

4. Н. А. Бондаренко, Г. С. Олейник, В. А. Мечник О природе повышенного алмазоудержания в композите алмаз–сплав WC–Co, полученного с добавками хромсодержащих соединений // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч.тр.– К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2006.– Вып.9.– С.257 – 262.

Надійшла 25.05.09

УДК 621.762.5

М. О. Бондаренко, д-р техн. наук, **В. А. Мечник**, канд. техн. наук,
М. В. Супрун, **Д. Л. Коростишевський**

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

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ НА КІНЕТИКУ УСАДКИ І СТРУКТУРУ АЛМАЗОВІСНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛЕВИХ МАТРИЦЬ

Influence of duration of hot pressing on kinetics of contraction of structuring in system diamond-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂ is investigated. It is proved, that optimization p-T-t hot pressing conditions allows receiving composites with necessary properties.

Вступ

Взаємозв'язок кінетичних констант в системах алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn і алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂ зі структурою і властивостями композитів та способи їх цілеспрямованої модифікації вивчався в [1; 2]. В [3] результати досліджень дифузійних і хімічних процесів засвідчують, що будь-які перетворення (упорядкування твердих розчинів та хімічних сполук, поліморфні перетворення та ін.) інтенсифікують дифузійні процеси у кристалічних системах. Це слід пов'язати з спонтанними змінами енергії в мікрооб'ємах з рідкофазними та твердофазними переходами. Особливий інтерес становлять дослідження технологічних схем спікання алмазовмісних матеріалів, пов'язаних з переміщенням атомів з поверхні зерна в його глибину. При зміні технологічних процесів одержання композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ), а також їх хімічного складу можна вибрати найсприятливіші умови формування особливої структури прошарку навколо частинок алмазу. Поєднання в КАМ унікальних властивостей алмазу та вихідних елементів матриці композиту дає можливість отримати широкий спектр структурних утворень і забезпечити необхідні фізико-механічні властивості. Проте широкий спектр можливих практичних застосувань КАМ на основі порошків заліза, міді, нікелю і олова з додаванням дибориду хрому як робочих елементів відрізних кругів, які працюють в екстремальних умовах, зумовлює продовження наукових пошуків у цій сфері.

Мета роботи полягає дослідженні впливу тривалості витримування під тиском на кінетику усадки, структуру і механічні властивості системи алмаз-49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,845Sn 2%CrB₂ (тут і далі % за масою) в умовах гарячого пресування, а також причин поліпшення структури таких матеріалів.

Матеріали і методи дослідження.

Способи приготування вихідних речовин, алмазовмісної суміші і та одержання КАМ детально описано в [4]. Відмітна особливість технології отримання досліджуваних зразків полягає в тому, що вони отримані за постійного тиску 160 МПа, але при варіюванні тривало-

сті процесу в широкому інтервалі. При гарячому пресуванні зразок 1, який був попередньо отриманий вільним спіканням за температури 800 °С протягом години, витримували під тиском протягом 60 с, зразок 2 – 180 с і зразок 3 – 300 с.

Досліджували залежність усадки l від тривалості гарячого пресування на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т. Зразки спікали у спеціальних циліндричних прес-формах діаметром 75 мм і висотою 10 мм, виготовлених із жаростійкого сплаву ХН77ТЮР (ГОСТ 5632-72) [4]. Лінійну усадку l вимірювали за допомогою електронного індикатора DIGICO 10 (TESA, Швейцарія) з точністю $\pm 0,5$ мкм. При вимірюванні усадки кожний зразок випробували не менше чотирьох разів. За результатами випробувань визначали математичні характеристики: математичне сподівання лінійної усадки l_j , середнє квадратичне відхилення

$\sigma = \sqrt{1/m_j \sum_{j=1}^{m_j} (\Delta E - \Delta l)^2}$, варіаційний коефіцієнт $v = (\sigma/\Delta E)100\%$, середню похибку варіаційно-

го коефіцієнта $\sigma_v = \sqrt{0,5v^2/100} \sqrt{m_i}$, середню похибку середнього арифметичного відхилення $\delta = (\sigma_v / \sqrt{m_i})100\%$, де m_i – кількість випробувань. Для обробки приймались середньоарифметичні значення лінійної усадки: $\delta \leq 2\%$. За отриманими експериментальними даними лінійної усадки l розраховували швидкість усадки da/dt .

