

Б. Т. Ратов¹, В. А. Мечник^{2, *}, М. О. Бондаренко²,
В. М. Колодницький^{2, **}, Е. С. Геворкян³, В. А. Чишкала⁴,
Н. С. Ахметова¹, С. П. Старик², В. В. Білорусець²,
П. С. Сундепова⁵

¹НАО “Казахський національний дослідницький технічний
університет ім. К.І. Сапгаєва”, м. Алмати, Казахстан

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

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

⁴Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
м. Харків, Україна

⁵Каспійський університет технології та інжинірингу
ім. Ш. Єсенова, м. Актау, Казахстан

*vlad.mechnik2019@gmail.com

**vasylkolod56@gmail.com

Структура матриці Fe–Cr–Cu–Ni–Sn з різним вмістом ZrO₂ для спечених алмазовмісних композитів

Показана можливість створення матеріалів для використання в якості матриці спечених композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ). Представлено результати експериментальних досліджень залежності структури зразків матриць 26Fe–25Cr–32Cu–9Ni–8Sn КАМ, виготовлених методом іскроплазмового спікання, від вмісту добавки ZrO₂ (в інтервалі від 0 до 10 %). Розробка металоматричних композитів на основі Fe–Cr–Cu–Ni–Sn-матриць з добавками ZrO₂ – це новий підхід до заміни сировини, що зазвичай використовують в інструментах для каменеобробної промисловості. У вихідному стані зразок композита 26Fe–25Cr–32Cu–9Ni–8Sn мав нерівномірний розподіл елементів. Показано, що додавання мікропорошку ZrO₂ до складу композита 26Fe–25Cr–32Cu–9Ni–8Sn дозволяє сформувати структуру, параметрами якої можна цілеспрямовано керувати, змінюючи її концентрацію. За такої умови композити, що містять у своєму складі добавку ZrO₂, мають більш рівномірний розподіл елементів. Встановлено стабільні кореляційні зв'язки між вмістом добавки ZrO₂ і параметрами мікроструктури.

Ключові слова: композит, залізо, хром, мідь, нікель, олово, діоксид цирконію, структура, іскро-плазмове спікання.

ВСТУП

Для виготовлення широкого спектру інструментів для каменеобробної і гірничодобувної промисловості усе ширше використовують композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі Fe–Cu–Ni–Sn-матриць завдяки високим різальним властивостям, легкій здатності до формування за

кімнатної температури, присутності рідкої фази за низької температури спікання, а також низької вартості компонентів матриці та їхній не токсичності [1–3]. Ці композити, як правило, складаються з компонентів, що суттєво відрізняються фізико-механічними властивостями. Спечені КАМ мають властивості, істотно відмінні від властивостей кожного окремо взятого компонента, що входить до їхнього складу, і водночас частково мають властивості металу (наприклад, пластичність, теплопровідність) і кераміки (наприклад, тріщиностійкість). Таке поєднання забезпечує унікальні можливості експлуатації інструментів, зокрема під час різання як м'яких, так і твердих гірських порід, виготовлених на основі композитів $C_{\text{алмаз}}-(\text{Fe}-\text{Cu}-\text{Ni}-\text{Sn})$. Стримуючими факторами цих КАМ є низькі твердість, пружність, тріщиностійкість, а також недостатні міцність і зносостійкість [4–6], що істотно знижує експлуатаційні характеристики інструментів у процесі різання твердих і міцних гірських порід [7–9].

Ключовим чинником формування необхідного комплексу механічних і експлуатаційних властивостей цих КАМ є структура металевої матриці [10, 11]. Морфологія та будова структурних складових КАМ ефективно впливають на їхні механічні і експлуатаційні властивості [12–14]. Важливо, щоб матриця КАМ не тільки була б зносостійкою, але і мала здатність міцно утримувати алмазні зерна від випадання (алмазоутримання) та забезпечувати самозагострювання інструменту під час різання гірської породи. Слід зазначити, що у разі різання міцних гірських порід внаслідок впливу великих навантажень КАМ на основі Fe–Cu–Ni–Sn-матриць піддаються абразивному і втомному зношуванню, внаслідок чого у металевій матриці протікають складні фізико-хімічні процеси [15]. Ці процеси можуть призвести до незворотних змін у мікроструктурі матриці [16, 17], різкого зменшення її границь міцності під час згинання R_{bm} і стиску R_{cm} [18], мікротвердості H_V і в'язкості руйнування K_{Ic} [19], що спричиняє інтенсивний знос КАМ. На структуру і механічні властивості розглядуваних КАМ негативний вплив також чинить графітизація алмазів, що відбувається під час їхнього спікання [20], що призводить до руйнування металевої матриці та випадіння алмазів під час їхньої роботи [21]. Тому в даний час ведуться детальні дослідження щодо підвищення механічних та експлуатаційних властивостей даних КАМ. Ці властивості залежать від їхнього складу, морфології, способів та технологічних режимів спікання [13, 18, 22] і можуть бути суттєво покращені за допомогою модифікації структури металевої матриці.

