

2. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / И. М. Федорченко, И. Н. Францевич, И. Д. Радомысельский и др.; Отв. ред. И. М. Федорченко.– К.: Наук. думка, 1985.– 624 с.
3. Физико–химическое исследование процессов спекания многокомпонентных алмазо-содержащих 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.
4. Савицкий А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами/ –Новосибирск: Наука, 1991–184 с.
5. Структура двойных сплавов в 2 т./ Хансен М., Андерко К.; под ред. И. Л. Рогельберга.–М.: Цвет. мет., 1962.– Т.2.– 622 с.
6. Фазовое превращение и структура эвтектических сплавов в системах Cu–Sn–Ni и Cu–Sn–Ni–Cr/ В. П. Чепелева, Л. М. Юпко, А. Г. Мгеброва и др. // Порошковая металлургия.– 1990.– №5.– С.24 – 28.

Надійшла 05.05.09

УДК 621.762.5

М. О. Бондаренко, д-р техн. наук, **В. А. Мечник**, **С. В. Ткач**, кандидати техн. наук,
М. В. Супрун, **О. О. Казьмін**

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

ВПЛИВ ТИСКУ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ АЛМАЗ-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂, ОТРИМАНИХ ГАРЯЧИМ ПРЕСУВАННЯМ

The paper investigates the structure and the mechanic features of composite system diamond-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂, was sintered in a muffle furnace. The research determine, that a building of metal zone near the diamond has got a fundamental differences against building matrix zone far from the diamond. The causes of this phenomenon was explained.

Вступ

Відомо [1], що структура і властивості композиційних матеріалів (КАМ) на основі металевих матриць визначаються фізико-механічними характеристиками як алмазів, так і вихідних порошків шихти, а також технологічними режимами, за яких відбувається спікання. Для розробки технології одержання КАМ із наперед заданими властивостями необхідно знати закономірності структуроутворення в КАМ певних систем. Для виготовлення алмазних відрізних кругів, канатних пил, а також шліфувальних та полірувальних інструментів широко застосовуються КАМ на основі порошків заліза, нікелю, міді, та олова. Для активізації процесу спікання і підвищення рівня механічних властивостей до складу КАМ вводять діборид хрому (CrB₂) чи інші сполуки перехідних металів [2].

Сучасний стан теоретичних та експериментальних досліджень у цій галузі можна охарактеризувати як етап інтенсивного аналізу факторів, поліпшення структури та підвищення рівня механічних властивостей композиту, вивчення їх зносостійкості та взаємозв'язку структури і властивостей [2]. Результати досліджень КАМ свідчать про можливість формування в них вираженої ієрархії структурних неоднорідностей [3]. Водночас недослі-

джені процеси утворення неоднорідностей під впливом тиску, можуть суттєво впливати на властивості та експлуатаційні параметри КАМ [4].

Поліпшити структуру та підвищити рівень механічних властивостей КАМ можна використовуючи технологію гарячого пресування, за рахунок зміни температури спікання та тиску пресування. Введення CrB_2 до складу вихідної шихти сприяє гомогенізації фазового складу, що розширює межі керованого впливу на властивості композитів. Збільшуючи тиск, можна отримати матеріали з низькою залишковою пористістю. Змінюючи хімічний склад, можна створити нові матеріали із наперед заданими функціональними характеристиками. Стан цієї проблеми диктує необхідність першого кроку – ретельного вивчення впливу тиску на формування структури і механічні властивості таких КАМ, а також виявлення основних чинників вдосконалення структури.

Мета дослідження – вивчити вплив тиску на структуру і властивості композитів алмаз – 49,98 % Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB_2 (тут і далі % за масою), отриманих гарячим пресуванням. Особливу увагу приділено будові металевої зони навколо алмазу, з'ясуванню механізму поліпшення міцності контакту алмаз-матриця.