Структуру зразків досліджували за допомогою електронного мікроскопа Zeiss 50XVP, оснащеного енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA – 450 «Oxford Instruments». Мікротвердість зразків вимірювали мікротвердоміром ПМТ-3 з використанням індентора Вікерса з навантаженням 4,91 Н. Відбитки наносили в матриці далеко від межі контакту алмаз-матриця. Розміри відбитків вимірювали при збільшенні у 25 разів. При цьому кожний зразок випробували не менше п'яти разів. Дослідження міцності на згин та стискання здійснювали за стандартною методикою (похибка $\leq 5\%$).

Результати дослідження та їх обговорення.

У науковій літературі не описується кінетика спікання алмазовмісних матеріалів на основі порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому. Це пов'язано із тим, що аналіз процесів, які відбуваються в них ускладнюється взаємним впливом елементів, а також впливом температури і тиску. У цьому зв'язку проаналізуємо кінетику усадки досліджуваних зразків при гарячому пресуванні їх структуроутворення і механічні властивості.

Експериментальні залежності лінійної усадки l від тривалості гарячого пресування зразка 1', отриманого на основі суміші алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8Sn (крива 1) і досліджуваних зразків 1 – 3, отриманих на основі суміші алмаз-49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,845Sn 2%CrB₂ (крива 2), показані на рис. 1. Результати аналізу кривої 1 свідчать про багатоступеневе зростання усадки від часу для зразка 1' з плином часу, що супроводжується відхиленням значень усадки від лінійності в окремі періоди процесу. Відмінності значень усадки в різні періоди процесу свідчать про складність механізму ущільнення цього зразка. Перед поясненням фізичного змісту отриманої залежності звернемо увагу на кілька важливих фактів. Так у системі Cu-Sn за температури ≥ 500 °С внаслідок дифузії олова в міді утворюються β -, γ -, δ -, ε -, фази, які супроводжуються розширенням, а також спостерігається евтектоїдний розпад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$, що супроводжується тепловим ефектом [5, 6]. У системі Fe-Ni за температури 600 – 670 °С внаслідок дифузії заліза в нікель і навпаки нікелю в залізі, утворюються твердий розчин, що супроводжується розширенням [6]. Крім того, у цій системі утворюється сполука FeNi₃ [7]. У системі C-Fe за температури 463 – 1115 °С утворюється карбід Fe₃C [7]. По-четверте, в системі Ni-Sn при температурі 925 °С спостерігаються термічні ефекти і утворюються сполуки Ni₃Sn, Ni₃S₄ [6]. У системі Cu-Sn-Ni евтектична рідина частково розчиняє тверді частинки заліза, а, можливо, і дибориду хрому, що спричиняє додаткову усадку. Пошосте, прикладений тиск (160 МПа) суттєво ущільнює компоненти зазначеної системи, що спричинює зміну механізмів масоперенесення, структури і властивостей композиту. Наведені факти однозначно пояснюють складний характер залежності усадки від тривалості проце-

су і, як наслідок, механізму масопереносу при гарячому пресуванні зразка 1'. Незначна зміна усадки на заключному етапі процесу свідчить про взаємодію елементів, хоча інтенсивність цієї взаємодії значно нижча, ніж на попередніх етапах.

З аналізу кривої 2 на рис. 1, а) випливає, що усадка зразків 1 – 3 дещо менша ніж зразка 1. Крім того, значно різняться загальний характер розглядуваних залежностей. Так, максимальна усадка зразка 1, отриманого на основі суміші з додаванням дибориду хрому становить 4,5 мм, а зразка 1', отриманого на основі аналогічної суміші без додавання дибориду хрому, усадка становить 4,85 мм. За подальшого збільшення тривалості процесу збільшується усадка зразків 2 і 3. При цьому на окремих етапах процесу усадка зразків 2 і 3 порівняно зі зразком 1 змінюється різкіше. Максимальне значення усадки на заключному етапі процесу зразків 2 і 3 становить 4,65 мм, в той час як для зразка 1 усадка становить 5,1 мм. Менші значення усадки зразків 2 і 3 зі зразком 1 пов'язані з тим, що механічні властивості дибориду хрому (мікротвердість, термостійкість, модуль пружності та ін.) значно перевищують аналогічні властивості заліза, міді, нікелю та олова. Це означає нижчу здатність суміші до пресування. В той самий час піки на кривих 2 і 3 свідчать, що введення дибориду хрому в алмазовмісну суміш зумовлює активнішу взаємодію вихідних елементів. У цьому разі значно збільшуються парціальні коефіцієнти дифузії, що спричиняє зміну механізму масопереносу, структури і властивостей композиту. Для того щоб зрозуміти ці процеси проаналізуємо залежності швидкості відносної усадки зразків