Модифікацію структури і покращення властивостей КАМ на основі Fe–Cu–Ni–Sn-матриць можна здійснювати різними способами [23, 24]. Поширений варіант – введення до їхнього складу додаткових хімічних елементів, зокрема хрому, марганцю [25, 26], а також певних сполук перехідних металів (боридів, карбідів, нітридів, оксидів), які є інгібіторами зерна основної фази Fe під час спікання [27–29]. В [30] встановлено, що додавання 2 %¹ CrB_2 до композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn, сформованого методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням, забезпечує значне зменшення коефіцієнта тертя і швидкості зносу. В [31] показано, що додавання 2 % CrB_2 до композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn приведе до зростання твердості H , модуля пружності E і відносних параметрів H/E , H^3/E^2 , які характеризують стійкість матеріалу матриці пружній і пластичній деформаціям відповідно. Механізм підвищення механічних властивостей і зносостійкості

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

зразків КАМ, що містять у складі добавки CrB_2 , полягає в здрібненні матричних фаз заліза і міді та у зв'язуванні вуглецю, що виділяється під час графітизації алмазних зерен, в нанорозмірні карбіди Fe_3C , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 [32]. В [33] досліджено вплив добавок мікропорошків SiC , Al_2O_3 і ZnO_2 на твердість і зносостійкість КАМ на основі матриць Fe-Mn-Cu-Sn , одержаних методом порошкової металургії. Показано перспективи використання цих КАМ для розробки алмазних інструментів з високими експлуатаційними властивостями. Виявлено [34], що додавання нітриду ванадію VN у кількості 2 % до складу металевої матриці $51\text{Fe}-32\text{Cu}-9\text{Ni}-8\text{Sn}$ КАМ, сформованого гарячим пресуванням, забезпечує підвищення його границь міцності під час стиску з 846 до 1640 МПа і згинання з 680 до 1120 МПа та зносостійкості. В [35–37] показано, що додавання нанопорошку VN в кількості 3 % до складу композита $51\text{Fe}-32\text{Cu}-9\text{Ni}-8\text{Sn}$ у разі гарячого пресування за температури 1000 °C і тиску 30 МПа привело до подрібнення структури (зменшення розміру зерна), підвищення твердості та зменшення коефіцієнта тертя і швидкості зносу. Механізм поліпшення властивостей цих композитів полягає в тому, що VN розчиняється в $\gamma\text{-Fe}$ в процесі спікання, а під час охолодження виділяється у вигляді дрібнозернистої фази. В [38–40] також відзначено, що зменшення розміру зерна у процесі спікання композитів інших систем сприяє підвищенню їхніх механічних і експлуатаційних властивостей.

Чудові властивості (підвищені в'язкість руйнування, міцність, твердість, корозійна стійкість, температура плавлення) діоксиду цирконію ZrO_2 за високих температур [41] дали можливість в останні роки використовувати його як важливу добавку у виробництві композиційних матеріалів для їхнього зміцнення. Крім того, діоксиду цирконію властивий трансформаційний механізм зміцнення [42], обумовлений фазовим переходом тетрагональної фази $t\text{-ZrO}_2$ (метастабільної за кімнатної температури) в термодинамічно стійку моноклінну фазу $m\text{-ZrO}_2$. Такий перехід супроводжується зміною питомого обсягу зазначених фаз і виникненням стискаючих механічних напруг, що гальмують поширення тріщин. Для стабілізації тетрагональної фази $t\text{-ZrO}_2$ за кімнатної температури використовують Y_2O_3 [43]. Додавання в невеликій кількості Y_2O_3 до композита WC-Co дозволило подрібнити зерна WC з одночасним підвищенням його твердості та в'язкості руйнування [44]. В [45] показано, що структура твердосплавної матриці композитів $\text{C}_{\text{алмаз}}-(\text{WC-Co})-\text{ZrO}_2$ (розмір зерна, щільність контакту алмаз-матриця, характер руйнування), сформованих методом іскро-плазмового спікання (ІПС), багато в чому визначається вмістом ZrO_2 . Встановлено стабільні кореляційні зв'язки між вмістом добавки ZrO_2 із середнім розміром зерен WC, параметрами мікроструктури і міцністю зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею. В [46] встановлено, що додавання до складу композита $25\text{C}_{\text{алмаз}}-70,5\text{WC}-4,5\text{Co}$ добавки ZrO_2 , стабілізованого 3 % Y_2O_3 , супроводжується формуванням більш дрібнозернистої структури матриці з більш щільним контактом на межі розділу алмаз-матриця з одночасним підвищенням опору матеріалу пружній та пластичній деформаціям, а також стійкості матеріалу абразивному зносу. В [47] вивчено ефект впливу добавки мікропорошку ZrO_2 (в інтервалі від 0 до 10 %) на структурні зміни твердосплавної матриці в області руйнування в результаті дії ударного навантаження зразка композита $25\text{C}_{\text{алмаз}}-70,5\text{WC}-4,5\text{Co}$, сформованого методом ІПС в діапазоні зміни температури від 20 до 1350 °C за тиску 30 МПа впродовж 3 хв. Було знайдено оптимальний склад КАМ для поліпшення алмазоутримання. Однак експериментальних даних про вплив добавки мікропорошку ZrO_2 на структурні зміни металевої матриці композитів

$C_{\text{алмаз}}-(\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Cu}-\text{Ni}-\text{Sn})$, сформованих методом ППС, в літературі практично немає, що робить актуальними подальші дослідження у цьому напрямку.

У зв'язку з вищевикладеним, метою цієї роботи було дослідження впливу добавки нанопорошку ZrO_2 в інтервалі від 0 до 10 % на структуру зразків багатокомпонентних матриць $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Cu}-\text{Ni}-\text{Sn}$ КАМ, виготовлених методом ППС в інтервалі температури 20–1350 °С за тиску 30 МПа.

СПІКАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки металевих матриць КАМ формували із сумішей, що містять порошки заліза (Fe), хрому (Cr), міді (Cu), нікелю (Ni), олова (Sn) і діоксиду цирконію (ZrO_2). Для приготування сумішей з метою формування методом ППС зразків металевих матриць діаметром 10 мм і товщиною 5 мм використовували порошки заліза ПЖ1М2, хрому ПХ-1М, міді ПМС-1, нікелю ПМЕ, олова ПО-1 (ДП “Завод порошкової металургії”, Україна, м. Запоріжжя) і діоксиду цирконію частково стабілізованого 3 % Y_2O_3 (Франція). Порошок Fe мав середній розмір частинок $d = 25 \pm 10$ мкм, Cr – 19 ± 8 мкм, Cu – 20 ± 9 мкм, Ni – 15 ± 8 мкм, Sn – 14 ± 8 мкм. Зерна ZrO_2 мали розкид за розмірами від 50 нм до 1 мкм. Склади вихідних сумішей для спікання зразків 1–4 металевих матриць готували наступним способом. Для зразка 1 (без добавки ZrO_2) порошки Fe, Cr, Cu, Ni і Cr змішували в спиртовому середовищі. Порошкові суміші для зразків 2–4 (з добавками порошку ZrO_2) готували іншим способом. Спочатку порошки ZrO_2 і Sn в потрібній кількості (табл. 1) змішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. До отриманої суміші додавали в потрібній кількості порошок Ni і перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. Потім до цієї суміші додавали в потрібній кількості порошок Cu і перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. До отриманої суміші в потрібній кількості додавали порошок Cr і також перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. До цієї суміші додавали в потрібній кількості порошок Fe і перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. До отриманих сумішей додавали в потрібній кількості порошок ZrO_2 і перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів.

Таблиця 1. Склад вихідних сумішей для спікання зразків, %

| Зразок | Fe | Cr | Cu | Ni | Sn | ZrO_2 |
|--------|-------|------|-------|------|------|----------------|
| 1 | 26 | 25 | 32 | 9 | 8 | – |
| 2 | 25,48 | 24,5 | 31,36 | 8,82 | 7,84 | 2 |
| 3 | 24,44 | 23,5 | 30,08 | 8,46 | 7,52 | 6 |
| 4 | 23,4 | 22,5 | 28,8 | 8,1 | 7,2 | 10 |

Спікання досліджуваних зразків здійснювали в графітових прес-формах методом ППС в інтервалі температур 20–1350 °С за тиску 30 МПа протягом 3 хв [48]. Електричний струм становив 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагрівання – 400 град/хв, спікання здійснювали у вакуумі (6 Па). Температуру вимірювали за допомогою пірометра CHINOIR-AH2, сфокусованого на поверхні графітової прес-форми. Робочі поверхні прес-форми змащували нітридом бору для запобігання взаємодії між матеріалом, що пресували, і графітом.

Після спікання заготовки зразків шліфували для отримання циліндрів діаметром 9,62 мм та товщиною 4,84 мм. Перед проведенням мікроструктурних

та механічних досліджень поверхню спечених зразків відполірували алмазною пастою з частинками розміром 1 мкм і колоїдним розчином з частинками оксиду кремнію розміром 0,4 мкм до отримання дзеркальної поверхні.

Морфологію, мікроструктуру та елементний склад зразків досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою електронного мікроскопа ZEISS EVO 50 XVP ("CarlZeiss", Німеччина), обладнаним енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів Ultim Max 100 ("Oxford Instruments"), що працює разом з енергодисперсійним спектрометром Aztec live Automate, та детектором дифракції відбитих електронів HKL Channel 5. Збільшення змінювали в межах від 5 до 1000000 разів. Роздільна здатність детектора становила 127 еВ на лінії $MnK\alpha_1$, 64 еВ на лінії $FK\alpha_1$, 56 еВ на лінії $SK\alpha_1$, швидкість рахування – 130 000 імпульсів/с. Кількісно визначали елементний склад у пробі від бору до урану з чутливістю до 0,1 % в локальних ділянках $0,1 \text{ мкм}^2$ SE-детектором вторинних електронів Еверхарта–Торнлі для роботи за низького вакууму та отримання топограм катодолюмінесценції.

Рентгенофазовий аналіз було проведено на дифрактометрі Philips X'Pert PRO MRD, застосовано $CuK\alpha$ випромінювання (довжина хвилі $\lambda = 0,15406 \text{ нм}$), напруга на аноді трубки становила 45 кВ, струм – 40 мА. Дифрактограми записували в симетричній ($2\theta-\omega$) моді, крок сканування складав 0,025 град, час набору в точці – 1 с. Концентрацію фаз було визначено методом повнопрофільного аналізу (метод Рітвельда) за допомогою програми High Score Plus. За допомогою методики Вільямсона–Холла [53, 54] були визначені середні значення областей когерентного розсіяння (D) та середні значення мікродеформацій (ϵ) в напрямках c і a .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Атестація порошків та сумішей у вихідному стані

Детально морфологію порошків заліза Fe, міді Cu, нікелю Ni, олова Sn у вільно насипному стані і вихідних сумішей для спікання зразків композиційних матеріалів розглянуто в [32], тому обмежимося коротким викладом даних результатів. Показано [32], що частинки порошку заліза із середнім розміром 25 мкм мають неправильну форму. Спостерігали також частинки заліза більших розмірів, які утворилися внаслідок злипання більш дрібних частинок агломерату. Частинки порошку міді розміром 20 мкм мають щільну і більш тонку просторову дендритну структуру з яскраво вираженими гілками, що обумовлює зменшення відносної насипної густини та перешкоджає їхній щільній укладці у насипному стані. Частинки порошку нікелю із середнім розміром 15 мкм мають округлу форму з дуже щільною структурою, що обумовлює, як і в порошках заліза, високу щільність упаковки у насипному стані. Частинки порошку олова із середнім розміром 15 мкм мають кулясту форму, хоча зустрічаються частинки видовженої форми. На їхній поверхні спостерігали напливи металу, а також частинки малого розміру (сателіти). Округла форма частинок добре сприяє їхній щільній укладці у насипному стані. Згідно [46], частинки порошку діоксиду цирконію є зернами неправильної форми з характерним розміром від 100 нм до 2 мкм. У вихідних сумішах форма і розміри частинок порошку Fe, Cr, Cu, Ni, Sn і ZrO_2 також не змінилися і спостерігали відносно рівномірний розподіл компонентів, що важливо для наступного спікання зразків композитів.