Матеріали і методи дослідження

Об'єктами дослідження були зразки КАМ діаметром 10 мм і висотою 11,40 мм отримані вільним спіканням. Для виготовлення зразків використовували порошки алмазу каталітичного синтезу марки АС160Т зернистістю 400/315 (ТУ 2-37-344-85), заліза ПДЖ1М2 (ГОСТ 9849-74), нікелю ПНК-1Л8 (ГОСТ 9722-79), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73), дібориду хрому з вмістом 70,62 % хрому та 29,30 % бору (Донецький завод хімічних реактивів). Порошки металів і дібориду хрому піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмелених куль з високощільної алюмооксидної кераміки в режимі сухого млива. Швидкість обертання млина становила 200 об./хв, що забезпечувало ударно-зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і порошоків становило 5:1, тривалість оброблення – 10 год. Отримані порошки змішували у спиртовому середовищі за схемою 49,98 % Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84 % Sn – 2 % CrB_2 . Алмазовмісну шихту отримали шляхом додавання алмазів у кількості 1,54 каратів на 1 cm^3 шихти (що відповідає відносній концентрації $K = 35$) до порошкової суміші та змішували до потрібної якості з використанням гліцерину. При цьому наважки порошкової суміші зменшували на величину маси алмазів.

Зразки КАМ одержали в такий спосіб. Наважки алмазовмісної суміші масою 5,353 г (на один зразок) закладали у спеціальні циліндричні прес-форми зовнішнім діаметром 75 мм і висотою 40 мм з наскрізним отвором діаметром 10 мм, які виготовлені з жаростійкого сплаву ХН77ТЮР (ГОСТ 5632-72), кімнатної температури при тиску 100 МПа отримали відповідні брикети. Отримані брикети в цих самих прес-формах піддавали вільному спіканню в муфельній печі SNOL 72/100 за температури 800 °С протягом години і подальшому гарячому пресуванню на гідравлічному пресі ППР 400 10 т за різного тиску протягом 60 с. Зразок 1 пресували при тиску 100 МПа, зразок 2 – 160 МПа і зразок 3 – 200 МПа. Зміну тиску у процесі гарячого пресування було взято критерієм його впливу на структуру і механічні властивості отриманих КАМ.

Структуру зразків досліджували на електронному мікроскопі Zeiss 50XVP, оснащеному енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA-450 “Oxford Instruments”. Мікротвердість досліджували на мікротвердомірі ПМТ-3 з використанням індегнатора Віккерса за навантаження 4,91 Н. Відбитки наносили в м'яких фазах, що не містять зерна алмаза. Розміри відбитків вимірювали за збільшення у 25 разів. Дослідження міцності на згин та стискання здійснювали за стандартною методикою (похибка $\leq 5\%$).

Результати дослідження та їх обговорення

Зразки 1–3 досліджували за допомогою катодолюмінесценції. Спектри ЕНТ (за кімнатної температури) містили смугу з енергією 20 kV. Результати вимірювання свідчать про високу якість та структурну досконалість сформованих об'ємних зразків (рис. 1), отриманих

вільним спіканням за температури 800 °С протягом години з подальшим гарячим пресуванням за різного тиску. З аналізу VPSE G3 – зображень очевидна наявність гексагональних структур, розмір яких зменшується при збільшенні тиску в процесі гарячого пресування. Ці дані свідчать про позитивний вплив тиску на структуру КАМ досліджуваного складу.

Растрово-мікроскопічні зображення (рис. 2) наочно демонструють зміну у структурі металевої зони навколо частинок алмазу в отриманих зразках. Так, на поверхні контакту алмаз-матриця зразка 1, отриманого за тиску 100 МПа, спостерігаються поруватість і зазор товщиною 0,08–0,12 мм (рис. 2, а).

