

УДК 621.762.5

**М. О. Бондаренко, д. т. н., с. н. с.; В. А. Мечник, к. т. н., с. н. с.;**  
**М. В. Супрун; О. В. Панов**

## **УЩІЛЬНЕННЯ АЛМАЗОВМІСНИХ СИСТЕМ WC–Ni–Fe–Cu–Sn–CrB<sub>2</sub> I Fe–Co–Ni–SiC–Cu–Sn–CrB<sub>2</sub> В УМОВАХ ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ**

*Досліджено кінетику усадки в багатокomпонентних алмазовмісних системах в процесі гарячого пресування в присутності рідкої фази. Доведено, що піки, які спостерігаються на залежностях швидкості усадки, свідчать про структурно-фазові перетворення та зміну механізмів масопереносу, які відбуваються у досліджуваних системах.*

### **Вступ**

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі порошків карбиду вольфраму, кобальту, нікелю, заліза, міді і олова є предметом теоретичних та експериментальних досліджень, що зумовлено перспективами їхнього використання для сучасних породоруйнівних інструментів, канатних пил, різальних та шліфувальних кругів, які працюють в екстремальних умовах [1]. КАМ виготовляють методами гарячого пресування, гарячого ізостатичного пресування та вільного спікання.

КАМ — досить складні об'єкти для дослідження через велику кількість властивостей алмазів, порошків металів і неметалів, дифузію і взаємодифузію та хімічні реакції між елементами, різноманітність явищ та ефектів, що відбуваються, складний характер механізму масопереносу, неізотермічні умови спікання, широкий спектр точкових дефектів тощо. Для поліпшення структури та підвищення рівня механічних властивостей до складу КАМ вводять деякі добавки тугоплавких сполук, наприклад диборид хрому (CrB<sub>2</sub>), карбід кремнію (SiC) та інші. Так, зокрема, на основі експериментальних і теоретичних досліджень [1] встановлено, що надлишок CrB<sub>2</sub> та недостатня температура спікання не дозволяють отримати КАМ складу алмаз — 51 % Fe — 32 % Cu — 9 % Ni — 8 % Sn (тут і далі % за масою) з високими механічними характеристиками, і навпаки, висока температура спікання та недостача CrB<sub>2</sub> погіршують ці властивості внаслідок утворення вільного вуглецю, як у прошарку навколо частинок алмаза, так і в матриці композиту.

Поліпшення структури та підвищення рівня механічних властивостей КАМ можна достатньо ефективно здійснювати, використовуючи технологію гарячого пресування [1]. Гаряче пресування дає можливість по-перше, змінювати область гомогенності самих сполук і твердих розчинів шляхом зміни температури, тиску та тривалості процесу, що розширює межі керованого впливу на властивості КАМ. 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 широким спектром наноструктурних утворень в прошарку навколо частинок алмаза [2]. По-четверте, збільшуючи тиск можна отримати композити з низьким значенням залишкової пористості.

Зазначені ефекти є вагомими як для теоретичної науки, оскільки перевіряють вже встановлені підходи, а, можливо, і їх поглиблюють, так і для практики — визначають нові області використання КАМ. Для описання процесів, які відбуваються при спіканні, і оцінки їх впливу на структуру та властивості КАМ на основі порошків заліза, міді, нікелю, олова і дибориду хрому запропоновано ряд кінетичних рівнянь [3], проте більшість із них отримано, виходячи з дослідних факторів чи якісних уявлень про процес спікання, що не до-

зволяє надійно моделювати фізичний стан таких систем. Крім цього, механізм поліпшення структури з одночасним підвищенням рівня механічних властивостей КАМ ще до цієї пори залишається нез'ясованим. Стан цієї проблеми диктує необхідність першого кроку – ретельного вивчення кінетики усадки в алмазовмісних системах, хімічний склад яких виходить за рамки [3], в умовах гарячого пресування, а далі – розшифрування фізичного змісту отриманих даних та з'ясування причин зміни механізму масопереносу.

*Метою роботи є дослідження усадки і її швидкості в багатокомпонентних системах:*

алмаз – 26 %; WC – 25 %; Ni – 25 %; Fe – 12 %; Cu – 8 %; Sn – 4 %; CrB<sub>2</sub>, алмаз – 55 %; Fe – 20 %; Co – 10 %; Ni – 6 %; Cu – 8 %; SiC – 4 %; Sn.

алмаз – 52,8 %; Fe – 19,2 %; Co – 9,6 %; Ni – 5,76 %; Cu – 4,8 %; SiC – 4 %; CrB<sub>2</sub> – 3,84 %; Sn в умовах гарячого пресування, які можуть бути використані для розробки та прогнозування фізико-механічних властивостей КАМ з необхідними функціями щодо практичного застосування.

