

ВПЛИВ ТИСКУ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ПОРОДОРУЙНІВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ СИСТЕМИ АЛМАЗ-Fe-Cu- Ni-Sn-CrB₂

М.О.Бондаренко, В.А.Мечник, М.В.Супрун

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
04074, м. Київ, вул. Автозаводська, 2, тел. (044) 4675625, e-mail: bond@ism.kiev.ua

Досліджено залежності усадки і її швидкості у процесі спікання алмазовмісних матеріалів на основі порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому від тиску і часу, а також структуру і мікромеханічні властивості зразків. Виявлено, що швидкість усадки стрибкоподібно змінюється і відображає у такій спосіб структурно-фазові перетворення в системі, що спікається. Обговорюються причини зміни структури і властивостей таких матеріалів.

Ключові слова: породоруйнівні елементи, тиск, температура, усадка, швидкість усадки, фази, структура, властивості, тверді розчини.

Исследованы зависимости усадки и ее скорости при спекании алмазосодержащих материалов на основе порошков железа, меди, никеля, олова и диборид хрома от давления и времени, а также структура и микромеханические свойства образцов. Выявлено, что скорость усадки волнообразно изменяется и отражает, таким образом, фазовые и структурные изменения в спекаемой системе. Обсуждаются причины изменения структуры и свойств таких материалов.

Ключевые слова: породоразрушающие элементы, давление, температура, усадка, скорость усадки, фазы, структура, свойства, твердые растворы.

It is explored dependences of shrinkage and its velocity at caking diamond contained materials on the basis of powders of iron, copper, nickel, stannous and CrB₂ from pressure and a time, and also structure and micromechanical characteristics of samples. It is revealed, that velocity of shrinkage wavy changes and reflects, thus, phase and structural changes in sintered system. The parents of structural change and properties of such materials are discussed.

Keywords: members destroying muck, pressure, temperature, liquid shrinkage, velocity of liquid shrinkage, phase, pattern, properties, solid solutions

