

УДК 621.762.5

Вплив концентрації алмазів на кінетику усадки системи Fe – Cu – Ni – Sn – CrB₂ при гарячому пресуванні

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

ІНМ ім. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Надійшла до редакції 03.03.09, прийнята до друку 03.11.09.

Вступ

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі металевих матриць знайшли широке використання для виготовлення бурових, ріжучих, шліфувальних та інших інструментів. Їх виготовляють методами гарячого пресування, гарячого ізостатичного пресування та вільного спікання [1]. Фізико-механічні властивості КАМ залежать від аналогічних властивостей як алмазів, так і порошоків вихідної суміші, способу та умов їхнього отримання, хімічного складу та мікрогеометричних характеристик вихідних елементів [2]. Тому широкий спектр властивостей алмазів і порошоків металів, технологічних режимів спікання і можливих практичних застосувань даних матеріалів зумовлює продовження наукового пошуку в цій галузі.

Поліпшення структури та підвищення рівня механічних властивостей КАМ на основі порошоків заліза, міді, олова, нікеля та дибориду хрому можна достатньо ефективно здійснювати, використовуючи технологію гарячого пресування шляхом зміни температури спікання та тиску пресування [2]. По-друге, змінюючи концентрацію алмазів можна отримати КАМ з підвищеною зносостійкістю та високими експлуатаційними характеристиками. По-третє, змінюючи хімічний склад можна створювати зовсім нові матеріали із наперед заданими властивостями. По-четверте, поєднання у КАМ унікальних властивостей алмаза та властивостей металевих порошоків дає можливість отримувати широкий спектр наноструктурних утворень як в прошарку навколо частинок алмаза, так і в матриці композиту [3].

Відзначені ефекти є вагомими як для теоретичної науки, оскільки перевіряють вже встановлені підходи, а, можливо, і поглиблюють їх, так і для практики – визначають нові області використання КАМ, які можуть бути використані при розробці бурових інструментів нового покоління. Однією з головних проблем отримання КАМ на основі багатокомпонентних сумішей з наперед заданими властивостями є відсутність інформації про фізичний стан відповідних систем при їх спіканні. Це обумовлено тим, що фізико-механічні властивості алмазів суттєво відрізняються від аналогічних властивостей вихідних елементів, взаємним впливом елементів на енергію активації і коефіцієнтами дифузії, структурно-фазовими перетвореннями, зміною механізму масопереносу, неізотермічними умовами спікання, тощо.

Перспективним шляхом передбачення властивостей в складних системах є методи кінетичного аналізу [4]. Так, зокрема, на основі математичної моделі [5] виявлено, що при гарячому пресуванні системи алмаз – 49,98 % Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84% Sn – 2,00% CrB₂ (тут і далі % за масою) дифузійні і хімічні процеси, які відбуваються, суттєво впливають на структуру та властивості композиту. Для розуміння впливу цих процесів на поліпшення структури композиту необхідно детальніше вивчення кінетики усадки у широкому діапазоні зміни складу вихідної суміші.

* E-mail: ggf@mine.dgtu.donetsk.ua

В даній роботі ми представляємо результати дослідження впливу концентрації алмазів на усадку і її швидкість при гарячому пресуванні системи Fe – 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84% Sn – 2,00% CrB₂, які можуть бути використані при розробці та прогнозуванні фізико-механічних властивостей КАМ з необхідними функціями щодо практичного застосування.