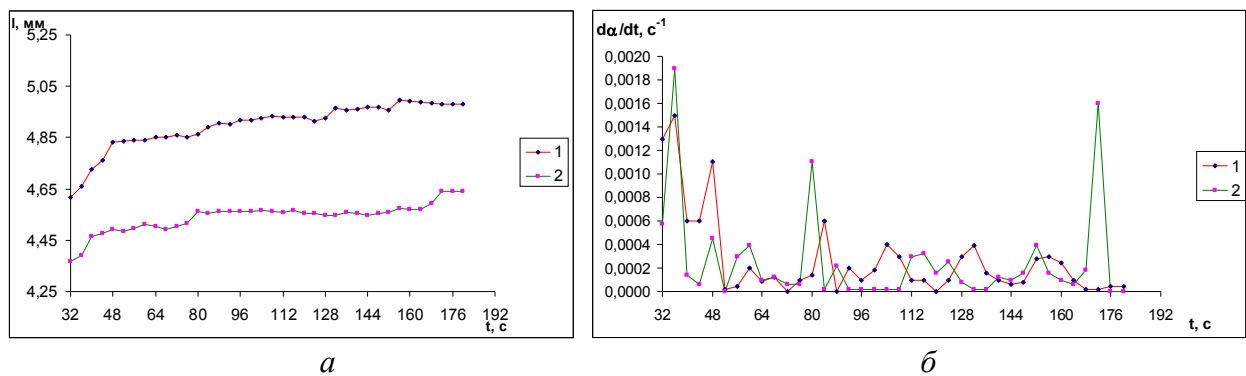


Рис. 1. Залежності лінійної усадки (а) і швидкості відносної усадки (б) при гарячому пресуванні зразків, які були попередньо отримані на основі сумішею алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8Sn (зразок 1') і алмаз-49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,845Sn 2%CrB₂ (зразки 1 – 3) вільним спіканням в муфельній печі за температурою 800 °С протягом однієї години.

Результати аналізу рис. 1, б) засвідчують, що залежності швидкості усадки досліджуваних зразків мають суто нелінійний характер. При цьому на отриманих кривих спостерігаються як сильні, так і слабкі піки. Так на кривій 1 (рис. 1, б) швидкості усадки зразка 1' багато піків. Це зумовлено одночасною дією кількох факторів. По-перше, внаслідок прикладення зовнішнього тиску (160 МПа) у початковий момент часу (0 – 16 с) площа контактних ділянок між твердими частинками заліза і нікелю дуже мала. При цьому ефективний тиск значно підвищується і спричиняє пластичну деформацію в зонах контакту. Тому в початковий момент гарячого пресування швидкість усадки зростає. По-друге, після того як швидкість усадки стає максимальною, ефективний тиск у системі різко знижується внаслідок збільшення площі поверхні контакту між частинками, що і спричиняє зменшення швидкості усадки в інтервалі 16 – 32 с. При цьому в системі створюються сприятливі умови для дифузії, взаємодифузії та суто хімічних процесів, що спричиняють фазові перетворення та зміну механізмів масопереносу. За подальшого збільшення тривалості гарячого пресування на кривій 1 швидкості усадки в інтервалі 32 – 180 с спостерігається багато піків. Ці піки свідчать про зміну механізму масопереносу внаслідок дифузійних або хімічних процесів між елементами. Лише в разі тривалого гарячого пресування швидкість усадки стає найнижчою, що свідчить про по-

вне ущільнення елементів у системі. Це дає змогу стверджувати, що дана система на цьому етапі процесу перейшла до стабільного стану.

Швидкість усадки для зразка 1 в інтервалі 32 – 60 с вища, ніж зразка 1'. Це означає, що при цьому елементи системи ущільнюються швидше. За подальшого збільшення тривалості процесу на кривій швидкості усадки зразка 2 спостерігається багато піків. Максимальний пік при цьому зсунутий у бік збільшення тривалості (рис. 1, б – крива 2). Проаналізувавши отримані дані можна стверджувати, що введення дибориду хрому у вихідну суміш зумовлює утворення нових фаз, а це впливає на формування структури та властивості композиту. Також слід зазначити, що при цьому надлишкова енергія в системі в даному випадку підвищується. Отже можна сподіватися, що при гарячому пресуванні зразків 2 і 3 отримується досконаліша структура з вищим рівнем механічних властивостей порівняно зі зразком 1, отриманим при меншій тривалості витримування під тиском. Для того щоб зрозуміти вплив тривалості гарячого пресування на структуру КАМ проаналізуємо VPSE G3 – SE 1 і Obr – зображення поверхні контакту алмаз-матриця, попередньо відшліфованих і механічно оброблених зразків 1 – 3.