Мікроструктура спечених зразків композитів

Електронно-мікроскопічні зображення типової мікроструктури спечених композитів із застосуванням методу композиційного контрасту, представлено

на рис. 1. Аналіз мікроструктури показав, що в зразку 1 складу 26Fe–25Cr–32Cu–9Ni–8Sn фазового контрасту зерен не видно і основну площу його поверхні займають світло-сірі фази (див. рис. 1, *a*).

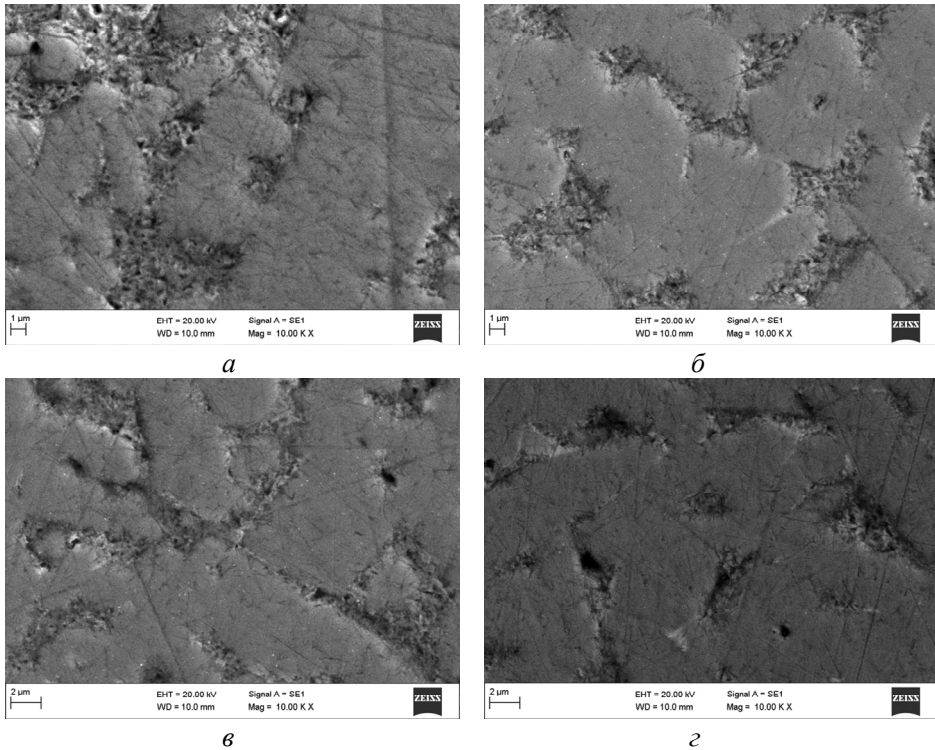


Рис. 1. СЕМ-зображення мікроструктури спечених композитів 1 (*a*), 2 (*б*), 3 (*в*) і 4 (*г*).

Додавання добавки діоксиду цирконію в кількості 2, 6 і 10 % до складу зразка не приводить до зміни його структури (див. рис. 1, *б*, *в*, *г*).

Для визначення складу фаз, які сформувалися в процесі спікання, виконано енергодисперсійний мікроаналіз (EDS). На рис. 2 представлено типові електронно-мікроскопічні зображення зразка 1, одержаного в композиційному контрасті, із зонами проведення мікроаналізу.

Результати визначення елементного складу зразка 1 у ваговому співвідношенні наведено в табл. 2. В зразку 1 виявлено Fe, Cr, Cu, Ni і Sn (див. рис. 2, табл. 2, спектри 5, 7, 8).

Таблиця 2. Елементний склад, %, різних ділянок зразка 1, оціненого з аналізу їхніх спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання

| Елемент | Спектр 8 | Спектр 7 | Спектр 5 |
|---------|----------|----------|----------|
| Cr | 58,37 | 57,15 | 40,12 |
| Fe | 39,27 | 41,15 | 38,03 |
| Ni | 2,36 | 1,69 | 9,08 |
| Cu | | | 11,37 |
| Sn | | | 1,41 |