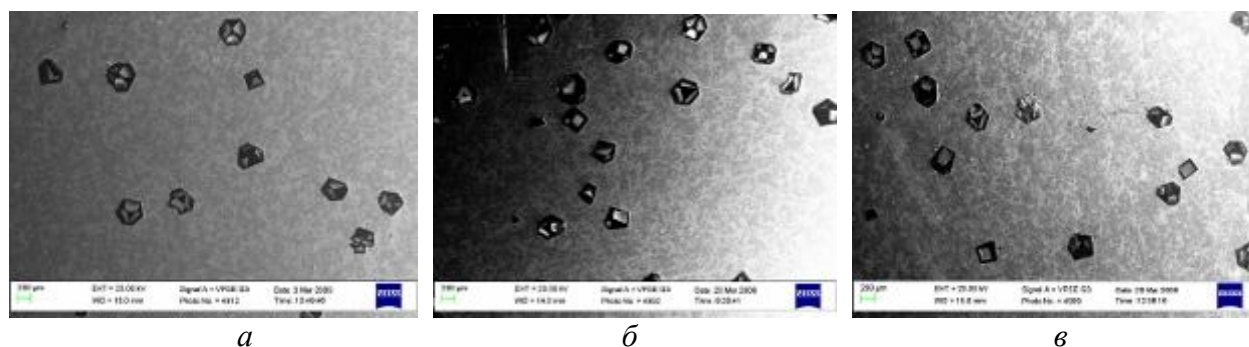


Рис. 1. Катодолюмінесцентна (VPSE G3 – зображення) топограма поверхні зразків, отриманих гарячим пресуванням за тиску 100 МПа (а – зразок 1), 160 МПа (б – зразок 2), 200 МПа (в – зразок 3)

В той час як товщина зазору на контакт алмаз – матриця для зразка 2, отриманого за тиску 160 МПа, становить 0,05-0,06 мм (рис. 2, б). За подальшого збільшення тиску пресування до 200 МПа спостерігається відсутність зазору на контакт алмаз – матриця для зразка 3 (рис. 2, в). Зменшення товщини зазору та його відсутність за збільшення тиску є наслідком молекулярної взаємодії елементів навколо алмазного простору. Отримані результати дають підстави стверджувати, що в умовах гарячого пресування зразка 3 на границі контакту алмаз-матриця утворюються сильні хімічні зв'язки, що є дуже важливим для технології отримання КАМ нового покоління. Слід зазначити, що завдяки цим зв'язкам у композиті з певною мірою можуть проявитись унікальні властивості алмазу (твердість, теплопровідність, міцність) і, як наслідок, значно підвищитись зносостійкість і надійність інструментів.

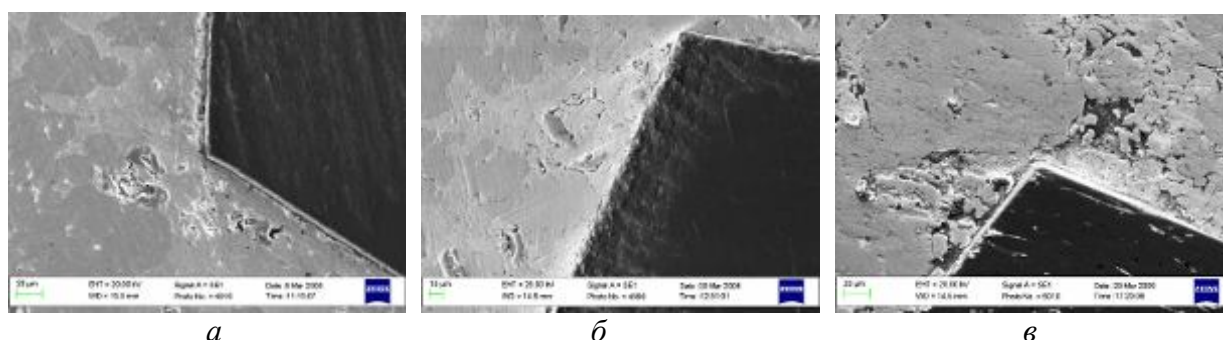


Рис. 2. SEI – растрово-мікроскопічні зображення поверхні контакту алмаз-матриця зразків, отриманих гарячим пресуванням за тиску 100 МПа (а – зразок 1), 160 МПа (б – зразок 2), 200 МПа (в – зразок 3)

Результати досліджень у характеристичному рентгенівському випромінюванні свідчать про нерівномірний розподіл елементів, як у зоні матриці навколо алмазного зерна, так і на міжфазних границях (рис. 3–5). Для зразка 1 у матриці композиту навколо алмазу спостерігається недостатня кількість хрому (дібориду хрому) (рис. 3, е), у той час як його концентрація зростає вдалі від контакту алмаз-матриця.