1 Вступ

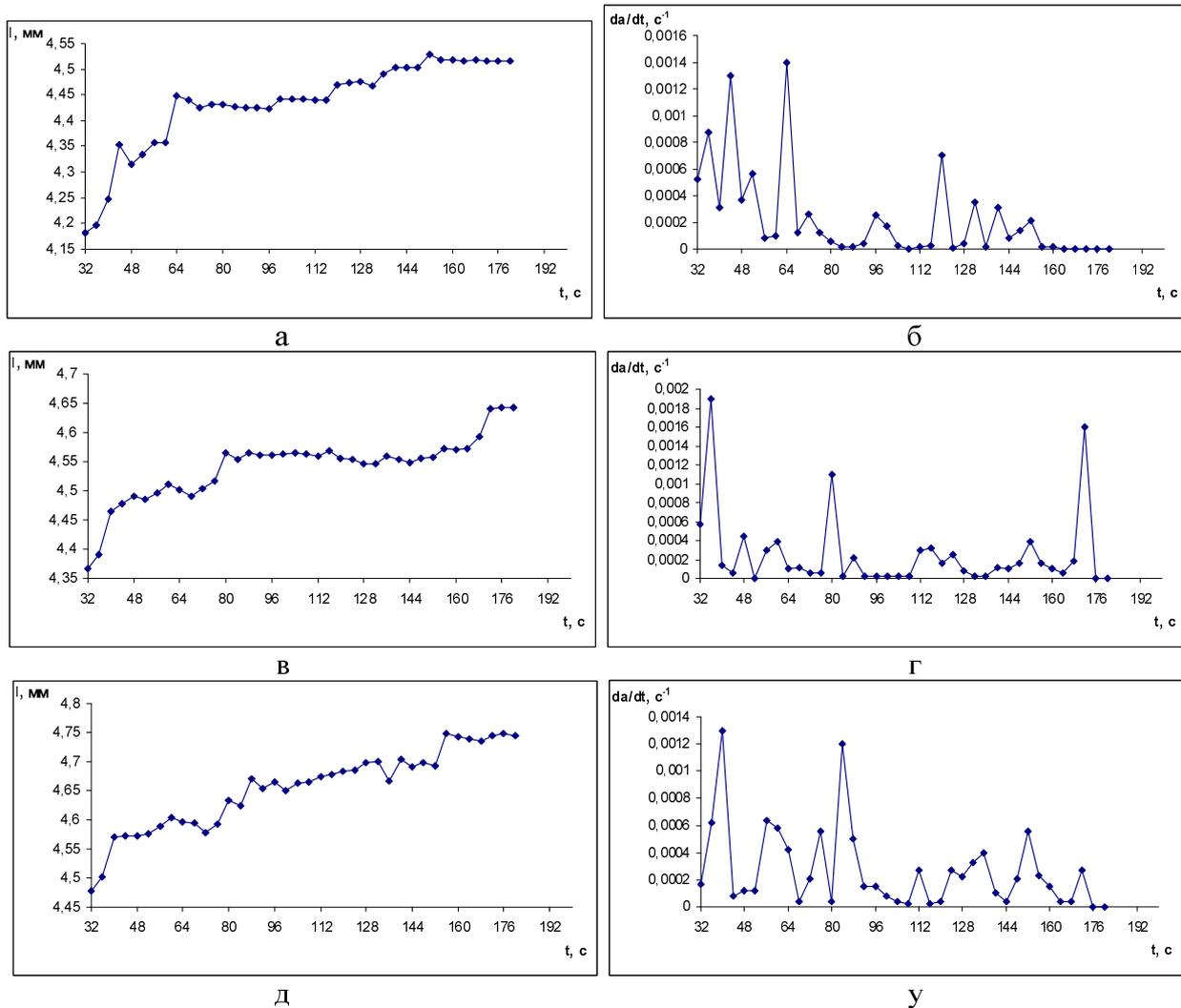
В [1] досліджено кінетичні особливості при гарячому пресуванні композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) системи алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (тут і далі у вагових відсотках) в різних умовах та виявлено деякий їх зв'язок з фазовими і структурними перетвореннями. Такі КАМ широко застосовуються як породоруйнівні елементи для виготовлення ріжучих та бурових інструментів. Відомо [2], що для надання своєрідних властивостей і з метою поліпшення структури КАМ до їх складу вводять добавки дибориду хрому (CrB₂) в незначній кількості порівняно із основними компонентами. Для визначення оптимальних технологічних режимів спікання та співвідношення вихідних речовин необхідно знати поведінку цих систем в широкому інтервалі тиску і тривалості термічної обробки. Для цього необхідно вивчити кінетику усадки, структуру і властивості певної системи.

В цій роботі проведено аналіз характеру усадки, її швидкості, структури та механічних властивостей зразків системи алмаз-50,6%Fe-31,36%Cu-8,2%Ni-7,84%Sn-2%CrB₂, що були попередньо отримані вільним спіканням у звичайній муфельній печі, в діапазоні тиску 100–200 МПа за тривалості термічної обробки 0–180 с

2 Матеріали і методи дослідження

Як вихідні речовини використовували порошки алмазу каталітичного синтезу марки АС 160Т зернистістю 400/315 (ТУ 2-37-344-85), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73), нікелю (ГОСТ 9722-79), заліза (ГОСТ 9849-86) і диборид хрому. Порошки металів піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмельних тіл (куль) із 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 порошків становило 10:1, тривалість оброблення – 10 год. Розміри готових частинок порошків не перевищували 5 мкм. Співвідношення Fe/Ni, Cu/Sn відповідає складові КАМ [1]. Порошки заліза, міді, нікелю, олова та диборид хрому в необхідній кількості змішували у спиртовому середовищі. В отриману суміш додавали алмази, які були попередньо змочені гліцирином, із розрахунку 1,54 каратів на 1 см³ шихти (що відповідає відносній концентрації K=35) та перемішували її до одержання потрібної якості.