Результати аналізу рис. 2 свідчать про щільність контакту алмаз-матриця і структурну досконалість металевої зони навколо частинок алмазу у зразках, отриманих при тривалому витримуванні під тиском у процесі гарячого пресування. Так, на поверхні контакту алмаз-матриця зразка 1, отриманого гарячим пресуванням при тиску 160 МПа протягом 60 с, спостерігається зазор (рис. 2, а), що свідчить про недостатню міцність цього контакту і, як наслідок, відносно низьку зносостійкість. При збільшенні тривалості витримування під тиском від 60 с до 180 с товщина зазору на поверхні контакту алмаз-матриця зменшується (рис. 2, б). За подальшого збільшення тривалості гарячого пресування зазори і пори на поверхні контакту алмаз-матриця зникають (рис. 2, в). Відсутність зазору при збільшенні тривалості процесу є наслідком активної взаємодії, які призвели до утворення нових фаз і, як наслідок, структурної досконалості таких композитів. Наведені результати демонструють можливість отримання якісних у фізичному плані зразків КАМ на основі досліджуваної системи, що перспективними для їх використання.

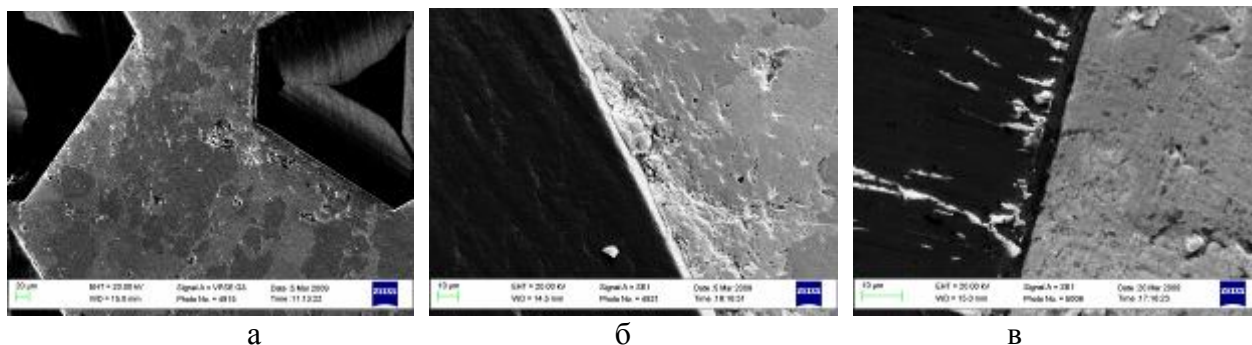


Рис. 2. VPSE G3 – а та SE 1 – зображення (б, в) поверхні зразка, отриманих гарячим пресуванням при $p=160$ МПа; $t=60$ с (а – зразок 1), $t=180$ с (б – зразок 2) і $t=300$ с (в – зразок 3)

Загальне зображення поверхні зразка 1 у вторинних електронах (рис. 3, а) свідчить про те, що на контактні алмаз-матриця спостерігаються переважно світлопольні фази. Це означає, що елементи навколо контакту алмаз-матриця розподіляються нерівномірно. Так, зображення поверхні зразка 1 в характеристичному рентгенівському випромінюванні (рис. 3, в) свідчить про слабку дифузію хрому (CrB_2) у металевій зоні навколо алмазних зерен і відносно сильну дифузію заліза (рис. 3, д), міді (рис. 3, е) і олова (рис. 3, є).

За збільшення тривалості гарячого пресування концентрація елементів у металевій зоні навколо контакту алмаз-матриця (рис. 4) вирівнюється. Концентрація хрому при цьому випадку (рис. 4, в) підвищується порівняно з концентрацією зразка 1 (рис. 3, в), отриманого

за меншої тривалості процесу ($t=60$ с). За подальшого збільшення тривалості видержки зразка під тиском (зразок 3) кількість хрому в металевій зоні навколо зерен алмазу (рис. 5, в) збільшується порівняно зі зразками 1 і 2 (рис. 3, в і рис. 4, в).

За результатами аналізу наведених вище даних можна зробити висновок щодо значного зростання коефіцієнтів дифузії хрому чи бору у рідкій фазі в умовах збільшення тривалості гарячого пресування. Слід відзначити, що різке збільшення коефіцієнту дифузії супроводжується утворенням нових фаз і, як наслідок, структурними змінами. Отже маємо структурну досконалість металевої зони навколо алмазних зерен зразка 3.