У зразку 2, отриманому за більшого тиску, ніж зразок 1, вирівнюється концентрація хрому (рис. 4). На поверхні контакту алмаз-матриця у такому випадку міститься більше хрому (рис. 4, в) ніж у попередньому (рис. 3, е). За подальшого збільшення тиску пресування концентрація елементів продовжує вирівнюватися (рис. 5). У такому випадку концентрація хрому на поверхні контакту алмаз-матриця найбільша (рис. 5, в). Наведені дані свідчать про активну дифузію металів, що супроводжується фазовими перетвореннями і, як наслідок, структурними змінами.

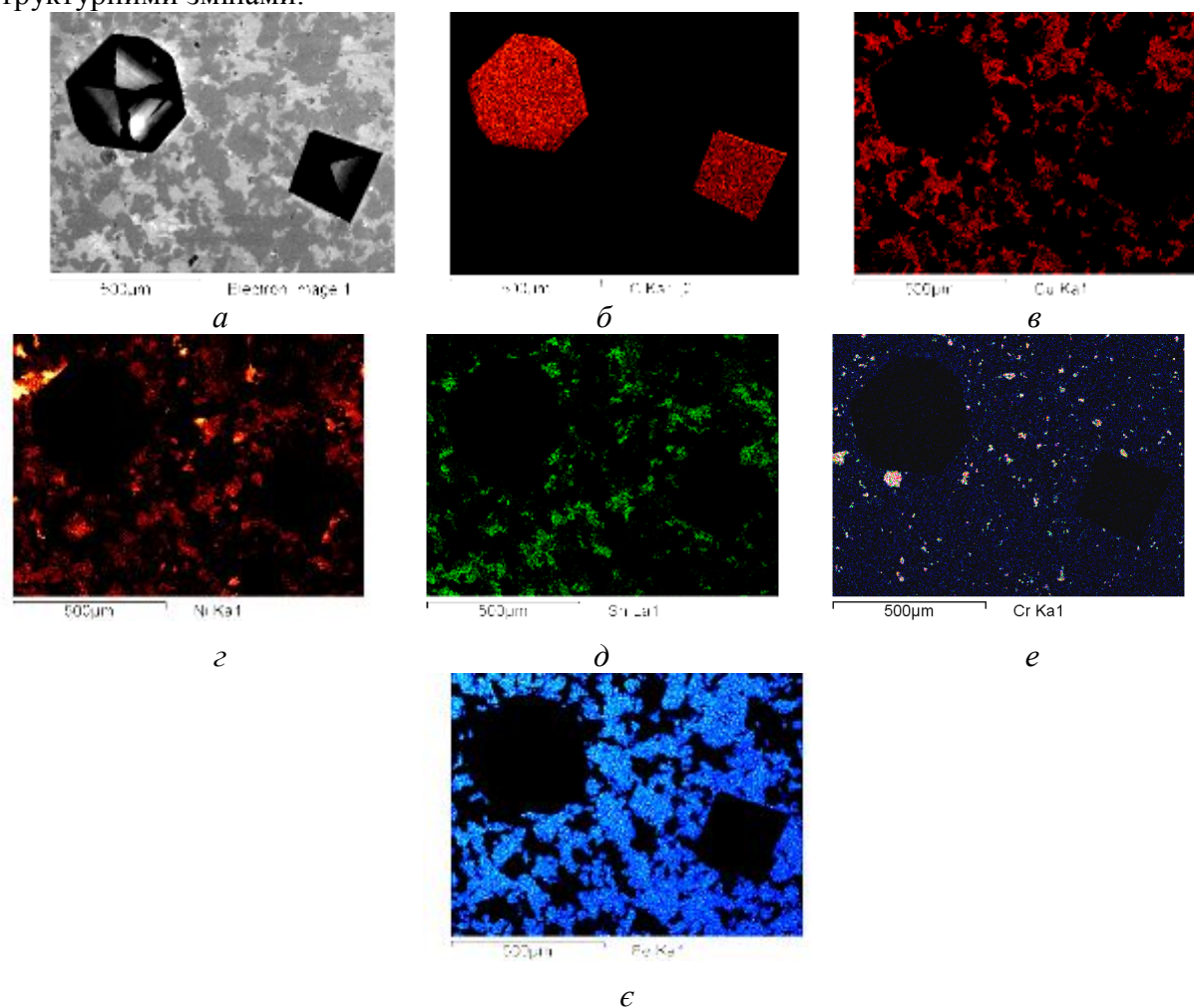
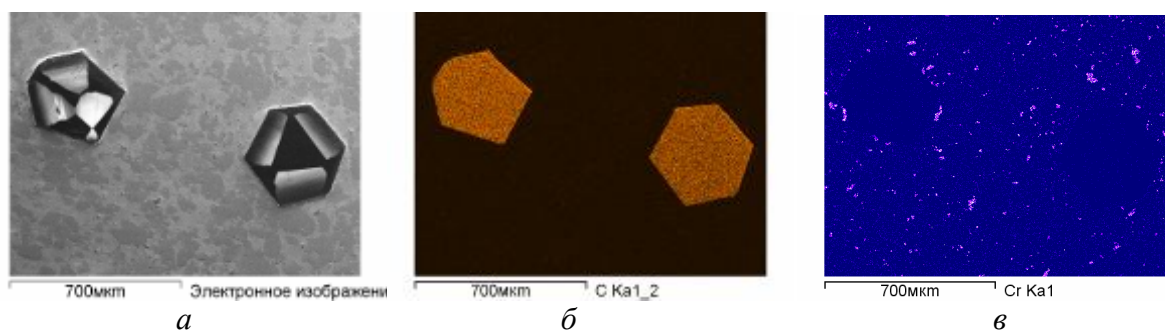


