.* 2018. Vol. 42, no. 2. P. 209–220.
30. Bondarenko N.A., Zhukovsky A.N., Mechnik V.A. Analysis of the basic theories of sintering of materials. 1. Sintering under isothermal and nonisothermal conditions (a review). *Sverkhverd. Mater.* 2006. Vol. 28, no 6. P. 3–17.
31. Kolodnits'kyi V.M., Bagirov O.E. On the structure formation of diamond containing composites used in drilling and stone working tools (A review). *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 1. P. 1–17.
32. Mechnyk V.A. Regularities of structure formation in diamond–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ systems. *Mater. Sci.* 2013. Vol. 49, no. 1. P. 93–101.
33. Mechnik V.A. Effect of hot recompaction parameters on the structure and properties of diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂) composites. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. Vol. 52, nos. 11–12. P. 709–721.
34. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Yutskevych S.S. Mechanical and tribological properties of Fe–Cu–Ni–Sn materials with different amounts of CrB₂ used as matrices for diamond-containing composites. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 4. P. 251–263.
35. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Gevorkyan E.S., Chishkala V.A., Kuzin N.O. Effect of CrB₂ on the microstructure, properties, and wear resistance of sintered composite and the diamond retention in Fe–Cu–Ni–Sn matrix. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 3. P. 175–190.
36. Han P., Xiao F.R., Zou W.J., Liao B. Effect of different oxides addition on the thermal expansion coefficients and residual stresses of Fe-based diamond composites. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40, no. 3. P. 5007–5013.
37. Tyrala D., Romanski A., Konstanty J. The effects of powder composition on microstructure and properties of hot-pressed matrix materials for sintered diamond tools. *J. Mater. Eng. Perform.* 2020. Vol. 29. P. 1467–1472.
38. Cygan-Baczek E., Wyzga P., Cygan S., Balaand P., Romanski A. Improvement in hardness and wear behaviour of iron-based Mn–Cu–Sn matrix for sintered diamond tools by dispersion strengthening. *Materials.* 2021. Vol. 14. art. 1774.
39. Eissa M., El-Fawakhry K., Ahmed M.H., El-Zommor M. Development of superior high strength low impact transition temperature steels microalloyed with vanadium and nitrogen. *J. Mater. Sci. Technol.* 1997. no. 5. P. 3–19.
40. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Storchak M., Dub S.N., Kuzin N.O. Physico-mechanical and tribological properties of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN nanocomposites obtained by powder metallurgy methods. *Tribol. Ind.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 188–198.
41. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., Kuzin N.O. Formation of Fe–Cu–Ni–Sn–VN nanocrystalline matrix by vacuum hot pressing for diamond-containing composite. Mechanical and tribological properties. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no 6. P. 388–401.

42. Han Y., Zhang S., Bai R., Zhou H., Su Z., Wu J., Wang J. Effect of nano-vanadium nitride on microstructure and properties of sintered Fe–Cu-based diamond composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 91. art. 105256.
43. Gao J., Thompson R.G. Real time-temperature models for Monte Carlo simulations of normal grain growth. *Acta Mater.* 1996. Vol. 44, no 11. P. 4565–4570.
44. Abedinzadeh R., Safavi S.M., Karimzadeh E. A study of pressureless microwave sintering, microwave-assisted hot press sintering and conventional hot pressing on properties of aluminum/alumina nanocomposite. *J. Mech. Sci. Technol.* 2016. Vol. 30, no. 5. P. 1967–1972.
45. He Z., Ma J. Grain-growth law during Stage 1 sintering of materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. Vol. 35, no. 17. P. 2217–2221.
46. Pat. 6617271 B1 USA, IC C04B 35/56. Tungsten carbide cutting tool materials / V.Y. Kodash, E.S. Gevorkian. Publ. 09.09.2003.
47. Evans A.G., Charles E.A. Fracture toughness determinations by indentation. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1976, Vol. 59, nos. 7–8. P. 371–372.
48. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Kuzin N.O., Gevorkyan E.S. Influence of diamond–matrix transition zone structure on mechanical properties and wear of sintered diamond-containing composites based on Fe–Cu–Ni–Sn matrix with varying CrB₂ content. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 100. art. 105655.
49. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). International Centre for diffraction data. USA, 1988. 432 p.

Надійшла до редакції 05.07.21

Після доопрацювання 29.07.21

Прийнята до опублікування 09.08.21