Наважки масою 5,353 г закладали в жаростійкі форми із засипним отвором діаметром 10 мм і пресували за кімнатної температури та тиску 100 МПа. Отримані брикети спікали за



а, б: $p = 100$ МПа (зразок 2); **в, г:** $p = 160$ МПа (зразок 3); **д, е:** $p = 200$ МПа (зразок 4)
Рисунок 1 – Залежності лінійної усадки (а, в, д) і швидкості відносної усадки (б, г, е) від тривалості термічної обробки при гарячому пресуванні зразків 2 – 4 в умовах різного тиску p

двома методами: вільним спіканням в муфельній печі SNOL 72/100 за температури 800°C протягом однієї години (зразок 1) і вільним спіканням (в технологічному режимі, як для зразка 1) із наступним гарячим пресуванням на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т у змінних умовах тиску p і тривалості термічної обробки t . Зразки, які підлягали гарячому пресуванню, отримали при $p=100$ МПа (зразок 2), $p=160$ МПа (зразок 3), $p=200$ МПа (зразок 4).

Лінійну усадку l при гарячому пресуванні зразків 2–4 здійснювали за допомогою електронного індикатора DIGICO 10 з цифровим відліком за кроку дискретності $0,001$ мм. За експериментальними даними лінійної усадки l розраховували за допомогою кубічних сплай-функцій швидкість усадки da/dt .

Структурні дослідження були виконані на електронному мікроскопі BS-340, оснащеному системою цифрової обробки рентгенівських спектрів Link-860. Фазовий аналіз шарів визначався за методами рентгеноспектрального

аналізу за допомогою дифрактометра Дрон-2 в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Зйомка проводилась в діапазоні кутів 2θ від 12 до 150° де 2θ – брегівський кут. Мікротвердість визначали за допомогою прибору ПМТ-3 за навантаження $4,91$ Н. Визначали міцність на згин та стискання за стандартною методикою.

3 Результати дослідження та їх обговорення

Встановлено, що лінійні розміри і об'єм зразка 1, отриманого шляхом вільного спікання, були незначно більшими відносно аналогічних параметрів брикету, отриманого за кімнатної температури і тиску 100 МПа. Ці дані свідчать про те, що відбулося несуттєве розширення. Причиною цього є дифузія атомів олова з рідкої фази в тверду (частинки міді, заліза і нікелю), яка супроводжується зростанням об'єму такої системи [3]. Зауважимо, що відсутність усадки не свідчить про наявність процесів перегрупування вихідних елементів, а лише вка-

вихідних елементів, а лише вказує на те, що вони відбуваються в моменти розширення чи зростання кристалів. В цьому разі дифузійне зростання твердої фази (переважно міді) перевищує усадку, що і призводить до розширення системи.

Усадка при гарячому пресуванні зразків 2–4, що були попередньо отримані шляхом вільного спікання за технологічними параметрами (як і зразок 1) відбувалася досить інтенсивно (рис. 1, а, в, д). При цьому залежності величини лінійної усадки l від тривалості термічної обробки t мають багатоступеневий немонотонний характер.

Так, відмінність значень усадки l на різних інтервалах (рис. 1а) при гарячому пресуванні зразка 2, отриманого за тиску 100 МПа, вказує на перерозподіл вихідних елементів, фазові та структурні перетворення і зміну механізмів масопереносу. При цьому на кривій усадки чітко спостерігається багатоступеневе зростання, яке супроводжується затуханням, і навіть деяким зменшенням. Перед тим, як пояснити фізичний зміст такої незвичної поведінки рівня усадки від тривалості термічної обробки, звернемо увагу на такі важливі чинники.

1. В алмазовмісних системах на основі порошоків різних металів рідка фаза, що утворилася внаслідок плавлення легкоплавкого компоненту (в нашому випадку олова), досить швидко змочує тверді елементи (залізо, мідь, нікель і диборид хрому) і утворює, таким чином, евтектику $P \leftrightarrow Cu-Sn$.

2. Ця евтектика стає розчинником заліза, міді і нікелю. Завдяки частковому розчиненню твердих елементів та дії капілярних сил відбувається ущільнення вихідних елементів в системі. Внаслідок цього полегшується процес перегрупування твердих частинок заліза, міді, нікелю і дибориду хрому та зменшується пористість, що і призводить до зміни рівня усадки під час гарячого пресування.

3. З моменту утворення евтектики $P \leftrightarrow Cu-Sn$ в системі починають відбуватися суто хімічні процеси, які залежно від умов спікання та вихідного складу можуть не тільки змінити усадку, а й суттєво вплинути на майбутні структури і фізико-механічні властивості композиту.