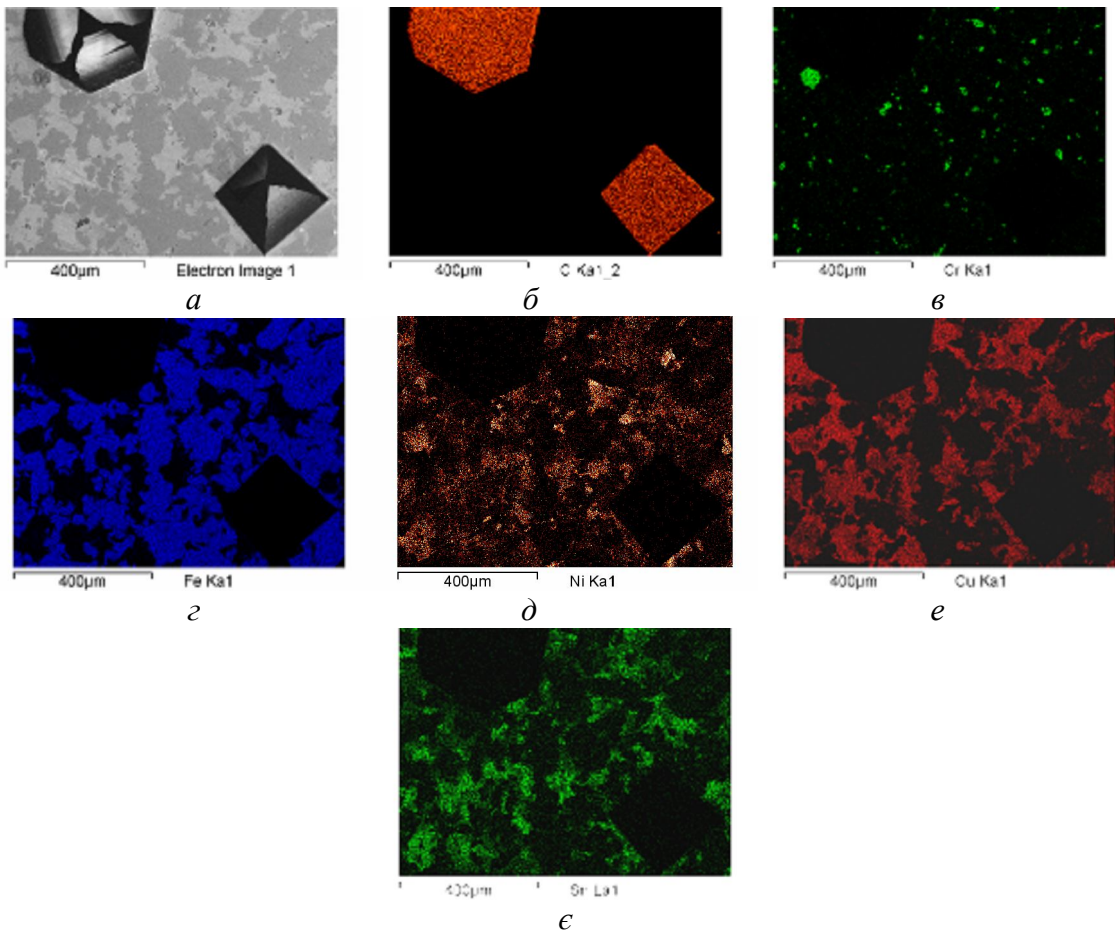
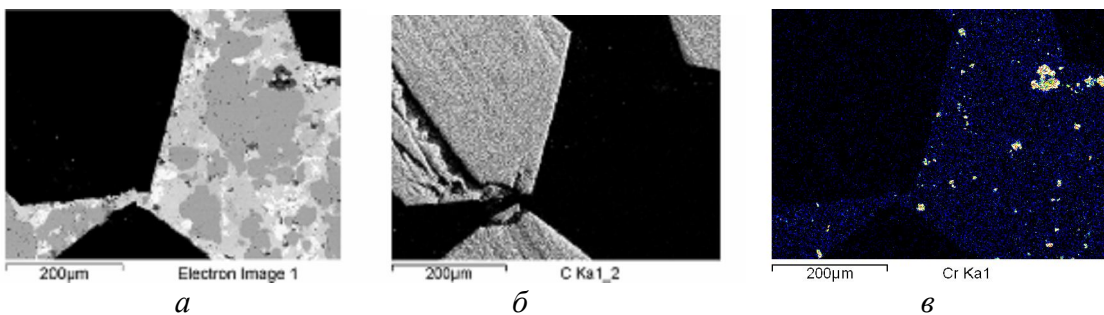


Рис. 3. Obr – зображення металевї зони навколо алмазних зерен зразка 1 у характеристичному рентгенівському випромінюванні.