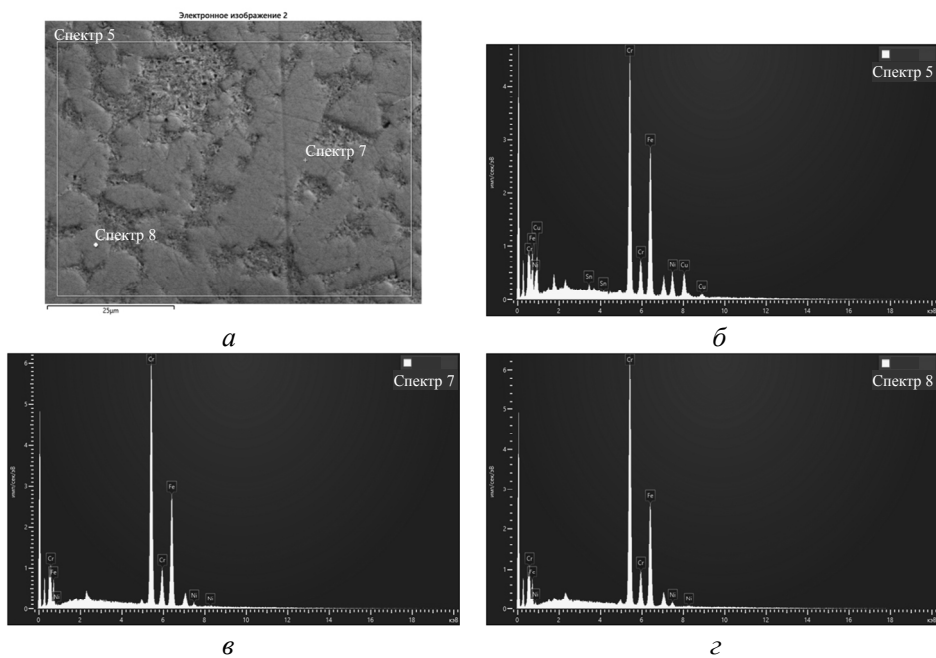


Рис. 2. СЕМ-зображення в композиційному контрасті мікроструктури спеченого зразка 1 (а) і EDS-аналіз – спектри 5 (б), 7 (в) і 8 (г).

Аналіз співвідношення хімічних елементів дозволяє припустити можливість утворення фаз Cu_2NiSn і Ni_3Fe в структурі зразка 1 (див. табл. 2, спектри 8, 7, 5).

На рис. 3 представлено типові електронно-мікроскопічні зображення зразка 2 в композиційному контрасті із зонами проведення мікроаналізу.

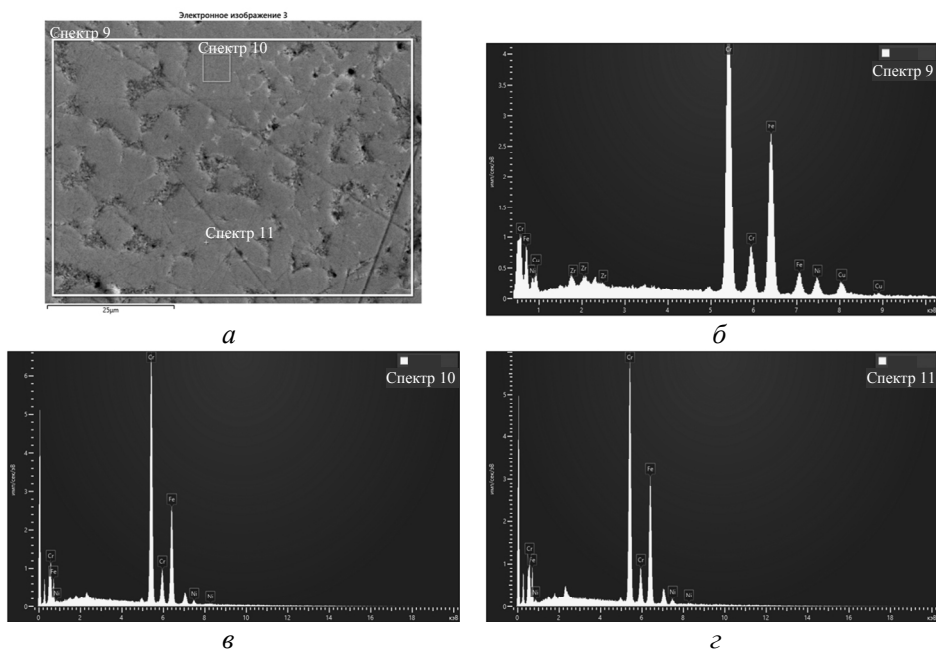


Рис. 3. СЕМ-зображення в композиційному контрасті мікроструктури спеченого зразка 2 (а) і EDS-аналіз – спектри 9 (б), 10 (в) і 11 (г).

Аналіз співвідношення хімічних елементів (Fe, Cr, Cu, Ni, Sn, Zr) в структурі зразка 2 показав наявність тих самих фаз, що для зразка 1 та дисперсно-зміцнюючої фази ZrO₂ (див. рис. 3 і табл. 3, спектр 9).

Таблиця 3. Елементний склад, %, різних ділянок зразка 2, оціненого з аналізу їхніх спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання

| Елемент | Спектр 11 | Спектр 10 | Спектр 9 |
|---------|-----------|-----------|----------|
| Cr | 53,37 | 60,21 | 48,15 |
| Fe | 44,02 | 37,68 | 38,48 |
| Ni | 2,61 | 2,11 | 6,03 |
| Cu | | | 6,07 |
| Zr | | | 1,26 |

Аналіз співвідношення хімічних елементів (Fe, Cr, Cu, Ni, Sn, Zr) в структурі зразків 3 і 4 також показав наявність тих самих фаз, що і в зразку 2 (табл. 4 і 5).

Таблиця 4. Елементний склад, %, різних ділянок зразка 3, оціненого з аналізу їхніх спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання

| Елемент | Спектр 15 | Спектр 14 | Спектр 13 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| Cr | 57,71 | 46,87 | 56,80 |
| Fe | 40,42 | 35,34 | 39,39 |
| Ni | 1,87 | 4,99 | 2,20 |
| Cu | | 9,09 | 1,62 |
| Zr | | 2,56 | |
| Sn | | 1,14 | |

Таблиця 5. Елементний склад, %, різних ділянок зразка 4, оціненого з аналізу їхніх спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання

| Елемент | Спектр 18 | Спектр 17 | Спектр 16 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| Cr | 58,33 | 52,63 | 51,13 |
| Fe | 39,90 | 40,07 | 38,43 |
| Ni | 1,78 | 1,93 | 4,46 |
| Cu | | | 5,18 |
| Zr | | 5,37 | |
| Sn | | | 0,79 |

Склад в цих зразках порівняно зі зразком 2 відрізняється лише вмістом компонентів. Додатково було проведено елементне картування (методом EDS) ділянок поверхні спечених зразків композитів. На рис. 4 приведено електронне зображення ділянки структури (а) і карти розподілу Cr, Fe, Ni, Cu, Sn зразка 1.

