

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.

ВПЛИВ CrV_2 НА КІНЕТИКУ УСАДКИ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛМАЗ-Fe-Cu-Ni-Sn В УМОВАХ ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ

Досліджено вплив дибориду хрому на кінетику усадки і механічні властивості композиційних алмазовмістних матеріалів системи Fe-15%Cu-12%Ni-8%Sn, отриманих гарячим пресуванням. Показано що введення дибориду хрому до складу вихідної суміші змінює усадку і її швидкість та підвищує рівень механічних властивостей зразків. Встановлено, що присутність піків на кривих швидкості усадки свідчать про заміну механізмів масопереносу та структурно-фазові перетворення, які мають місце в даних системах.

усадка, механічні властивості, гаряче пресування, хром, КАМ

Вступ. Дослідження композиційних алмазовмістних матеріалів (КАМ) являє одну з найбільш привабливих областей матеріалознавства і технології, що інтенсивно розвивається [1]. Особливий інтерес представляють КАМ на основі порошків заліза, нікелю, міді, олова, та інші. Інтенсивний розвиток в області розробки таких КАМ обумовлений широкими можливостями їх використання для створення породоруйнівних інструментів, канатних пил, відрізних та шліфувальних кругів, що працюють в екстремальних умовах. Тому вони привернули до себе увагу як в експериментальній, так і теоретичній областях.

Такі КАМ – доволі складні об'єкти для дослідження через велику кількість фізико-механічних властивостей вихідних елементів, явищ, ефектів і процесів, що відбуваються, взаємний вплив елементів, неізотермічні умови спікання, широкий спектр точкових дефектів, тощо. При визначенні основних факторів, що спричиняють поліпшення структури з одночасним підвищенням рівня механічних властивостей КАМ, перш за все розглядають вплив добавок тугоплавких сполук перехідних металів, концентрації алмазів, способів та технологічних режимів спікання. Відомо [2], що введення дибориду хрому до складу вихідної суміші алмаз-51%Fe-3,2%Cu-9%Ni-8%Sn (тут і далі % за масою) за певних умов гарячого пресування призводить до утворення особливої структури прошарку навколо алмазу, що суттєво підвищує механічні та експлуатаційні властивості

КАМ. Однак механізм вдосконалення структури ще до цієї пори залишається нез'ясовним. Ця обставина не дає можливості отримати КАМ із наперед заданими фізико-механічними властивостями та керувати ними при спіканні тим чи іншим способом. Для цього необхідно знати на молекулярному рівні поведінку таких систем в широкому діапазоні зміни вихідних речовин, тиску, температури, і тривалості процесу.

Стан цієї проблеми диктує необхідність першого кроку - ретельного вивчення впливу добавок боридів перехідних металів на кінетику усадки, структуру і властивості КАМ певної системи, а далі спробувати розшифрувати фізичний зміст кінетичних констант процесу спікання та з'ясувати механізм поліпшення структури, і лише після цього переходити до створення таких матеріалів нового покоління.

Метою даної роботи було дослідження впливу дибориду хрому на кінетику усадки та механічні властивості системи алмаз– 65%Fe – 15%Cu – 12%Ni – 8% Sn при гарячому пресуванні, які можуть бути використані при розробці та прогнозуванні властивостей КАМ з необхідними функціями щодо практичного застосування.

Матеріали і методи дослідження. Досліджували лінійну усадку і швидкість відносної усадки в процесі гарячого пресування зразків КАМ, які були попередньо отримані холодним пресуванням при тиску 100 МПа та спіканням в муфельній печі при температурі 800°C протягом години. Отримані зразки мали розміри: висота варіювалася у межах 7,651–7,698 мм, діаметр – 10мм.