Отже, немонотонний характер залежності усадки від тривалості термічної обробки при гарячому пресуванні зразка 2 свідчить про те, що взаємодія між вихідними елементами в різних інтервалах відбувається по-різному. Наявність піків вказує на фазові та структурні зміни, які відбуваються в даній системі. Усі ці процеси залежать від хімічного складу і умов термічної обробки.

Так, підвищення тиску від 100 до 160 МПа при гарячому пресуванні зразка 3 призводить до зростання лінійної усадки на усіх етапах процесу (рис. 1в). Відтак після підвищення тиску від 160 до 200 МПа значення усадки зростає (рис. 1д), що пов'язано з перерозподілом вихідних елементів, зміною механізмів

механізмів масопереносу, фазовими перетвореннями та структурними змінами, які мають місце при гарячому пресуванні зразків 2–4.

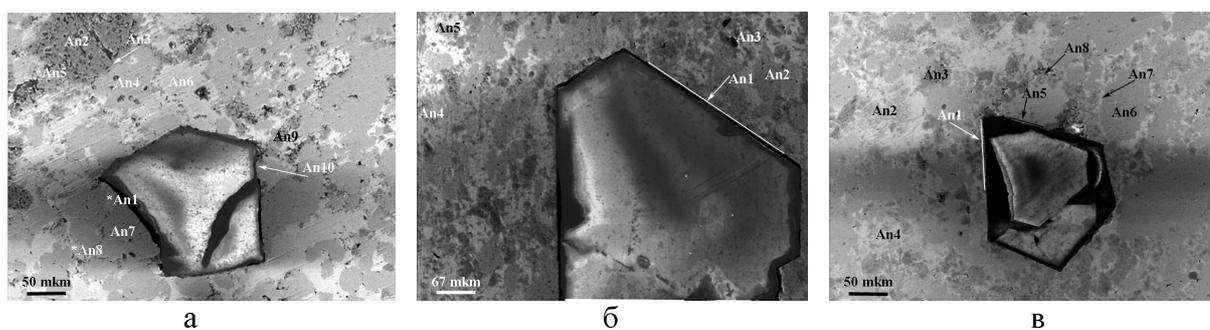
Таким чином, особливістю графіків, наведених на рис. 1а, в, д, є те, що вони в даних координатах відображують залежності лінійної усадки від тривалості термічної обробки і тиску при гарячому пресуванні досліджуваних зразків КАМ. Максимальні значення усадки спостерігаються на заключних етапах процесу отримання зразків за $t=160-180$ с. Ці результати свідчать, що тиск в діапазоні 200 МПа і тривалість термічної обробки в інтервалі 16–180 с є найбільш характерними для гарячого пресування КАМ на основі порошоків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому. У зв'язку з цим зупинимось дещо детальніше на аналізі залежностей швидкості усадки da/dt .

З рис. 1б видно, що залежність швидкості усадки при гарячому пресуванні зразка 2 має суттєво нелінійний характер, тобто вона стрибкоподібно змінюється впродовж термічної обробки. Зростання швидкості усадки на початкових етапах процесу пов'язано із тим, що тверді елементи вихідної суміші в рідкій фазі перегрупуваються, тобто рухаються, а її зменшення вказує на те, що ці частинки стискаються. На завершальних етапах процесу спостерігається згасання коливань швидкості усадки. Це згасання відбувається внаслідок зменшення температури (поступове остигання). Однак навіть незначне коливання вказує на проходження дифузійних і хімічних процесів, що впливають не тільки на швидкість процесу, а й на фізичний стан системи, що спікається, структуру та властивості майбутнього композиту.

Таким чином, хвилеподібний характер кривої швидкості усадки означає, що багатокмпонентна алмазовмісна суміш в умовах дії високих температур і тисків періодично стискається і розширюється. Максимуми на цій кривій вказують на переміщення твердих частинок в рідкій фазі, а мінімуми вказують на те, що ці частинки стискаються. Слід відзначити, рівень коливань швидкості усадки при гарячому пресуванні зразка 2 на початкових етапах процесу майже удвічі менший від аналогічного параметру зразка, отриманого на основі вихідної суміші без добавки дибориду хрому, а на заключних етапах він ще менший [1, рис. 1б]. Ці дані свідчать, що введення добавки дибориду хрому в кількості 2% (ваг.) у склад вихідної суміші алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (ваг.) при гарячому пресуванні ($p = 100$ МПа) сильно активує процес спікання внаслідок її взаємодії з основними композитами.