Матеріали і методи дослідження

Досліджували лінійну усадку l і швидкість відносної усадки da/dt при гарячому пресуванні зразків КАМ, які були отримані на основі вихідних сумішей з різною концентрацією алмазів вільним спіканням в муфельній печі. В якості вихідних речовин використовували порошки алмаза каталітичного синтезу марки АС 160Т (ТУ 2-37-344-85) зернистістю 400/315, заліза ПЖ1М2 (ГОСТ 9849-74), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), нікелю ПНЭ-1 (ГОСТ 9722-79), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73) і дибориду хрому (Донецький завод хімічних реактивів). Вихідні порошки металів і дибориду хрому піддавали механічному подробленню в барабанному млині з використанням розмельних 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 порошоків становило 5:1, тривалість оброблення – 10 год. Розміри вихідних порошоків не перевищували 5 мкм. Вихідну суміш Fe - 31,36 % Cu – 8,82 % Ni – 7,84% Sn – 2,00% CrB₂, готували змішуванням порошоків у спиртовому середовищі. На основі цієї суміші отримали зразок 1. Алмазовмісні суміші для зразків 2 – 9 одержували шляхом добавляння у вихідну суміш алмазного порошку відповідно масою 0,88; 1,54; 2,2; 3,3; 5,5; 6,6; 7,7 і 8,8 каратів на один зразок, що відповідає концентрації алмазів в композиті відповідно 20%, 35%, 50%, 75%, 125%, 150%, 175% і 200% та змішували з використанням гліцерину до потрібної якості без застосування розмельних куль. При цьому відповідні наважки зменшували на величину маси алмазів. Зміна концентрації алмазів служила критерієм зміни усадки і її швидкості при гарячому пресуванні досліджуваних зразків.

Наважки для кожного зразка закладали в жаростійкі форми із засипним отвором діаметром 10 мм і здійснювали холодне пресування при тиску 100 МПа. Отримані брикети піддавали спіканню і муфельній печі SNOL 72/100 при температурі 800 °С протягом однієї години і наступному гарячому пресуванні на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т при постійному тиску 160 МПа з одночасним записуванням лінійної усадки l .

Усадку при гарячому пресуванні записували за допомогою електронного індикатора D1GICO 10 (TESA, Швейцарія) з цифровим відліком при кроці дискретності 0,001 мм. При вимірюванні лінійної усадки для кожного значення тиску виконували не менше чотирьох випробувань. За результатами випробувань визначали математичні характеристики: математичне сподівання E величини лінійної усадки l_j , середнє квадратичне відхилення

$\sigma = \sqrt{1/m_i \sum_{j=1}^{m_i} (E - l_j)^2}$, варіаційний коефіцієнт $\nu = (\sigma/E) 100\%$, середню похибку варіаційного

коефіцієнта $\sigma_\nu = \nu \sqrt{0,5\nu^2 / 100} \sqrt{m_i}$, середню похибку середнього арифметичного відхилення

$\delta = (\sigma_\nu / \sqrt{m_i}) 100\%$, де $m_i=4$ – число випробувань. Для обробки приймали ті дані середньоарифметичних значень величин лінійної усадки, для яких значення $\delta \leq 5\%$. За експериментальними даними лінійної усадки розраховували швидкість відносної усадки da/dt на інтервалі процесу з кроком 2 с.

Результати та їх обговорення.

Було виявлено, що висота досліджуваних зразків 1 – 9 після спікання в муфельній печі при температурі 800 °С мала дещо більші значення від аналогічних значень брикетів, отриманих холодним пресуванням при тиску 100 МПа. Це пов'язано із тим, що в системі Cu–Sn при температурі ≥ 500 °С внаслідок дифузії олова в міді утворюються β -, γ -, δ - і ϵ - фази, які супроводжуються розширенням [6, 7]. Тому при спіканні зразків 1 – 9 при температурі 800 °С протягом години розширення при утворенні цих фаз перевищує усадку при плавленні легкоплавкого компоненту (олова), що і було зафіксовано. Слід відзначити, що в літературі відсутні дані про залежність усадки і її швидкості при гарячому пресуванні КАМ на основі

порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому. Це пов'язано із тим, що аналіз кінетики усадки в таких системах сильно ускладнюється взаємним впливом порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому та зерен алмаза, а також впливом тиску. У зв'язку з цим зупинимося спочатку на аналізі кінетики усадки в системі, яка не містить у складі вихідних речовин частинок алмаза, а потім перейдемо до аналогічних систем з добавками зерен алмаза.