В якості вихідних речовин для виготовлення зразків використовували порошки алмазу каталітичного синтезу марки АС160Т зернистістю 400/315 (ТУ 2-37-344-85), заліза ПЖ1М2(ГОСТ 9849-74), міді ПМС (ГОСТ 4960-75), нікелю ПНЭ-1 (ГОСТ 9722-79), олова ПОЭ (ГОСТ 9723-79) і дибориду хрому (CrB_2) із вмістом 70,62% хрому та 29,30% бору (Донецький завод хімічних реактивів). Порошки металів і дибориду хрому піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмелених 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 отриманих порошоків не перевищували 5 мкм. Порошки в потрібній кількості змішували у спиртовому середовищі за схемою, наведеною в табл.1. Алмазовмісні суміші (шихти) одержали в інший спосіб. В порошоківі суміші I-VI додавали алмазний порошок із розрахунку 1,54 каратів на робочий шар зразка (що відповідає концентрації алмазів в композиті $K=35\%$) та перемішували їх до потрібної якості без використання розмелених

куль. Перед змішуванням сумішей наважки алмазного порошку змочували гліцерином.

Зміна кількості (концентрації) дибориду хрому в отриманих алмазовмістних сумішах служила критерієм зміни усадки і її швидкості при гарячому пресуванні та фізико-механічних властивостей досліджуваних зразків.

Таблиця 1 - Склад вихідних сумішей

№ шихти	Зразки	Склад, % (за масою)				
		Fe	Cu	Ni	Sn	CrB ₂
I	1	65	15	12	8	-
II	2	63,7	14,70	11,76	7,84	2,00
III	3	62,4	14,40	11,52	7,68	4,00
IV	4	61,10	14,10	11,28	7,52	6,00
V	5	59,80	13,80	11,04	7,36	8,00
VI	6	58,50	13,50	10,80	7,20	10,00

Зразки одержали в такий спосіб. Наважки масою 5,504 г (суміш I), 5,458 г (суміш II), 5,424 г (суміш III), 5,393 г (суміш IV), 5,358 г (суміш V), 5,323 г (суміш VI), закладали в жаростійкі форми і при кімнатній температурі та тиску 100 МПа отримали відповідні брикети. Брикети 1–6 піддавали вільному спіканню в муфельній печі SNOL 72/100 при температурі 800°C протягом однієї години і наступному гарячому пресуванні на гідравлічному пресі ПГР40010Т при тиску 160 МПа протягом 180 с (3хв), з одночасним записуванням лінійної усадки l .

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

$$\sigma = \sqrt{1/m_i \sum_{j=1}^{m_i} (E - l_j)^2}, \text{ варіаційний коефіцієнт } = (\sigma/E)100\%, \text{ середня похибка}$$

$$\text{варіаційного коефіцієнта } \sigma_v = \sqrt{0,5v/100m_i}, \text{ середня похибка середнього}$$

$$\text{відхилення } \delta = (\sigma_v / \sqrt{m_i})100\%, \text{ де } m_i - \text{число випробувань. Для обробки}$$

приймались ті дані середньоарифметичних значень величини лінійної усадки, для яких значення $\delta \leq 5\%$. За експериментальними даними лінійної усадки l розраховували швидкість відносної усадки dc/dt .

Мікротвердість визначали у різних фазах на приладі ПМТ-3 при навантаженні 4,91 Н. Дослідження міцності на згин та стиск проводили за стандартною методикою.

Результати дослідження та їх обговорення. При отриманні КАМ методами порошкової металургії необхідно врахувати, що введення тугоплавких сполук до складу вихідної суміші суттєво впливає на кінетику спікання, структуру та фізико-механічні властивості. Це обумовлено тим, що властивості цих сполук докорінним чином відрізняються від властивостей вихідних речовин. Застосована методика дала можливість отримати інформацію про кінетику усадки КАМ на основі порошоків заліза, міді, нікелю і олова з добавками дибориду хрому при гарячому пресуванні та визначити склад вихідних елементів за яким відбувається активізація процесу з одночасним підвищенням рівня механічних характеристик.

На рис.1 наведені залежності лінійної усадки від тривалості гарячого пресування зразків КАМ 1–6. Згідно рис. 1(крива 1) маємо лінійне зростання усадки від 0 до 3,7 мм в початкові моменти для зразка 1, отриманого на основі суміші I, що не містить у складі вихідних речовин дибориду хрому, при тиску 160 МПа. Далі на інтервалі процесу 20–40 с (друга стадія) усадка зростає від 3,7 до 4,6 мм нелінійно. При подальшому збільшенні часу на заключному етапі процесу усадка змінюється несуттєво. При цьому на кривій усадки на даному етапі спостерігаються деякі відхилення від лінійності. Відмінність значень усадки на різних інтервалах процесу свідчить про те, що механізм ущільнення зразка 1 складний.