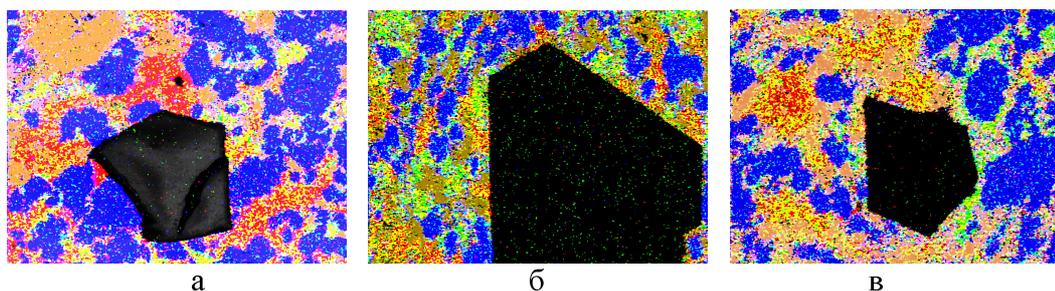
Розглянемо кінетичні особливості усадки в умовах більшого тиску при гарячому пресуванні зразків.

Аналіз рис. 1б, г свідчить, що підвищення тиску від 100 до 160 МПа при гарячому пресуванні зразків 2 і 3 несуттєво впливає на рівень швидкості усадки. Але щодо кінетики цього



a – p = 100 МПа; б – p = 160; МПа в – p = 200 МПа

Рисунок 2 – Мікроструктурні зображення поверхні контакту алмаз-матриця в зразках 2 (а), 3 (б) і 4 (в), отримані за різного тиску



a – p = 100 МПа; б – p = 160; МПа в – p = 200 МПа

Рисунок 3 – Зображення поверхні контакту зразків 2 (а), 3 (б) і 4 (в) в характерному рентгенівському випромінюванні

цього процесу, тут є істотні відмінності, на які слід звернути увагу і детально їх проаналізувати. В першому випадку максимальні значення (піки) швидкості усадки спостерігаються в моменти поточного часу: $t=36$ с, $da/dt=0,00087$ с⁻¹ (пік 1); $t=44$ с, $da/dt=0,0013$ с⁻¹ (пік 2); $t=64$ с, $da/dt=0,0014$ с⁻¹ (пік 3) і $t=120$ с, $da/dt=0,0007$ с⁻¹ (пік 4) (рис. 1б). В другому випадку максимумами швидкості усадки спостерігаються за $t=32$ с, $da/dt=0,00057$ с⁻¹ (пік 1); $t=36$ с, $da/dt=0,0019$ с⁻¹ (пік 2); $t=80$ с, $da/dt=0,0011$ с⁻¹ (пік 3) і $t=172$ с, $da/dt=0,0016$ с⁻¹ (пік 4) (рис. 1г). Отже, при гарячому пресуванні зразка 3 на початкових етапах процесу піки швидкості усадки зсунуті в інтервали меншого часу, а на заключних етапах процесу, навпаки, піки зсунуті в інтервали більшого часу.

Особливістю усадки при гарячому пресуванні зразка 4 ($p = 200$ МПа) є те, що на кривій швидкості усадки спостерігаються значно більше максимумів (рис. 1е), ніж при спіканні зразків 2 і 3, отриманих за менших значень тиску. Відзначимо, що диборид хрому в умовах високого тиску дрібноється, і це сприяє взаємодії вихідних елементів в системі. Це і є причиною зростання піків, та різких перепадів швидкості усадки, які чітко спостерігаються на рис. 1е. Отже, з отриманих даних випливає, що при гарячому пресуванні КАМ на основі багатоконпонентних матриць існує тиск і поточний час термічної обробки, за яких одночасно відбувається вдосконалення структури та підвищується рівень механічних властивостей.