Рис. 3. Osr – зображення поверхні зразка 1 у характерному рентгенівському випромінюванні



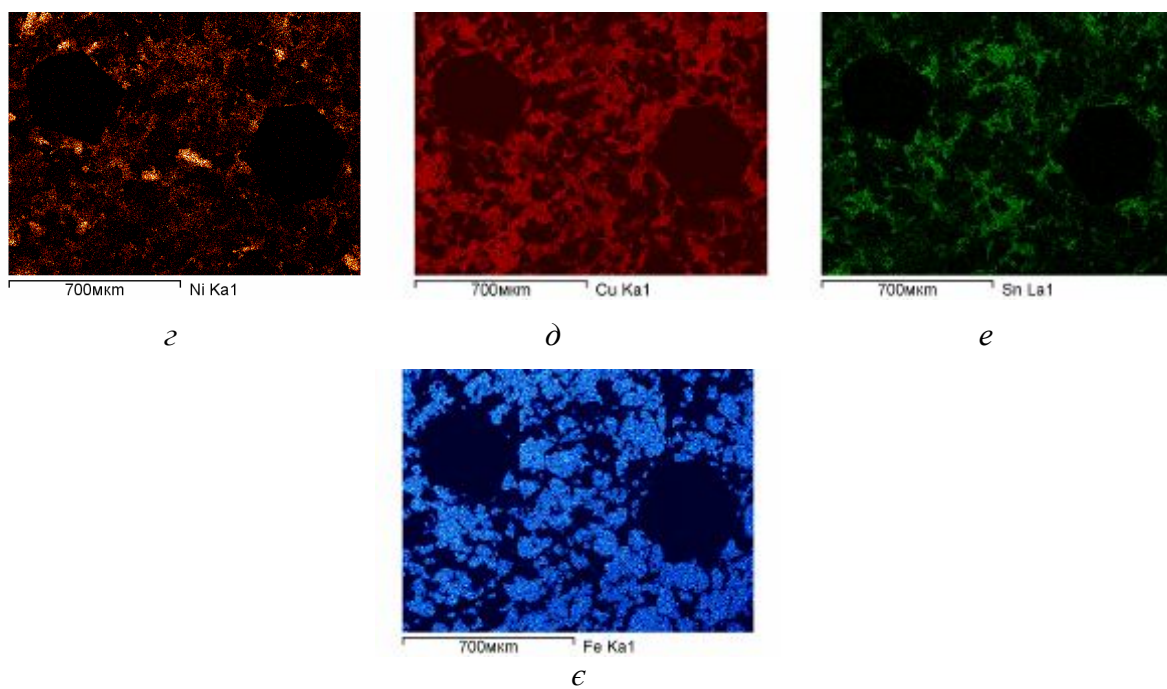


Рис. 4. Osr – зображення поверхні зразка 2 у характеристичному рентгенівському випромінюванні