Перед тим, як пояснити фізичний зміст отриманої залежності усадки від часу звернемо увагу на такі важливі факти.

1. На початковій стадії процесу рідка фаза під дією капілярних сил легко змочує тверді частинки заліза, міді і нікелю, крім цього, система внаслідок дії досить великого зовнішнього тиску різко стискається на даному інтервалі, що спричиняє перегрупування твердих компонентів в рідкій фазі і, як наслідок, інтенсивну усадку. В цьому випадку діє механізм перегрупування [3].

2. Відомо [4,5], що в системі Cu-Sn за температурою $\geq 500^\circ \text{C}$ внаслідок дифузії олова в міді утворюються β -, γ -, δ -, ϵ - фази, які супроводжуються розширенням, а також відбувається евтектоїдний розпад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$, що супроводжується тепловим ефектом. Ці перетворення змінюють не лише усадку на середній стадії, а й механізм масопереносу.

3. Евтектична рідина, що утворилася в системі Cu-Sn частково розчиняє тверді частинки заліза, нікелю і міді, що спричиняє додаткову усадки. В даному разі в спікаемій системі окрім дифузії між вихідними

елементами відбуваються і суто хімічні процеси, які впливають не тільки на усадку, а й структуру та фізико-механічні властивості композиту.

Ці обставини однозначно пояснюють складний характер залежності усадки і, як наслідок механізму масопереносу при гарячому пресуванні. Зміна усадки, що спостерігається на середньому і заключному етапах процесу вказує на те, що взаємодія між вихідними елементами на різних інтервалах процесу відбувається по-різному. У зв'язку з цим зупинимося дещо детальніше на аналізі залежності швидкості відносної усадки $d\alpha/dt$.

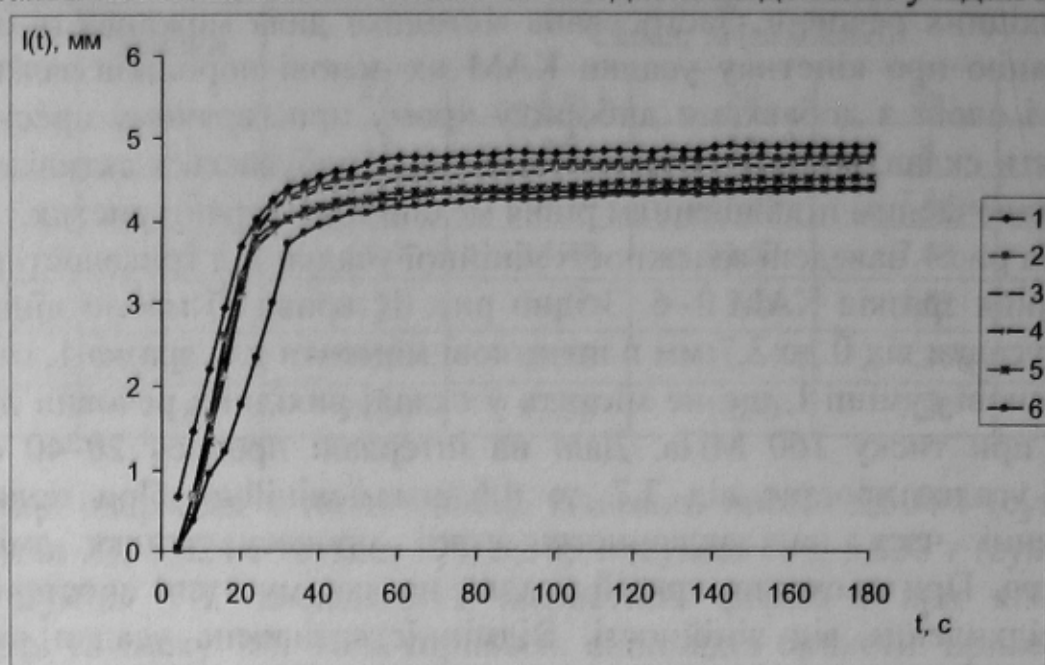


Рисунок 1 - Залежності лінійної усадки від часу при гарячому пресуванні зразків 1–6, отриманих на основі суміші алмаз–65%Fe–15%Cu–12%Ni–8%Sn з різною концентрацією (К, %) дибориду хрому: 1-К=0 (зразок 1); 2-К=2 (зразок 2); 3-К=4 (зразок 3); 4-К=6 (зразок 4); 5-К=8 (зразок 5); 6-К=10 (зразок 6).