### Матеріали і методи дослідження

Досліджувалась кінетика усадки в багатокомпонентних алмазовмісних системах в присутності рідкої фази при гарячому пресуванні. За вихідні речовини для виготовлення зразків використовували порошки алмаза каталітичного синтезу марки АС 160Т зернистістю 400/315 (Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України), карбиду вольфраму (WC) зі вмістом 93,5 % вольфраму та 5,9 % вуглецю (ТУ 6-09-03-360-78), нікелю ПНЭ – 1 (ГОСТ 9722-79), заліза ПЖ1М2 (ГОСТ 9849-74), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73) і дибориду хрому (CrB<sub>2</sub>) зі вмістом 70,62 % хрому та 29,30 % бору (Донецький завод хімічних реактивів), кобальту ПК – 1у (ГОСТ 97-97) і карбиду кремнію. Порошки металів і неметалів (WC, CrB<sub>2</sub>, SiC) піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмельних куль із високощільної алюмоксидної 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. Порошкові суміші змішували у спиртовому середовищі за схемою, наведеною в таблиці.

№ зразка	Склад, % (за масою)							
	WC	Ni	Fe	Cu	Sn	Co	CrB <sub>2</sub>	SiC
1	26	25	25	12	8	-	4	-
2	-	10	55	6	4	20	-	5
3	-	9,6	52,8	5,76	3,84	19,2	4	4,8

Алмазовмісні суміші для спікання досліджуваних зразків КАМ отримали шляхом додавання алмазів в кількості 4,4 карат на один зразок (що відповідає відносній концентрації алмазів в КАМ  $K = 100$ ) до порошкових сумішей та замішували їх до потрібної якості з використанням гліцерину. При цьому наважки порошкових сумішей для кожного із досліджуваних зразків зменшували на величину маси алмазів.

Зразки КАМ одержали у такий спосіб. Наважки алмазних сумішей масою 6,608 г (зразок 1), 5,204 г (зразок 2), 5,145 г (зразок 3) закладали в жаростійкі форми, при кімнатній температурі і тиску 100 МПа отримали відповідні брикети. Далі ці брикети піддавали вільному спіканню в муфельній печі SNOL 72/100 при температурі 800 °С протягом однієї години і подальшому гарячому пресуванню на гідравлічному пресі ППР 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 з кроком дискретності 0,001 мм. Під час вимірювання 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 відхи-

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

ріаційного коефіцієнта  $\sigma_v = v\sqrt{0,5v^2/100\sqrt{m_i}}$ , середня похибка середнього арифметичного відхилення  $\delta = (\sigma_v/\sqrt{m_i})100\%$ , де  $m_i = 4$  — число випробувань. Для обробки приймалися ті дані середньоарифметичних значень величин лінійної усадки, для яких значення  $\delta \leq 2\%$ . За експериментальними даними лінійної усадки розраховували швидкість відносної усадки  $da/dt$ .

### Результати дослідження та їх обговорення

Графічні залежності лінійної усадки від тривалості гарячого пресування досліджуваних зразків показанні на рис. 1. Видно (крива 1), що усадка в системі алмаз — 26 % WC — 25 % Ni — 25 % Fe — 12 % Cu — 8 % Sn — 4 % CrB<sub>2</sub> (зразок 1) на різних інтервалах процесу проходить неоднаково. Так, на інтервалі процесу від 0 до 20 с (перша стадія) усадка лінійно зростає до значення 2,7 мм. На другому етапі процесу (20—43 с) спостерігається нелінійне зростання усадки від 2,7 до 3,5 мм. На заключному етапі (43—180 с) усадка зростає від 3,5 до 4,0 мм майже лінійно.

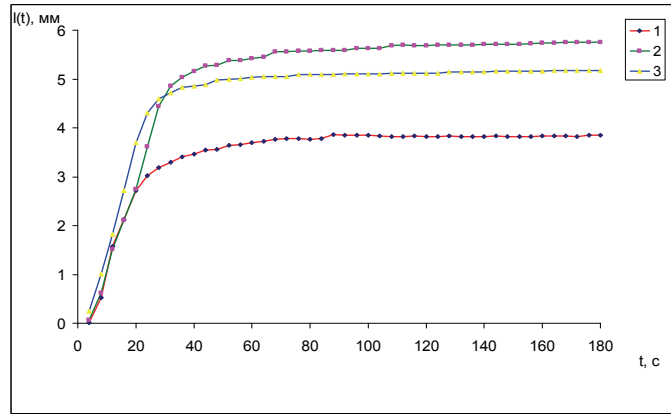


Рис. 1. Залежності лінійної усадки від тривалості гарячого пресування зразків 1 — 3, отриманих на основі сумішей: 1 — алмаз-26 % WC — 25 % Ni — 25 % Fe — 12 % Cu — 8 % Sn — 4 % CrB<sub>2</sub> (зразок 1); 2 — алмаз — 55 % Fe — 20 % Co — 10 % Ni — 6 % Cu — 8 % SiC — 4 % Sn (зразок 2); 3 — алмаз-52,8 % Fe — 19,2 % — 9,6 % Ni — 5,76 % Cu — 4,8 % SiC — 4 % CrB<sub>2</sub> — 3,84 % Sn (зразок 3). T = 860 °C, p = 160 МПа

Тим не менш, на цьому етапі процесу спостерігаються ділянки, де значення усадки відхиляються від лінійності. Отже отримані результати свідчать про те, що взаємодія між елементами в цій системі на різних інтервалах процесу відбувається по-різному. Слід зазначити, що ця взаємодія має як фізичну, так і суто хімічну природу і як наслідок, по-різному впливає на кінетику спікання, механізм масопереносу, структуру та фізико-механічні властивості композиту.