Мікрорентгеноспектральні дослідження свідчать, що структура досліджуваних КАМ відрізняється залежно від умов їх отримання (рис. 2а-в). У структурі зразка 2, отриманого за тиску 100МПа, присутні переважно темні, світлі і змішані фази, де спостерігаються тонкі, більш світлі хвилясті прожилки, що займають порівняно невелику площу, та ізолювані включення дибориду хрому (рис. 2а). Контакт „алмаз – матриця” щільний, не містить візуальних проміжків, однак на ньому все ж спостерігаються незначні пори. У разі підвищення тиску до 160 МПа структура зразка 3 стає більш дисперсною і здрібноною, пори на міжфазових границях зникають, контакт „алмаз – матриця” стає більш вдосконалим і не містить візуальних пор та проміжків (рис. 2б). Найбільша дрібнозернистість спостерігається в зразку 4, отриманого при тиску 200 МПа (рис. 2в). При цьому розподіл композитів матриці стає більш рівномірним по всій поверхні зразка. Розміри частинок дибориду хрому суттєво зменшуються, що добре видно на фоні евтектики.

Зображення структури в рентгенівському випромінюванні так само підтверджують зазначене вище (рис. 3 а-в). На контакті „алмаз – матриця” у зразках 3 і 4 чітко видно присутність усіх елементів вихідної суміші, включаючи хром (найімовірніше CrB₂ чи (або) Cr₂B) (рис. 3б, в). Лише зразок 2, отриманий за менших значень тиску, вміщує незначну кількість хрому (рис. 3а). У випадку збільшення тиску концентрація елементів вихідної суміші вирівню-

Таблиця 1 – Рентгеноспектральний аналіз зразків КАМ

Номер зразка	Позначення виміру	Вміст елементів, ваг. %					Фаза
		Fe	Ni	Cu	Sn	Cr	
2	An 1	16,4	5,7	74,0	1,8	2,1	γ_{Cu}
	An 2	3,9	0,8	2,7	0,8	91,8	CrB_2
	An 3*	5,2	19,0	44,2	8,1	23,5	
	An 4	98,0	1,0	1,0	–	–	α_{Fe}
	An 5	45,8	4,6	39,2	6,2	4,2	γ_{Fe}
	An 6	–	1,5	96,3	2,2	–	γ_{Cu}
	An 7	95,3	1,5	2,6	–	0,6	α_{Fe}
	An 8	10,4	8,5	71,4	7,9	1,8	γ_{Cu}
	An 9	18,8	8,5	37,5	15,0	20,2	γ_{Cu}
	An 10	6,9	4,2	69,2	12,8	7,1	γ_{Cu}
3	An 1	2,4	10,6	69,3	11,0	6,7	γ_{Cu}
	An 2	96,8	1,7	0,9	–	0,6	α_{Fe}
	An 3*	1,3	16,5	34,7	5,8	41,7	
	An 4*	12,3	12,7	39,6	13,3	22,1	
	An 5*	21,5	10,7	30,0	21,8	16,0	
	An 6	1,9	–	1,3	–	96,8	CrB_2
	An 7	0,7	14,7	45,6	37,9	1,1	γ_{Cu-Sn}
	An 8	0,6	58,6	17,1	13,8	9,9	γ_{Ni}
4	An 1*	2,2	24,9	24,0	6,9	42,0	
	An 2	–	4,2	85,4	6,4	4,0	γ_{Cu}
	An 3	2,7	5,6	5,5	1,0	85,2	CrB_2
	An 4	4,1	5,4	73,2	11,8	5,5	γ_{Cu}
	An 5*	39,8	7,1	41,2	8,9	3,0	
	An 6	99,3	0,7	–	–	–	α_{Fe}
	An 7	5,6	16,5	39,7	38,2	–	γ_{Cu-Sn}
	An 8*	1,2	15,2	39,4	7,7	36,5	
	An 9	–	3,1	82,0	12,8	2,1	γ_{Cu}
An 10	1,5	–	2,6	–	95,9	CrB_2	

* Результати, що допускають неоднозначні трактування. Можливо, сканування проводилось в області, що включає суміш фаз.