Видно (рис. 2а – крива 1), що залежність швидкості усадки для зразка 1 має суто нелінійний характер. Так, зокрема, на першій стадії гарячого пресування спостерігається як монотонне зростання швидкості усадки, так і монотонне зменшення. Фізичний зміст отриманої залежності пояснюється тим, що в системі внаслідок різкого підвищення тиску від 0 до 100МПа на цьому інтервалі усадка відбувається зі зростаючою швидкістю, а після стабілізації тиску швидкість усадки починає згасати. На середньому етапі процесу (20–40 с) швидкість усадки продовжує зменшуватися до значень $\approx 0,002\text{с}^{-1}$. На заключному етапі (40–180 с) швидкість усадки у порівнянні до швидкості усадки на попередніх етапах змінюється несуттєво. При цьому в моменти часу $\approx 55, 60$ і 140 с на кривій швидкості усадки спостерігаються деякі сплески (слабкі піки), що вказують на зміну механізмів масопереносу та структурно – фазові перетворення, які можуть

бути в даній системі внаслідок взаємодії елементів. Лише при досить великому часі швидкість усадки не змінюється, набуваючи найменших значень. Це означає, що дана система на цих інтервалах перейшла до стабільного стану, де механізми масопереносу не змінюються.

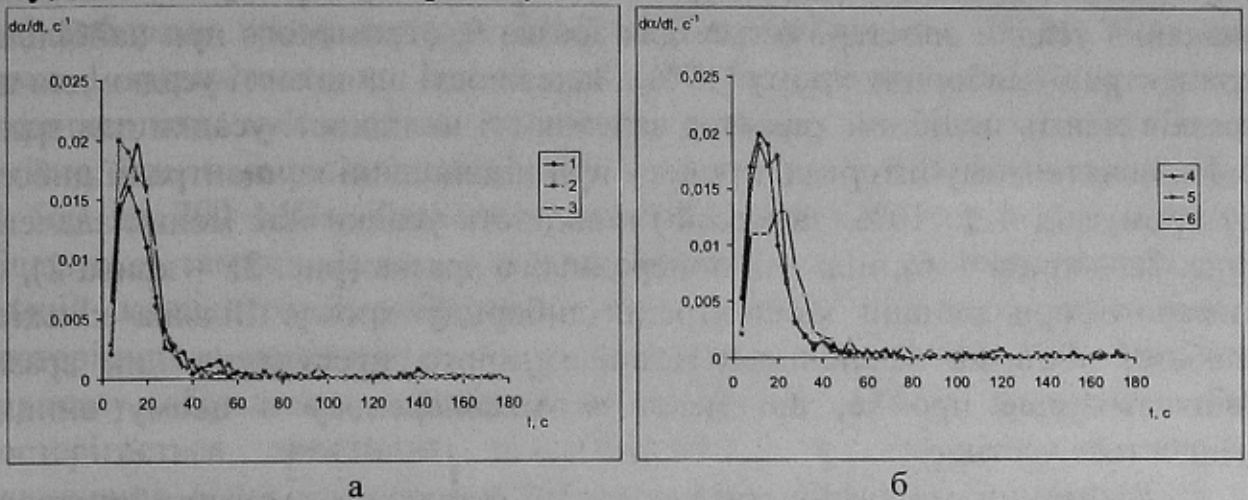


Рисунок 2 - Залежності швидкості відносної усадки при гарячому пресуванні зразків 1–3 (а) і 4–6 (б) для тих самих умов, що і на рис.1.