На рис. 1 (крива 1) наведені експериментальні результати залежностей лінійної усадки l від тривалості гарячого пресування t для зразка 1, отриманого на основі вихідної суміші Fe - 31,36 % Cu - 8,82 % Ni - 7,84% Sn - 2,00% CrB₂ вільним спіканням в муфельній печі за температурою 800 °С протягом години. Видно, що усадка в інтервалі процесу 0 – 20 с рівномірно зростає від 0 до 3,30 мм, а в інтервалі 20 – 32 с – зростає нелінійно до значень 3,90 мм. При подальшому збільшенні часу усадка змінюється несуттєво. Однак на цьому інтервалі спостерігаються деякі відхилення значень усадки від лінійності. Без урахування цих відхилень згідно теорії Кінжері [8] можна зробити висновок, що механізм ущільнення при гарячому пресуванні зразка 1 двухстадійний. На стадії інтенсивної усадки рідка фаза під дією капілярних сил легко змочує тверді частинки заліза, нікелю, міді та дибориду хрому, що спричиняє їх перегрупування і, як наслідок, швидку усадку. В інтервалі процесу 32 – 180 с, де має місце незначна зміна усадки, діє механізм розчинення-осадження. На цій стадії евтектика в системі Cu – Sn частково розчиняє тверду фазу, тобто частинки заліза, нікелю, міді, а, можливо, і дибориду хрому. Це означає, що в системі на цій стадії паралельно дифузії між елементами відбуваються і суто хімічні процеси, які змінюють не лише усадку, а й впливають на структуру і фізико-механічні властивості матеріалу, що спікається. У зв'язку з цим зупинимося дещо детальніше на аналізі швидкості відносної усадки $d\alpha/dt$ при гарячому пресуванні даного зразка.