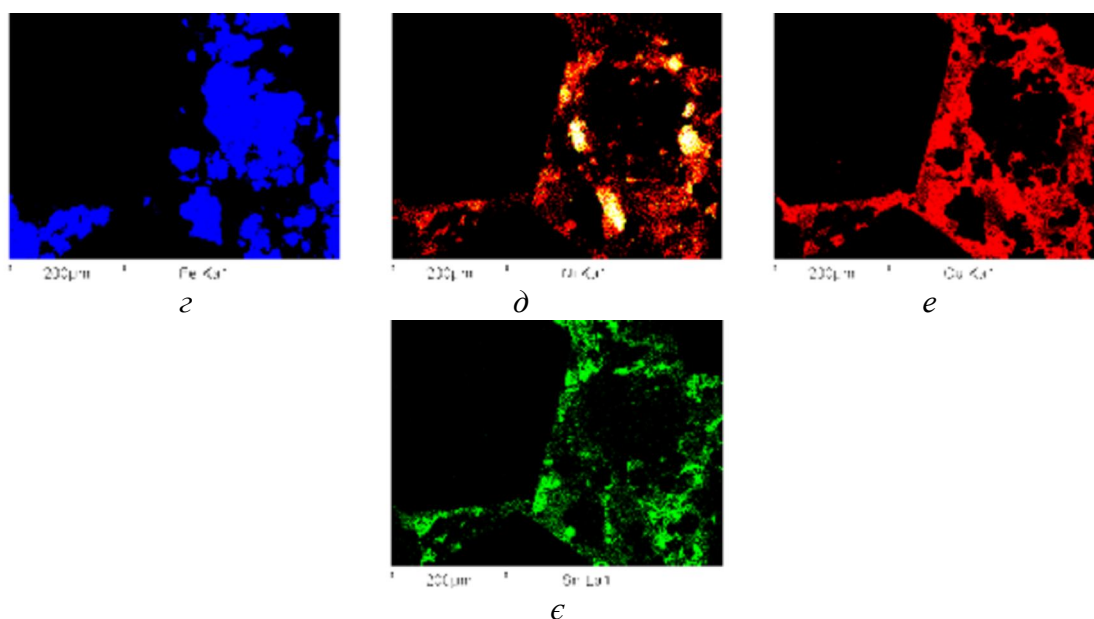


Рис. 4. Obr – зображення металевої зони навколо алмазних зерен зразка 2 у характерному рентгенівському випромінюванні.