Таким чином, отримані результати показують, що швидкість усадки при гарячому пресуванні зразка 1 нелінійно залежить від часу. Сплески, які спостерігаються на кривій швидкості усадки вказують на заміну механізмів масопереносу та структурно-фазові перетворення, які обумовлені дифузійними і хімічними процесами між вихідними елементами. Зауважимо, що заміна хімічного складу або введення тугоплавких сполук чи інших домішок до вихідної суміші може змінити не тільки кінетику усадки, а й фізико-механічні властивості композиту. Проаналізуємо кінетику усадки при гарячому пресуванні зразків, отриманих на основі суміші II-VI, що містять добавки дибориду хрому.

Згідно рис. 1 (криві 2 і 1) усадка для зразка 2 має дещо менші значення від усадки для зразка 1. Зменшення усадки обумовлено тим, що диборид хрому досить тугоплавка сполука, механічні властивості якої (модуль пружності, мікротвердість, границя повзучості, термостійкість, стійкість проти окислення, тощо) суттєво перевищують аналогічні характеристики заліза, міді та нікелю. Тому введення дибориду хрому до складу вихідної суміші ускладнює процес гарячого пресування даного зразка, що і є причиною зменшення усадки. Тепер що стосується залежності швидкості усадки (рис. 2а – криві 2 і 1). Характерною особливістю отриманої залежності є те, що слабкі піки на заключному етапі процесу зсуваються в сторону меншого часу. Це означає, що при зростанні тривалості гарячого пресування в системі II, яка містить 2% (за масою) дибориду хрому, відбувається активізація процесу і, як наслідок, вдосконалення структури з

одночасним підвищенням рівня фізико-механічних властивостей компози- ту.

Подальше підвищення концентрації дибориду хрому (зразки 3–6) обумовлює зменшення усадки (рис. 1 – криві 3–6). При цьому найменше значення усадки спостерігається для зразка 6, отриманого при найбільшій концентрації дибориду хрому (10%). Залежності швидкості усадки для цих зразків мають подібний характер залежності швидкості усадки для зразка 2. На початковому інтервалі процесу при підвищенні концентрації дибори- ду хрому від 4 до 10% (за масою) швидкість усадки має менші значення (рис. 2а – криві 4–6), ніж для попереднього зразка (рис. 2а – крива 2), от- риманого при меншій концентрації дибориду хрому. Більша кількість слабких піків на заключному етапі гарячого пресування цих зразків свідчить лише про те, що механізм масопереносу в цьому випадку змінюється частіше.

Таким чином, відмінності усадки і її швидкості на різних інтервалах процесу свідчить про те, що фазовий склад, структура та властивості отри- маних зразків різні. Так, зокрема, відомо [1], що структура зразка 1, отри- маного на основі суміші I, що не містить у складі вихідних речовин диво- риду хрому, складається із ОЦК твердих розчинів на основі α - Fe, ГЦК твердих розчинів γ -Cu, твердого розчину на основі нікелю і заліза в системі Cu-Sn і θ - фази на основі нікелю і олова. В той час як в структурі зразків 2– 6, отриманих на основі суміші II-VI з різним вмістом дибориду хрому, додатково виявлено твердий розчин (Cr, Fe, Ni)(Cu, Sn) чи (або) суміш трьох твердих розчинів α_{Cr} - γ_{Cu} - γ_{Ni} , та твердий розчин на основі дибориду хрому. Фазовий склад цих зразків відрізняє лише вмістом елементів в твердих розчинах.

Результати визначення, мікротвердості, міцності на стиск та згин приведено в таблиці 2.

Таблиця 2 - Механічні характеристики отриманих КАМ

N % зразків	Мікротвердість по Кнупу при навантаженні 4,91, ГПа			σ_c , МПа	σ_z , МПа
	світлі фази	змішані фази	темні фази		
1	1,9-2,0	2,0-2,1	2,1-2,2	550	640
2	2,0-2,1	2,1-2,3	2,4-2,6	700	600
3	2,2-2,3	2,3-2,4	2,7-3,0	650	600
4	2,2-2,3	2,4-2,5	3,0-3,4	790	530
5	2,3-2,5	2,6-3,0	3,5-4,9	810	510
6	2,4-3,8	2,8-4,2	5,7-7,4	820	500