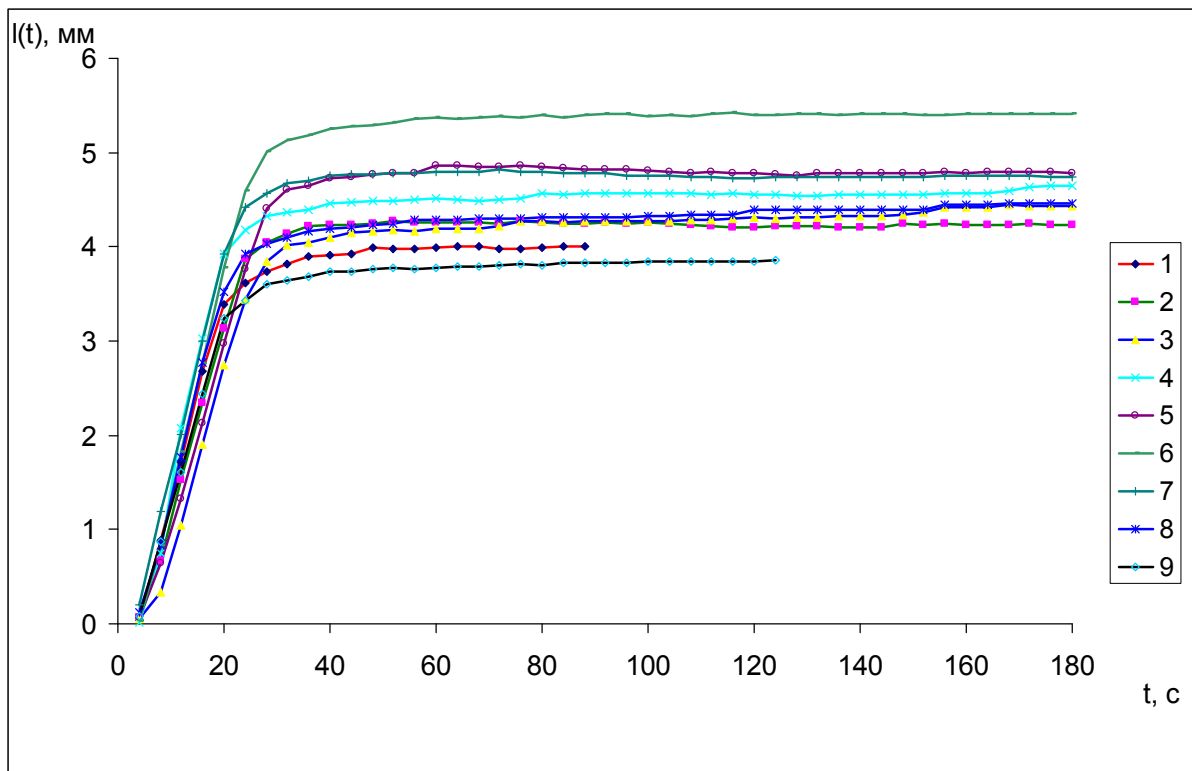


Рис. 1. Залежності лінійної усадки від тривалості гарячого пресування зразків, отриманих на основі суміші Fe - 31,36 % Cu - 8,82 % Ni - 7,84% Sn - 2,00% CrB₂ з різною концентрацією алмазів K, %: 1 – K=0 (зразок 1), 2 – K=20 (зразок 2), 3 – K=35 (зразок 3), 4 – K=50 (зразок 4), 5 – K=75 (зразок 5), 6 – K=125 (зразок 6), 7 – K=150 (зразок 7), 8 – K=175 (зразок 8) і 9 – K=200 (зразок 9).

Аналіз рис. 2,а (крива 1) показує, що залежність швидкості усадки при гарячому пресуванні зразка 1 має суто нелінійний характер, при цьому на кривій швидкості усадки спостерігається як сильні, так і слабкі піки. Так, на початковому етапі процесу швидкість усадки зростає від 0,007 до 0,023 с⁻¹. В моменти часу від 20 до 32 с швидкість усадки плавно

зменшується від $0,023$ до $0,001 \text{ c}^{-1}$. При подальшому збільшенні тривалості гарячого пресування на кривій швидкості усадки спостерігаються слабкі піки, які зсунуті в сторону меншого часу. Лише при досить тривалому часі швидкість усадки майже не змінюється і набуває мінімальних значень. Це означає, що в системі відбулося повне ущільнення складових, і вона на цьому інтервалі процесу перейшла із метастабільного в стабільний стан.

Таким чином, виявлені залежності усадки і її швидкості свідчить про те, що механізм масопереносу при гарячому пресуванні зразка 1 складний. Зміна механізму масопереносу в різних інтервалах процесу свідчить про те, що взаємодія між елементами даної системи в цих інтервалах відбувається по-різному. Це вказує на особливості структурно-фазових перетворень, які мають місце. Проаналізуємо кінетику усадки при гарячому пресуванні систем, які містять у складі вихідних речовин добавки частинок алмаза.