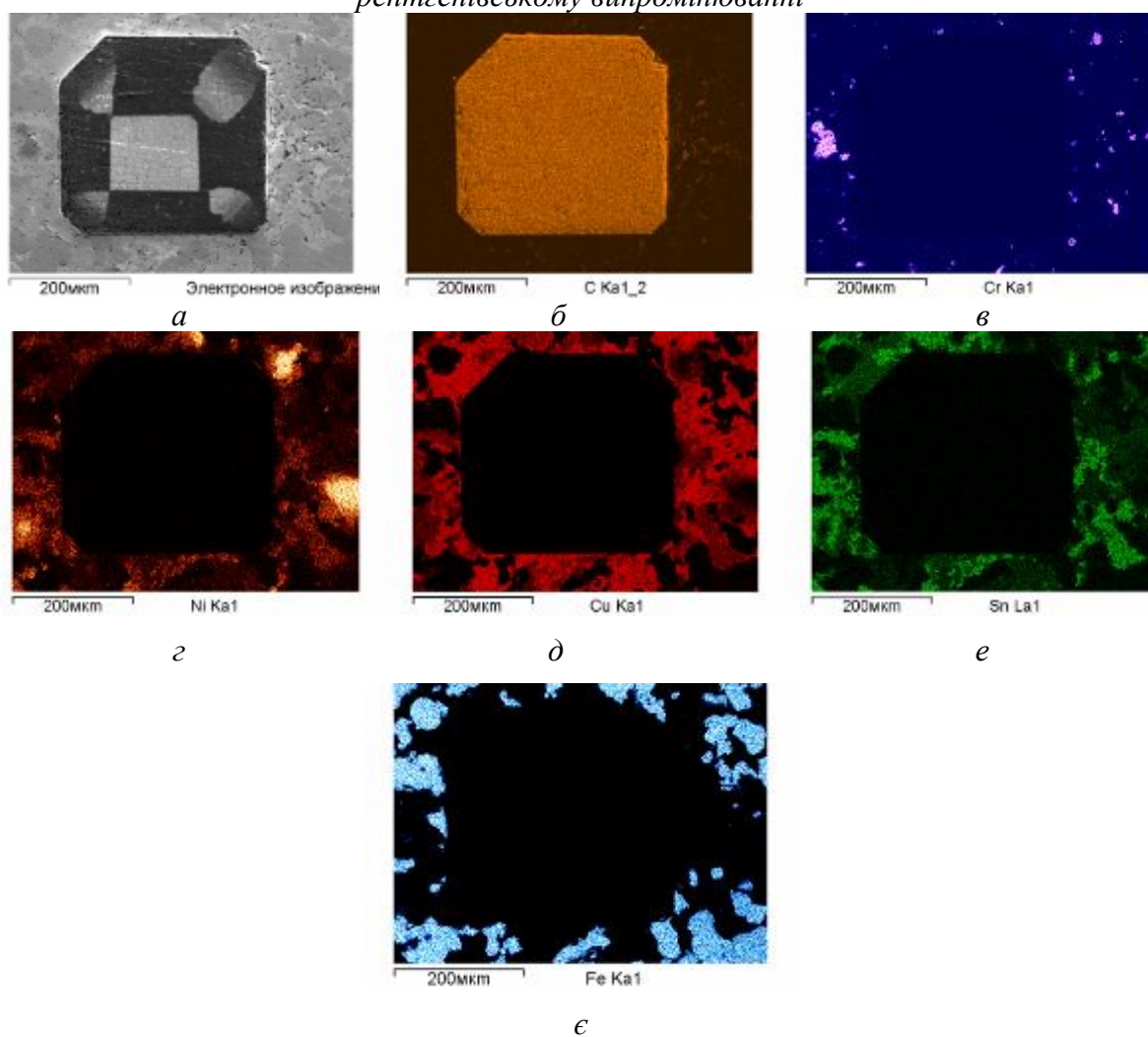


Рис. 5. Osr – зображення поверхні зразка 3 у характеристичному рентгенівському випромінюванні