Таблиця 2 – Механічні характеристики зразків

Номер зразків	Тиск, МПа	Мікротвердість за Кнупом при навантаженні 4,91 Н, ГПа			Густина, г/см ³	σ_c , МПа	σ_z , МПа
		світлі фази	змішані фази	темні фази			
2	100	2,2 – 2,4	2,4 – 2,5	3,5 – 4,2	7,70	650	710
3	160	2,3 – 2,5	2,5 – 2,8	4,3 – 5,8	7,73	800	720
4	200	2,5 – 2,6	3,0 – 3,6	6,0 – 7,0	7,78	> 800	750

ється по всій поверхні зразків 3 і 4, включаючи і міжфазні границі (рис. 3б, в). В цьому випадку дифузійні та суто хімічні процеси інтенсивно проходять на міжфазних границях і в прошарках навколо частинок алмазу, що і є причиною вдосконалення структури цих композитів.

Слід зауважити, що умови фазоутворення в розглянутих нами випадках на відміну від простих систем (одно-, дво- і трикомпонентних) кардинально відрізняються, оскільки дослі-

оскільки дослідження алмазовмісних систем сильно ускладнюється взаємним впливом всіх елементів. Одна за допомогою мікрорентгеноспектрального (Camscan – 2 DV) та рентгеноспектрального (дифрактометр Дрон-2, в $Cu_{K\alpha}$ -випромінюванні) аналізів (таблиця 1) встановлено, що структура зразка 2 складається із ОЦК твердих розчинів на основі – Fe (An4, An7), ГЦК твердих розчинів на основі γ_{Cu} з різним вмістом елементів (An1, An6, An8, An9, An10), твердого розчину на

основі CrB_2 (An2), твердого розчинів на основі $\gamma\text{-Fe}$ (An5), збагаченого хромом ГЦК твердого розчину (Cr, Fe, Ni) (Cu, Sn) чи (або) суміш трьох твердих розчинів $\alpha_{\text{Cr}} - \gamma_{\text{Cu}} - \gamma_{\text{Ni}}$ (An3). На відміну від зразка 2 при спіканні зразків 3 і 4, отриманих при більших значеннях тиску, утворюють ще β - і γ -фази на основі подвійних сполук системи Cu – Sn відповідно An5 і An7 (табл. 1). Фазовий склад зразка 4 аналогічний хімічному складу зразка 3 і відрізняється лише вмістом елементів в твердих розчинах.

Таким чином, з аналізу отриманих даних випливає, що оптимізація технологічних режимів спікання призводить до утворення нових фаз, які і зумовлюють поліпшення структури КАМ.

Результати визначення мікротвердості, міцності на стик та згин і густини отриманих КАМ наведено в таблиці 2.

Як бачимо, тиск суттєво поліпшує мікротвердість світлих фаз у зразках 3 і 4 складає відповідно 2,3–2,5 ГПа і 2,5–2,6 ГПа порівняно з 2,2–2,4 ГПа для зразка 2, при цьому спостерігається підвищення густини від 7,70 до 7,78 г/см³. Значно підвищується міцність на стиск – з 650 до 800 ГПа, в той час як міцність на згин зростає несуттєво.

Такий самий вплив чинить тиск і на змішані та темні фази. Так, мікротвердість змішаних фаз у зразках 3 і 4 складає 2,5–2,8 ГПа і 3,0–3,6 ГПа порівняно з 2,4–2,5 ГПа для зразка 2. У темних фазах цих зразків мікротвердість підвищується значніше.

Підвищення рівня мікротвердих характеристик в зразках 3 і 4 (порівняно із зразком 2) свідчить про те, що оптимізація технологічних режимів спікання поліпшує структуру та підвищує мікротвердість характеристик КАМ на основі порошоків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому. Тому такі дослідження є цікавими для з'ясування багатьох питань в теорії матеріалознавства. Вирішення цих проблем може зумовити якісний стрибок в технології отримання таких КАМ та породорунівних інструментів на їх основі.

Література

1 Бондаренко М.О. Вплив умов спікання на кінетику усадки і механічні властивості породорунівних вставок системи алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn / М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун // Розвідка та розробка нафтових та газових родовищ. – 2009. – № 3 (32). – С. 18-22.

2 Бондаренко Н.А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Бондаренко Н.А., Жуковский А.Н., Мечник В.А. – К.: Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.

3 Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / Савицкий А.П. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.

*Стаття постуила в редакційну колегію
01.07.09*

*Рекомендована до друку професором
Я. А. Крилем*