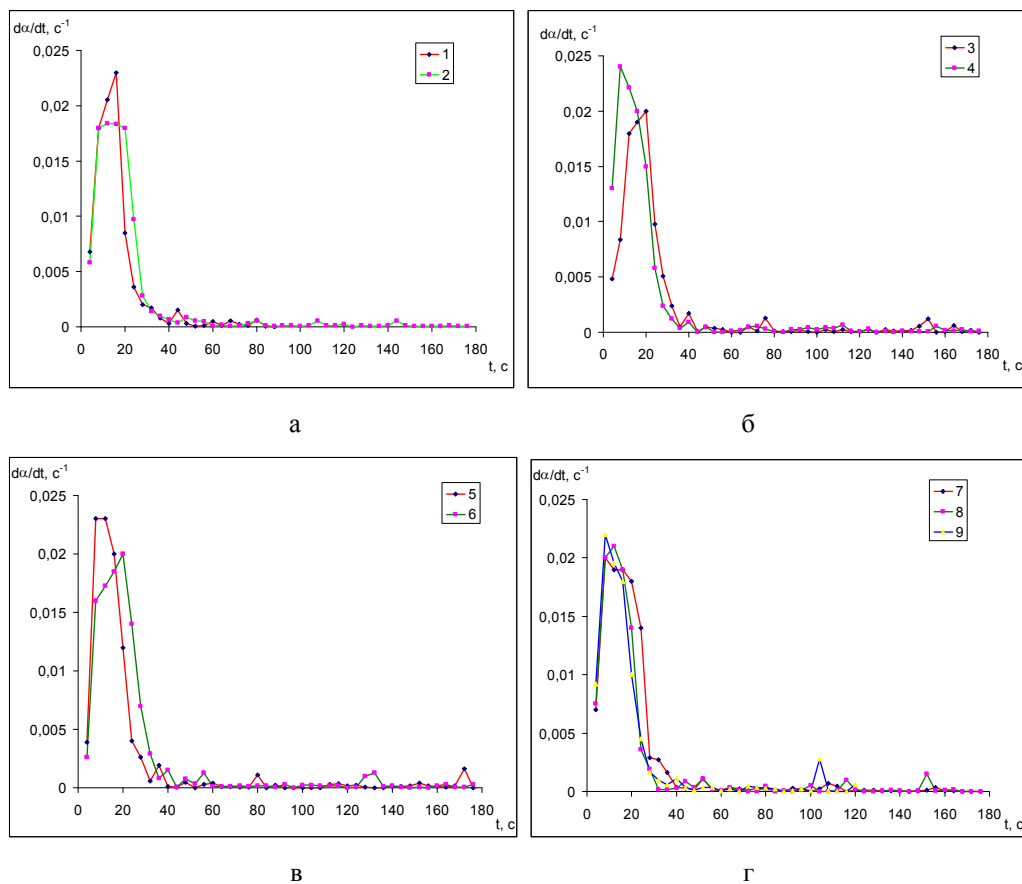


Рис. 2. Залежності швидкості відносної усадки від тривалості гарячого пресування зразків, отриманих на основі суміші Fe - 31,36 % Cu - 8,82 % Ni - 7,84% Sn - 2,00% CrB₂ з різною концентрацією алмазів K, %: 1 – K=0 (зразок 1), 2 – K = 20 (зразок 2), 3 – K = 35 (зразок 3), 4 – K = 50 (зразок 4), 5 – K = 75 (зразок 5), 6 – K = 125 (зразок 6), 7 – K = 150 (зразок 7), 8 – K = 175 (зразок 8) і 9 – K = 200 (зразок 9).

При введенні до складу вихідної суміші частинок алмаза з концентрацією K=20% в умовах гарячого пресування спостерігається суттєве збільшення усадки. Якщо у вихідному стані абсолютне значення усадки складає 3,90 мм (рис. 1,а – крива 1), то з введенням алмазів вона становить майже 4,1 мм (рис. 1, крива 2). Таким чином введення алмазів до складу вихідної суміші призводить до додаткового ущільнення складових композиту і, як наслідок, зменшення залишкової пористості та вдосконалення структури композиту. Загальний характер залежності швидкості усадки для зразка 2 помітно відрізняється від аналогічної залежності для зразка 1. Так, зокрема, швидкість усадки для зразка 2 в початкові моменти часу має дещо менші значення в порівнянні зі зразком 1 (рис. 2,а – криві 2 і 1 – відповідно). Зменшення швидкості усадки у першому випадку пов'язане із тим, що в системі, яка інтенсивно стискається на цьому етапі, крупні частинки алмаза рухаються повільніше, ніж дрібні частинки заліза, нікелю, міді та дибориду хрому. При подальшому збільшенні тривалості гарячого пресування швидкість усадки для цих зразків вирівнюється. Але при витримці тиску більше 40 с на кривій швидкості

усадки, для зразка 2, спостерігаються слабкі піки. Це можна пояснити тим, що в таких системах під дією тиску і температури як правило між елементами відбувається дифузійні і хімічні процеси, які змінюють механізм масопереносу і можуть призвести до утворення нових фаз.