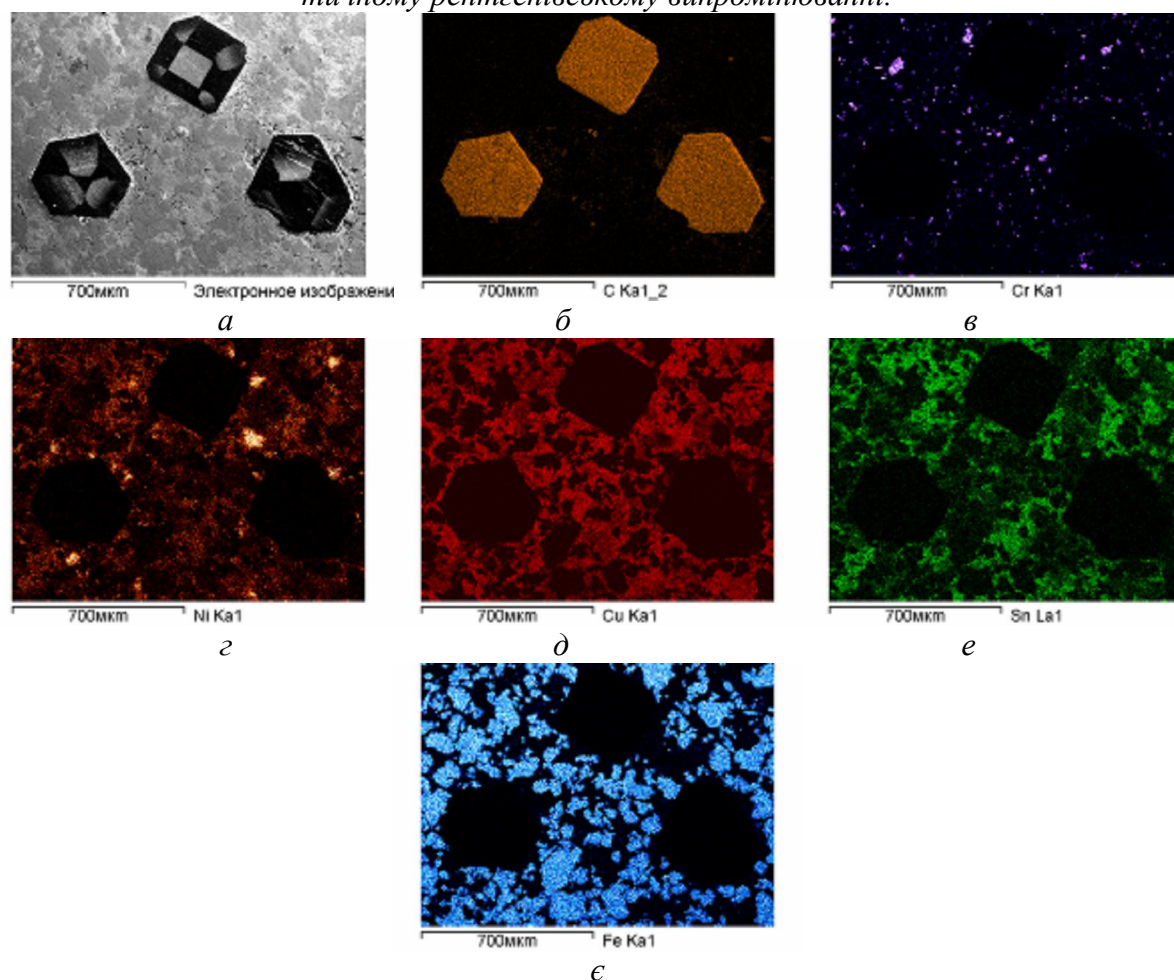


Рис. 5. Obr – зображення металевої зони навколо алмазних зерен зразка 3 у характерному рентгенівському випромінюванні.

Мікροструктуру зразків 1 – 3 показано на рис. 6. Зі збільшенням тривалості гарячого пресування структура матриці навколо алмазу отриманих зразків значно відрізняються. У структурі зразка 1 навколо контакту алмаз-матриця утворюються ділянки закристалізованої

евтектики в системі Cu-Sn-Ni, твердого розчин на основі α -Fe, що містить незначну кількість нікелю, міді та вуглецю, твердих розчинів заліза і нікелю в системі Cu-Sn і карбиду Fe_3C . Крім того у структурі цього зразка в матриці далеко від межі контакту алмаз-матриця спостерігаються ізольовані включення дибориду хрому (рис. 6, а). На поверхні контакту алмаз-матриця є зазори і пори. Водночас на міжфазних межах далеко від цього контакту пори не спостерігаються. За збільшення тривалості процесу від 60 с до 180 с структура металевої зони навколо алмазного зерна поліпшується (рис. 6, б). Околишній простір навколо алмазного зерна зразка 2, на відміну від зразка 1, складається як з твердого розчину на основі α -Fe, так і багатокомпонентної суміші дисперсних фаз (Cu, Sn, Ni, інтерметаліди системи Cu-Sn), крім того у матриці композиту далеко від контакту алмаз-матриця спостерігається ще й твердий розчин на основі дибориду хрому.

У структурі зразка 3, отриманого при більшій тривалості утримання під тиском, утворюються β - і γ - фази на основі подвійних сполук у системі Cu-Sn. При цьому в матриці композиту навколо алмазного зерна фази розподіляються рівномірно (рис. 6, в), що важливо для технології отримання КАМ із наперед заданими властивостями.