Структура цього зразка є гетерофазною (див. рис. 4, а). На зображення 4, б, в видно, що розподіл Cr і Fe на поверхні цього зразка рівномірний, а розподіл Ni (див. рис. 4, з), Cu (д) і Sn (е) – нерівномірний. Присутність ZrO₂ в

складі зразка 2 в кількості 2 % сприяє більш рівномірному розподіленню елементів (див. рис. 4).

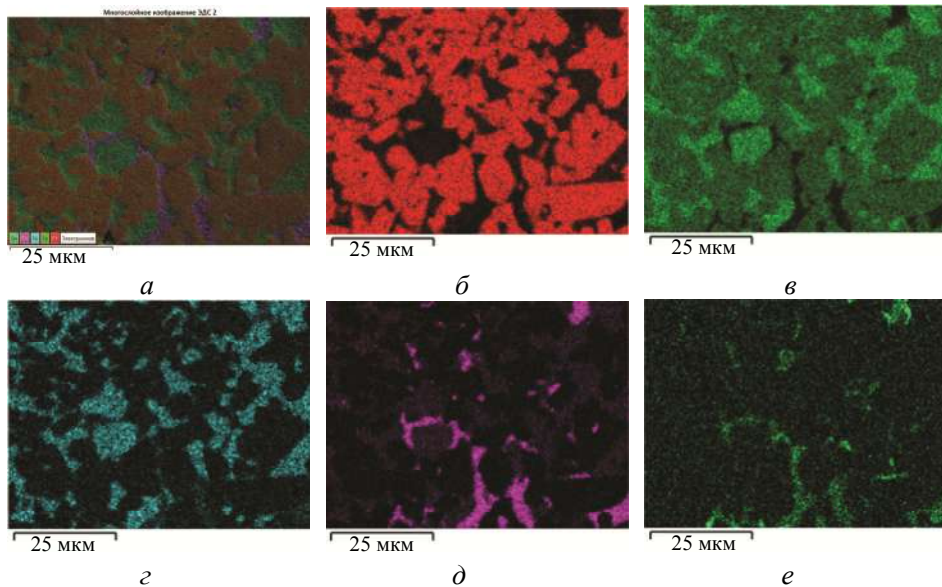


Рис. 4. Електронне зображення ділянки поверхні зразка 1 (а) і карти розподілу Cr (б), Fe (в), Ni (г), Cu (д) і Sn (е) по тій самій ділянці поверхні.

Зі збільшенням вмісту ZrO_2 (6 і 10 %) спостерігали більш рівномірний розподіл Cr, Fe, Cu, Ni, і Sn в зразках 3 і 4 порівняно зі зразком 2 (рис. 5), що містить меншу кількість ZrO_2 (2 %). Отримані результати дозволяють припустити, що в умовах іскро-плазмового спікання металоматричних композиційних матеріалів $24,44Fe-23,5Cr-30,08Cu-8,46Ni-7,52Sn-6ZrO_2$ і $23,4Fe-22,5Cr-28,8Cu-8,1Ni-7,2Sn-10ZrO_2$ слід очікувати поліпшення механічних і експлуатаційних властивостей, що робить актуальними подальші дослідження у цьому напрямку.

Отже, експериментально підтверджено, що використання мікропорошку діоксиду цирконію в кількості 6 і 10 % в складі композита $24,44Fe-23,5Cr-30,08Cu-9Ni-8Sn$ і застосування методу іскро-плазмового спікання перспективно для виробництва КАМ.

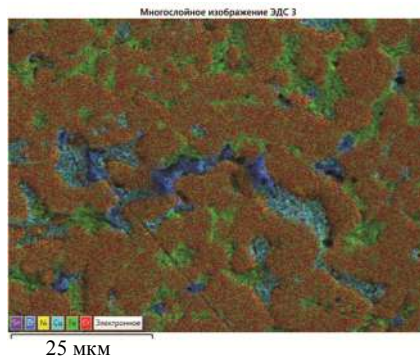


Рис. 5. Електронне зображення ділянки поверхні зразка 2 (а) і карти розподілу Cr (б), Fe (в), Cu (г), Ni (д), Zr (е) і Sn (е) по тій самій ділянці поверхні.