На зміну механізму масопереносу при гарячому пресуванні вказують залежності усадки і швидкості усадки для зразків, отриманих на основі вихідної суміші з більшою концентрацією алмазів. Так для зразків 3 – 6, отриманих на основі сумішей при концентрації алмазів відповідно 35, 50, 75 і 125 % зростає усадка (рис. 1 – криві 3 – 6). Для цих зразків загальний характер залежності усадки від тривалості гарячого пресування не відрізняється. Лише при збільшенні концентрації алмазів у вихідній суміші на кривих усадки спостерігаються ледь помітні відхилення від лінійності. Зростання абсолютних значень усадки від 4,5 до 5,5 мм (рис. 1 – криві 3 – 6) при збільшенні концентрації алмазів від 35 до 125 % можна пояснити тим, що кожне зерно алмазу виконує роль додаткового індентора, що стимулює ущільнення вихідних порошоків і, як наслідок, зменшення залишкової пористості, що позитивно впливає на структуру та фізико-механічні властивості отриманих зразків. При подальшому підвищенні концентрації алмазів до 150 – 200% спостерігається зменшення усадки (рис. 1, криві 7 – 9). В цьому випадку алмазні зерна в системі займають половину об'єму і починають контактувати між собою, утворюючи жорсткий каркас. Тому в системі при подальшому збільшенні тривалості процесу ущільнення не відбувається.

Швидкість усадки для зразків 3–9 в початкові моменти часу (рис. 2, б–г) має приблизно ті самі значення, що і для зразка 2. Проте при збільшенні тривалості гарячого пресування на кривих швидкостей усадки спостерігається більша кількість піків. Це пов'язано із тим, що при збільшенні концентрації алмазів у вихідній суміші зростає вірогідність проковзування частинок заліза, нікелю, міді та дибориду хрому по поверхні алмаза. Слід відзначити, що проковзування виникає внаслідок суттєвої додаткової взаємодії вихідних елементів з оточуючими частинками алмаза, що може спричинити спотворення цих частинок порошоків і, як наслідок, змінити механізм масопереносу та привести до утворення нових фаз. Цей факт також пов'язаний зі зміною коефіцієнтів дифузії як у фазах, так і на границях фаз [9] і, як наслідок, густини, структури та фізико-механічних властивостей КАМ.

Висновки

1. Виконано аналіз кінетики усадки від концентрації алмазів при гарячому пресуванні КАМ. Показано, що практичну цінність представляє склад вихідної суміші з відносною концентрацією алмазів 75–125 %.
2. Встановлено, що при спіканні багатоконпонентних систем алмаз-Fe – Cu – Ni – Sn – CrB₂ на заключному етапі процесу крива швидкості усадки має стрибкоподібний характер. Причиною цього є зміна механізму масопереносу, в наслідок дії як дифузійних, так і хімічних процесів, що може бути причиною утворення нових фаз.
3. Показано, що зміна усадки і її швидкості відображає основні процеси, які відбуваються при гарячому пресуванні.
4. Доведено, що зміною концентрації алмазів у складі вихідної суміші можна цілеспрямовано керувати, як процесом гарячого пресування, так і властивостями КАМ.
5. Результати досліджень вказують на їх перспективність як в прикладних, так і в теоретичних областях.

Бібліографічний перелік

1. Федорченко И. М., Францевич И. Н., Радомысельский И. Д. и др. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник К.: – Наук. Думка, 1985. – 624 с.
2. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / под ред. Н. В. Новикова. – К.: Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
3. Новиков Н. В., Бондаренко Н. А., Мечник В. А. и др. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз – твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью // Сверхтвердые материалы. – 2004. – №6. – С. 3 – 17.

4. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ/Я. Шестак; перевод с англ. И. В. Архангельского, Ю. Г. Метлина и Т. И. Щербака. – М.: Мир, 1987. –455 с.
5. Новиков Н. В., Бондаренко Н. А., Мечник В. А. и др. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Математическая модель // Физическая мезомеханика. –2004. – Т.7, №3. – С. 71 – 77.
6. Савицкий А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. / Савицкий А. П. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.
7. Структура двойных сплавов в 2 т. [М. Хансен, К. Андерко; под ред. И. Л. Рогельберга]. – М.: Цветная металлургия, 1962. – Т.2. – 622.
8. Kingery W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase // J. Appl. Phys. – 1959. – 30. №3. – P. 301 – 307.
9. Жорин В. А., Макарова И. Ф., Ген М. Я., Ениколопан Н. С. Образование твердых растворов металлов при пластическом течении под высоким давлением // ДАН. – 1981. – Т. 261, №2. – С. 405 – 408.

© *Бондаренко М. О., Мечник В. А., Супрун М. В., Панов О. В., 2010.*