Наведені результати однозначно показують, що введення добавок дибориду хрому до складу вихідної суміш поліпшує рівень механічних характеристик КАМ. Так, мікротвердість світлої фази для зразка 2, отриманого на основі суміші II, що містить у складі вихідних елементів 2% (за масою) дибориду хрому складає 2,0-2,1 МПа порівняно з 1,9-2,0 МПа для зразка 1, отриманого на основі суміші I без добавки дибориду хрому. Мікротвердість змішаної та темної фаз в цьому випадку зростає більш помітно, при цьому спостерігається значне підвищення міцності на згин від 550 до 700 МПа. Значення мікротвердості для зразка 3 у світлих, змішаних і темних фазах, а також міцності на згин, отриманого при більшій концентрації дибориду хрому зростає значніше, при цьому спостерігається несуттєве зменшення значень міцності на згин. При подальшому збільшенні концентрації дибориду хрому в зразках 4-6 спостерігається зростання мікротвердості та міцності на стиск. Підвищення рівня механічних характеристик в зразках 2-6 порівняно зі зразком 1 свідчить про те, що взаємодія між елементами при гарячому пресуванні КАМ відбувається по-різному. Тому такі дослідження є цікавими для з'ясування багатьох питань, вирішення яких може призвести до створення нових КАМ із наперед заданими функціональними характеристиками.

Висновки

1. Досліджено вплив дибориду хрому на кінетику усадки і механічні властивості композиційних алмазовмістних матеріалів системи алмаз – 65%Fe – 15%Cu – 12%Ni – 8% Sn, отриманих гарячим пресуванням.
2. Визначено раціональний склад вихідних речовин даної системи за яким відбувається суттєве підвищення рівня механічних властивостей композитів.
3. Встановлено, що положення максимумів на кривих швидкості усадки залежно від складу вихідних речовин зміщується в напрямку як більшого так і меншого часу. Доведено, що ці максимуми свідчать про заміну механізму масопереносу та структурно-фазові перетворення, які мають місце в цих системах.
4. Отримані результати можуть бути корисними при дослідженні механізму поліпшення структури, а також для прогнозування фізико-механічних властивостей алмазовмістних матеріалів даних систем при їх отриманні гарячим пресуванням.

Список літератури

1. 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.
2. Новиков Н.В., Бондаренко Н.А., Кулик О.Г., Мечник В.А. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств // Физическая мезомеханика.-2004. – Т7, №3.-С.79-87.
3. Kingery W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase // J. Appl. Phys. – 1959. – 30. №3. – P. 301 – 307.
4. Структура двойных сплавов в 2 т. [М. Хансен, К. Андерко; под ред. И. Л. Рогельберга]. – М.: Цветная металлургия, 1962. – Т.2. – 622с.
5. Савицкий А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. / Савицкий А. П. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.

Надійшла до редколегії 22.06.2009.

**М. А. БОНДАРЕНКО, В. А. МЕЧНИК,
М. В. СУПРУН,
Д. Л. КОРОСТЫШЕВСКИЙ**
Институт сверхтвердых материалов им.
В.М.Бакуля НАН Украины

**M. O. BONDARENKO, V. A. MESHNIK,
M. V. SUPRUN,
D. L. KOROSTYSHEVSKY**
Institute of Superhard Matherials
V.M.Bakulya NAS Ukraine

Влияние CrB_2 на кинетику усадки и механические свойства алмаз -Fe-Cu-Ni-Sn в условиях горячего прессования. Исследовано влияние диборида хрома на кинетику усадки и механические свойства композиционных алмазосодержащих материалов системы Fe-15%Cu-12%Ni-8%Sn, полученных горячим прессованием.

CrB_2 influence at the shrinkage kinetics and mechanical properties of diamond-Fe-Cu-Ni-Sn at the hot pressuring conditions. Diboride chrome influence at the shrinkage kinetics and mechanical properties of diamond-Fe-Cu-Ni-Sn was investigated.

усадка, механические свойства, горячее прессование, хром, КАМ

shrinkage , mechanical properties, hot pressuring, chrome

© М. А. Бондаренко, В. А. Мечник,
М. В. Супрун, Д. Л. Коростышевский, 2009