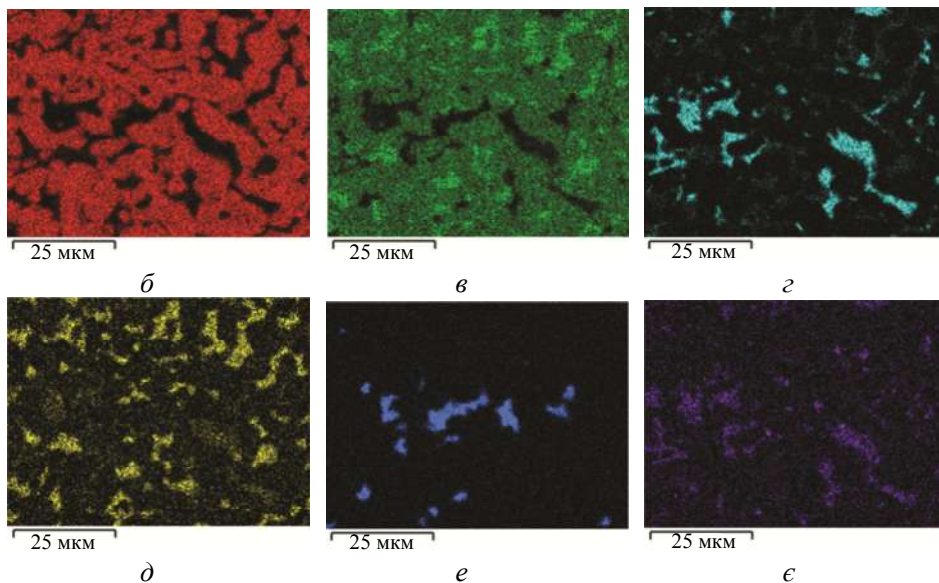


Рис. 5. (Продовження).

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана за підтримки Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № AP23484450) і Міністерства освіти та науки України (Номер державної реєстрації № 0117U000391).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

B. T. Ratov¹, V. A. Mechnik², N. A. Bondarenko²,
V. M. Kolodnitskiy², E. S. Hevorkian³, V. A. Chishkala⁴,
N. S. Akhmetova¹, S. P. Starik², V. V. Bilorusets²,
P. S. Sundetova⁵

¹Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

²Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁴Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

⁵Yessenov University, Aktau, Kazakhstan

Structure of Fe–Cr–Cu–Ni–Sn matrix with different ZrO₂
content for sintered diamond-containing composites

The possibility of creating materials for use as a matrix of sintered composite diamond-containing materials (DCMs) is shown. The results of experimental studies of the dependence of the structure of samples of 26Fe–25Cr–32Cu–9Ni–8Sn DCMs matrices made by spark plasma sintering on the content of ZrO₂ additive (in the range from 0 to 10 %) are presented. The development of metal-matrix composites based on Fe–Cr–Cu–Ni–Sn matrices with ZrO₂ additives is a new approach to replacing raw materials commonly used in tools for the stone processing industry. In the initial state, the sample of the 26Fe–25Cr–32Cu–9Ni–8Sn composite had an uneven distribution of elements. It has been shown that the addition of ZrO₂ micropowder to the 26Fe–25Cr–32Cu–9Ni–8Sn composite allows us to form a structure whose parameters can be purposefully controlled by changing its concentration. At the same time,

composites containing the ZrO_2 additive have a more uniform distribution of elements. Stable correlations have been established between the content of the ZrO_2 additive and the parameters of the microstructure.

Keywords: composite, iron, chromium, copper, nickel, tin, zirconium dioxide, structure, spark plasma sintering.

1. 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.
2. 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.
3. Mamalis A., Mechnik V., Morozow D., Ratov B., Kolodnitskyi V., Samociuk W., Bondarenko N. Properties of cutting tool composite material diamond–(Fe–Ni–Cu–Sn) reinforced with nano-VN. *Machines.* 2022. Vol. 10, no. 6, art. 410.
4. Gevorkyan E., Mechnik V., Bondarenko N., Vovk R., Lytovchenko S., Chishkala V., Melnik O. Peculiarities of obtaining diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) hot pressing. *Funct. Mater.* 2017. Vol. 24, no. 1. P. 31–45.
5. 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. *Arab. J. Sci. Eng.* 2019. Vol. 44. P. 6277–6284.
6. Hu H., Chen W., Deng C., Yang J. Effect of Fe prealloyed powder and the sintering process on the matrix properties of impregnated diamond bits. *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Vol. 12. P. 150–158.
7. 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.
8. Li W., Zhan J., Wang S., Dong H., Li Y., Liu Y. Characterizations and mechanical properties of impregnated diamond segment using Cu–Fe–Co metal matrix. *Rare Metals.* 2012. Vol. 31. P. 81–87.
9. 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 CrB_2 used as matrices for diamond-containing composites. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 4. P. 251–263.
10. 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.
11. Novikov M.V., Mechnyk V.A., Bondarenko M.O., Lyashenko B.A., Kuzin M.O. Composite materials of diamond–(Co–Cu–Sn) system with improved mechanical characteristics. Part 1. The influence of hot re-pressing on the structure and properties of diamond–(Co–Cu–Sn) composite. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no 6. P. 402–416.
12. 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.
13. Dai H., Wang L., Zhang J., Liu Y., Wang Y., Wang L., Wan X. Iron based partially prealloyed powders as matrix materials for diamond tools. *Powder Metall.* 2015. Vol. 58, no. 2. P. 83–86.
14. de Oliveira L.J., Bobrovnychii G.S., Filgueira M. Processing and characterization of impregnated diamond cutting tools using a ferrous metal matrix. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 4. P. 328–335.
15. 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.
16. Tyrala D., Romanski A., Konstany 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.
17. Konstany J., Romanski A. New nanocrystalline matrix materials for sintered diamond tools. *Mater. Sci. Appl.* 2012. Vol. 3. P. 779–783.
18. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Kuzin M.O., Gevorkyan E.S., Chishkala V.A. Effect of vanadium nitride additive on the structure and strength characteris-