Результати аналізу SEI-зображень (рис. 6) свідчать про те, що структура отриманих зразків гетерофазна. Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що структура матриці для контакту алмаз-матриця зразка 1, отриманого за тиску 100 МПа, складається з твердого розчину на основі α -Fe, що містить незначну кількість нікелю, міді та вуглецю (спектр 7). У структурі цього зразка далеко від контакту алмаз – матриця спостерігаються ізольовані включення дібориду хрому (спектри 1–3), твердий розчин нікелю та заліза в системі Cu-Sn (спектр 4) і твердий розчин на основі α -Fe (спектр 8). Ці дані свідчать про відносно високу міцність контакту алмаз – матриця і досконалу структуру матриці навколо алмазних зерен.

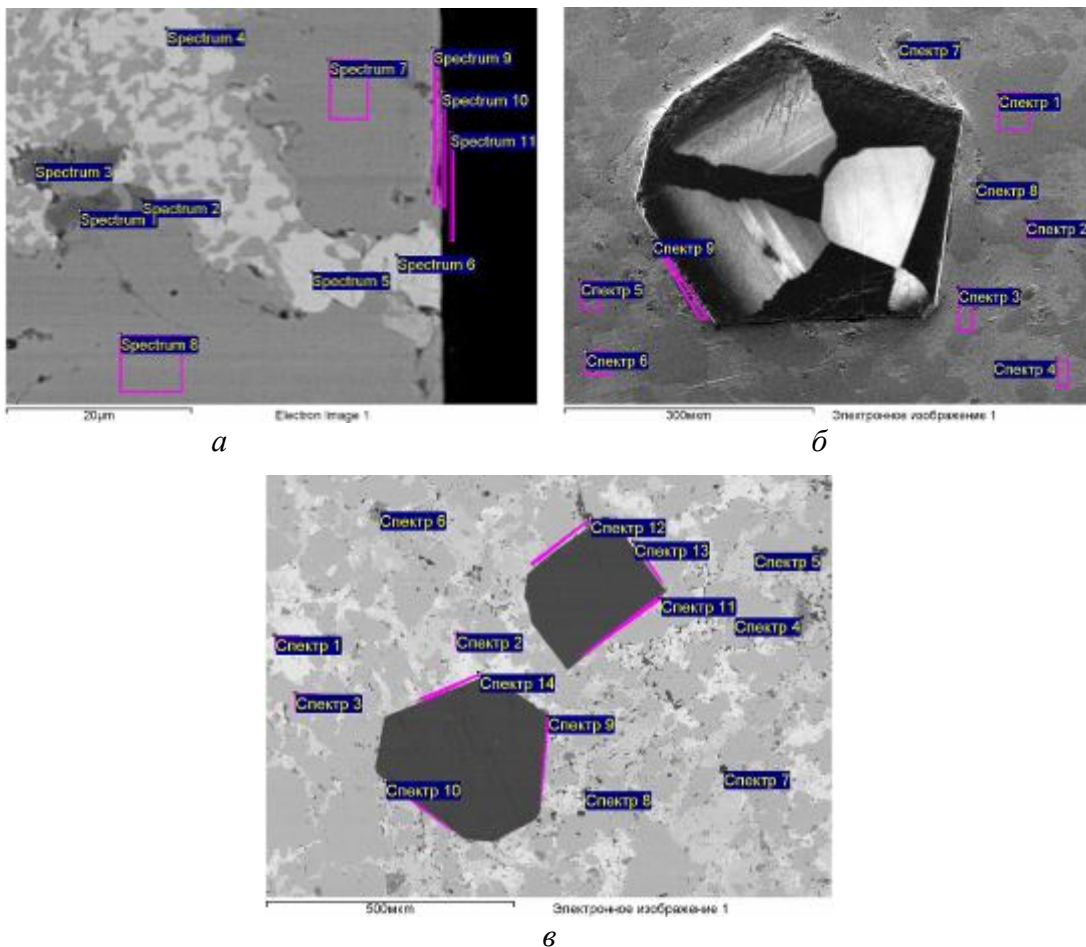


Рис. 6. Мікроскопічні зображення у вторинних електронах поверхні матриці навколо алмазного зерна для зразків 1 (а), 2 (б), 3 (в) за таких самих умов як на рис. 2