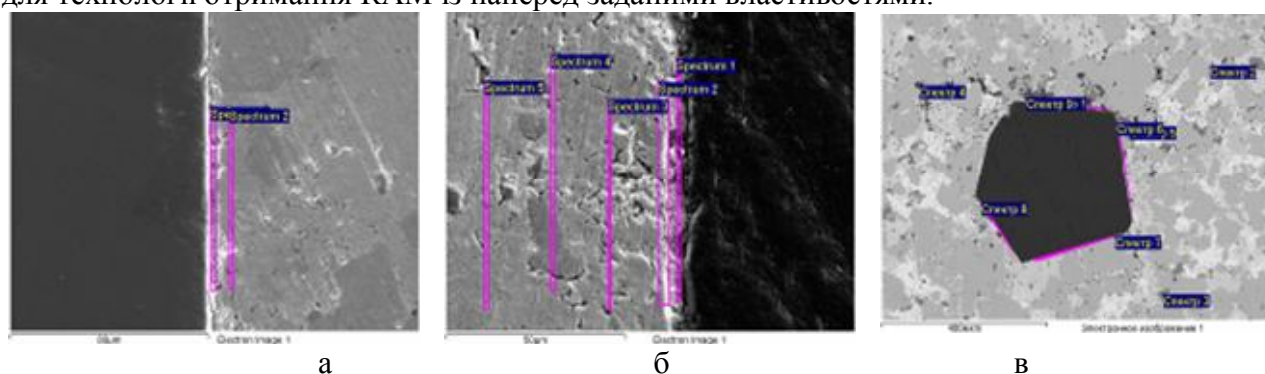


Рис. 6. Електронне зображення поверхні металевої зони навколо алмазного зерна зразків, отриманих гарячим пресуванням при тиску 160 МПа і різній тривалості процесу: а – $t=60$ с (зразок 1), б – $t=180$ с (зразок 2) і в – $t=300$ с (зразок 3)

Результати визначення мікротвердості, міцності на стиск і згин наведені в таблиці.

Механічні властивості зразків

Номер зразків	Тривалість гарячого пресування t , с	Мікротвердість за Кнупом ГПа, при навантаженні 4,91 Н,	Міцність на стиск σ_c , МПа	Міцність на згин σ_3 , МПа
1	60	2,34	760	600
2	180	2,56	810	
3	300	2,78	840	580

Збільшення тривалості гарячого пресування зумовлює підвищення рівня механічних властивостей досліджуваних зразків КАМ. Так мікротвердість зразка 2, отриманого за $t=180$ с, становить 2,56 ГПа порівняно з 2,34 для зразка 1, отриманого за $t=60$ с, при цьому спостерігається значне підвищення міцності на стиск з 760 МПа до 810 МПа, а міцність на згин не змінюється і складає 600 МПа. При подальшому збільшенні тривалості процесу від 180 с до 300 с мікротвердість зростає із 2,56 ГПа до 2,78 ГПа для зразка 3. У цьому випадку міцність на стиск зростає від 810 МПа до 840 МПа (для зразка 3), а міцність на згин трохи зменшується – з 600 МПа до 580 МПа. Підвищення рівня механічних властивостей в отриманих зразках свідчить про те, що збільшення тривалості витримання під тиском від 60 с до 300 с суттєво впливає на кінетику спікання, структуру і властивості КАМ. З наведених даних стає очевид-

ним, що тривалість гарячого пресування є необхідною умовою для технології отримання КАМ із наперед заданими властивостями. При цьому відбуваються фазові перетворення, що сприяють вдосконаленню структури композиту далеко від контакту алмаз-матриця з одночасним підвищенням рівня механічних властивостей КАМ.

Висновки

1. Досліджено вплив тривалості гарячого пресування на кінетику усадки, структуру і механічні властивості алмазовмісних матеріалів на основі порошків заліза, міді, нікелю і олова з додаванням дибориду хрому.
2. Доведено, що тривалість гарячого пресування суттєво впливає на структурно-фазові перетворення і механізми масопереносу в досліджувальній системі.
3. Встановлено, що за збільшення тривалості витримування під тиском при гарячому пресуванні отримуються КАМ високої якості з необхідними механічними характеристиками.

Література

1. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Математическая модель. Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, В.А. Мечник, А.Н. Жуковский // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № 3. – С. 71 – 77.
2. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств / Н.В. Новиков, Н.А. Бондаренко, О.Г. Кулик, и др // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. – 7. – № 3. – С. 79 – 87.
3. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А.; под ред. Н. В. Новикова. – К.: Институт сверхтвердых метериалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
4. Вплив тиску на структуру і властивості композиту алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂ гарячим пресуванням / М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, С.В. Ткач, та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сборник научных трудов. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля. НАН Украины, 2009. – Вып. 10.
5. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами/ А.П. Савицкий.– Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.
6. Структура двойных сплавов в 2 т. / [М. Хансен, К. Андерко; под ред. И. Л. Рогельберга]. – М.: Цветная металлургия, 1962. – Т.2. – 622 с.
7. Диаграммы состояния металлических систем. Вып. XXXII. / [Галина Н.И., Захаров А. М., Оленичева В. Г., Петрова Л. А.]. – М.: ВИНТИ, 1988. – 628 с

Надійшла 12.05.09