- tics of diamond-containing composites based on the Fe–Cu–Ni–Sn matrix, formed by cold pressing followed by vacuum hot pressing. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 6. P. 423–434.
19. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Prikhna T.A., Kolodnitskyi V.M., Moshchil V.E., Strelchuk V.V., Nikolenko A.S., Gevorkyan E.S., Chishkala V.A. Phase formation and physical and mechanical properties of Fe–Cu–Ni–Sn–VN composites sintered by vacuum hot pressing for the diamond stone processing tools. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 3. P. 160–169.
 20. de Oliveira L. J., Cabral S. C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35, no. 4. P. 228–234.
 21. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Gevorkyan E.S. Physical and mechanical properties of composite diamond-containing materials based on Fe–Cu–Ni–Sn–VN matrices sintered by vacuum hot pressing. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 2. P. 79–90.
 22. Nitkiewicz Z., Swierzy M. Tin influence on diamond-metal matrix hot pressed tools for stone cutting. *J. Mater. Proc. Tech.* 2006. Vol. 175, nos. 1–3. P. 306–315.
 23. Simsir K M., Öksüz E. Effects of sintering temperature and addition of Fe and B₄C on hardness and wear resistance of diamond reinforced metal matrix composites. *J. Superhard Mater.* 2013. Vol. 35. P. 369–382.
 24. Vijeesh V., Narayan Prabhu K. Review of microstructure evolution in hypereutectic Al–Si alloys and its effect on wear properties. *Trans. Indian. Inst. Met.* 2014. Vol. 67. P. 1–18.
 25. Cygan-Bączek E., Wyzga P., Cygan S., Bała P., Romański 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, no. 7, art. 1774.
 26. Soria-Biurrun T., Lozada-Cabezas L., Ibarreta-Lopez F., Martinez-Pampliega R., Sanchez-Moreno J.M.. Effect of chromium and carbon contents on the sintering of WC–Fe–Ni–Co–Cr multicomponent alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 92, art. 105317.
 27. 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.
 28. Franca L.F.P., Mostofi M., Richard T.R. Interface laws for impregnated diamond tools for a given state of wear. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 73. P. 184–193.
 29. Wang J., Zhang S., Peng F. Influence mechanism of hard brittle grits on the drilling performance of diamond bit. *J. Ann. Chim. Sci. Matér.* 2018. Vol. 42, no. 2. P. 209–220.
 30. 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.
 31. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Gevorkyan E.S., Kuzin N.O., Yakushenko O.S., Semak I.V. Comparative study of the mechanical and tribological characteristics of Fe–Cu–Ni–Sn composites with different CrB₂ content under dry and wet friction. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 1. P. 52–64.
 32. Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Kuzin M.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.
 33. Cygan-Bączek E., Wyzga P., Cygan S., Bała 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.
 34. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kuzin N.O., Gevorkian E.S. Influence of the addition of vanadium nitride on the structure and specifications of a diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composite system. *J. Frict. Wear.* 2018. Vol. 39, no. 2. P. 108–113.
 35. 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.
 36. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., and N.O. 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.

37. 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.
38. 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.
39. 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 aluminium/alumina nanocomposite. *J. Mech. Sci. Technol.* 2016. Vol. 30, no. 5. P. 1967–1972.
40. 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.
41. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Seryakov S.V., Tabachkova N.Y. Change in the phase composition, structure and mechanical properties of directed melt crystallized partially stabilized zirconia crystals depending on the concentration of Y_2O_3 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 1889–1894.
42. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83, no. 3. P. 461–487.
43. Gaillard Y., Jiménez-Piqué E., Soldera F., Mücklich F., Anglada M. Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation. *Acta Mater.* 2008. Vol. 56, no 16. P. 4206–4217.
44. Yang Y., Luo L.M., Zan X., Zhu X.Y., Zhu L., Wu Y.C. Synthesis of Y_2O_3 -doped WC–Co powders by wet chemical method and its effect on the properties of WC–Co cemented carbide alloy. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 92, art. 105324.
45. Mechnik V.A., Rucki M., Ratov B.T., Bondarenko N.A., Gevorkyan E.S., Kolodnitskyi V.M., Chishkala V.A., Morozova O.M., Kulich V.G. Structure of $C_{diamond}-(WC-6Co)-ZrO_2$ composites formed by electrical plasma spark sintering. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 5. P. 301–322.
46. Ratov B. T., Mechnik V. A., Rucki M., Gevorkyan E. S., Bondarenko N. A., Kolodnitskyi V. M., Chishkala V. A., Kudaikulova G. A., Muzaparova A. B., Korostyshevskiy D. L. $C_{diamond}-(WC-Co)-ZrO_2$ composite materials with improved mechanical and adhesive properties. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 2. P. 103–117.
47. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Gevorkyan E.S., Nerubaskyi V.P., Gusmanova A.G., Fedorov B.V., Kaldibaev N.A., Arshidinova M.T., Kulych V.G. Features structure of the $C_{diamond}-(WC-Co)-ZrO_2$ composite fracture surface as a result of impact loading. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 5. P. 348–359.
48. Kodash V.Y., Gevorkian E.S. Tungsten carbide cutting tool materials: *Pat. 6617271 B1 USA: IC C04B 35/56*. Publ. 09.09.2003.
49. Smirnov O., Dzhagan V., Kovalenko M., Gudymenko O., Dzhagan V., Mazur N., Isaieva O., Maksimenko Z., Kondratenko S., Skoryk M. Yuhymchuk V. ZnO and Ag NP-decorated ZnO nanoflowers: green synthesis using *Ganoderma lucidum* aqueous extract and characterization. *Soc. Chem.* 2023. Vol. 13. P. 756–763.
50. Fedorenko L., Litovchenko V., Naumov V., Korbutyak D., Yuhymchuk V., Gudymenko O., Dubikovskiy O., Mimura H., Medvids A. Exciton-assisted UV stimulated emission with incoherent feedback in polydisperse crystalline ZnO powder. *Coatings.* 2022. Vol. 12, no. 11, art. 1705.

Надійшла до редакції 23.03.24

Після доопрацювання 01.03.24

Прийнята до опублікування 06.03.24