У структурі зразка 2, отриманого за більшого тиску (160 МПа), крім наведених вище фаз, спостерігаються тверді розчини на основі дібориду хрому в тому числі й на границі алмаз – матриця (спектр 9, рис. 6, б). В структурі зразка 3, отриманого при тиску 200 МПа, спостерігається ще й утворення β - і γ -фаз на основі подвійних сполук у системі Cu-Sn (спектри 13, 14, рис. 6, в). Фазовий склад зразка 3, отриманого за більшого тиску відрізняється від складу зразка 2 лише вмістом компонентів у твердих розчинах.

Наведені дані свідчать про те, що в досліджуваній системі зовнішній тиск при гарячому пресуванні суттєво ущільнює тверді фази. При цьому збільшуються парціальні коефіцієнти дифузії, змінюються механізми масоперенесення і, як наслідок, вдосконалюється структура і підвищується рівень механічних властивостей.

Результати визначення механічних властивостей зразків наведені в таблиці.

Механічні властивості зразків.

№ зразків	Значення тиску при гарячому пресуванні Р, МПа	Мікротвердість при навантаженні 4,91 Н, ГПа	Міцність на стиск σ_c , МПа	Міцність на згин σ_z , МПа
1*	0	0,94	340	480
1	100	1,85	700	620
2	160	2,34	760	600
3	200	2,60	800	590

Підвищення тиску значно поліпшує мікромеханічні характеристики отриманих зразків. Так, мікротвердість зразка 1 складає 1,85 ГПа порівняно з 0,94 ГПа для зразка 1* отриманого вільним спіканням в муфельній печі, при цьому значно підвищується міцність на стискання з 340 до 700 МПа і міцність на згинання з 480 до 620 МПа. При подальшому підвищенні тиску пресування мікротвердість зростає з 1,85 до 2,34 ГПа для зразка 2 з 2,34 до 2,60 ГПа для зразка 3. При цьому міцність на стискання підвищується з 700 до 760 МПа (для зразка 2) і від 760 до 800 МПа (для зразка 3). Міцність на згинання дещо знижується – з 620 до 600 МПа (для зразка 2) і з 600 до 590 МПа (для зразка 3). Поліпшення механічних характеристик в отриманих зразках свідчить про те, що підвищення тиску з 100 до 200 МПа активізує процеси які відбуваються при гарячому пресуванні. Ці процеси супроводжуються фазовими перетвореннями, зміною механізмів масопереносу. Для розуміння механізму поліпшення структури та механічних властивостей КАМ необхідно відстежити цілу низку взаємоперетворень, що практично неможливо. Одним з підходів до вирішення цієї проблеми може бути дослідження кінетичних констант процесу спікання зі структурою та властивостями КАМ. Тому такі дослідження необхідно розвивати і приділяти їм належну увагу.

Висновки

1. Досліджено вплив тиску на структуру і механічні властивості зразків КАМ на основі порошоків заліза, міді, нікелю і олова з додаванням дібориду хрому, отриманих гарячим пресуванням.
2. Показано, що при застосуванні високого тиску в процесі гарячого пресування можна отримати КАМ високої якості з структурною досконалістю контакту алмаз–матриця і матриці композиту далеко від цього контакту.
3. Значне поліпшення структури та механічних властивостей КАМ спостерігається при тиску 100 – 200 МПа. В цьому випадку структура металеві зони навколо алмазних зерен складається з твердих розчинів, що суттєво підвищує здатність до алмазоутримання і, як наслідок, зносостійкість КАМ.
4. Отримані дані свідчать про перспективність таких досліджень, як у теоретичних, так і прикладних галузях.

Література

1. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / под ред. Н. В. Новикова К.: Изд-во ИСМ НАН Украины, 2008.– 456 с.
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. Структурные особенности сверхтвердых композиционных материалов системы алмаз – твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью / Н. В. Новиков, Н. А. Бондаренко, В. А. Мечник и др. // Сверхтвердые материалы.– 2004.– №6.– С.3 – 15.

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-