Перед тим як пояснити фізичний зміст отриманої залежності звернемо увагу на такі важливі факти. По-перше, в системі Cu—Sn за температурою  $\geq 500$  °C внаслідок дифузії олова в міді утворюються  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - і  $\epsilon$ -фази, які супроводжуються розширенням, а також має місце евтектоїдний розпад  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ , який супроводжується тепловим ефектом [4, 5]. Ці перетворення впливають не тільки на усадку, а й механізм масопереносу при спіканні досліджуваного зразка. По-друге, в системі Fe—Ni в діапазоні температури 600...670 °C внаслідок взаємодифузії, тобто дифузії заліза в нікель і навпаки нікелю в залізі, утворюється твердий розчин, який супроводжується розширенням [5]. Крім цього, в системі Fe—Ni утворюються  $\alpha$ - і  $\gamma$ - фази і сполука FeNi<sub>3</sub> [6]. По-третє, в системі C—Fe в діапазоні температур 463...1115 °C утворюється карбід Fe<sub>3</sub>C [6]. По-четверте, в системі Ni—Sn при температурі 760...925 °C мають місце термічні ефекти та утворення фаз Ni<sub>3</sub>Sn і Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> по перитектичній реакції [5]. По-п'яте, евтектична рідина в системі Cu—Sn частково розчиняє тверді частинки заліза, міді, нікелю, а можливо і карбиду вольфраму та дибориду хрому, що спричиняє додаткову усадку в системі 1. У системі, що вивчається окрім дифузії між вихідними елементами відбуваються і суто хімічні процеси, які впливають не тільки на усадку, а й на структуру та фізико-механічні властивості композиту. Крім цього, прикладений тиск (160 МПа) не тільки додатково ущільнює тверді фази, а й зменшує об'єм елементарної комірки вихідних елементів. В цьому випадку відстань між реакційними центрами і довжина вільного пробігу стають меншими, що прискорює швидкість процесів, які відбуваються, а також змінюються механізми масопереносу, структуру і властивості такого композиту.

Ці обставини однозначно пояснюють складний характер залежності усадки і, як наслідок, механізму масопереносу при гарячому пресуванні зразка 1. Незначна зміна усадки, що спостерігається на заключному етапі процесу вказує на те, що взаємодія між вихідними елементами має місце, хоча інтенсивність цієї взаємодії значно менша, ніж на попередньому етапі.

При гарячому пресуванні зразка 2, отриманого на основі суміші алмаз — 55 %; Fe — 20 %; Co — 10 %; Ni — 6 %; Cu — 8 %; SiC — 4 %; Sn, усадка відбувається більш інтенсивно, ніж для зразка 1 (див. рис. 1, криві 2 і 1). Так, на першій стадії процесу максимальне значення усадки становить 4,4 мм, в той час як для зразка 1, максимальне значення усадки не перевищує 2,7 мм. На другому інтервалі процесу ( $\approx 30 \dots 60$  с) усадка продовжує зростати від 4,4 до 5,5 мм, але із меншою інтенсивністю. На заключному інтервалі процесу усадка підвищується від 5,5 до 5,9 мм. Це означає, що в системі відбуваються процеси, які призводять до ущільнення складових компонентів, а також до зміни механізмів масопереносу, і впливають таким чином на структуру і властивості композиту, що спікається.

Порівняння отриманих даних показує, що абсолютна усадка для зразка 2 перевищує абсолютну усадку для зразка 1 на 1,9 мм (див. рис. 1, криві 2 і 1). Це дозволяє стверджувати, що в першому випадку взаємодія між елементами відбувається інтенсивніше. Менші значення усадки для зразка 1 пов'язані із тим, що механічні властивості карбіду вольфраму (міцність на стиск та згин, мікротвердість, термостійкість, модуль пружності) суттєво перевищує аналогічні властивості складових для зразка 2, що і ускладнює здатність до пресування цієї системи. При введенні дибориду хрому в кількості 4 % (за масою) до складу вихідної суміші спостерігається зменшення усадки (див. рис. 1, крива 3), порівняно із усадкою для зразка 2 (рис. 1, крива 2). Зменшення усадки в цьому випадку пов'язано із тим, що диборид хрому внаслідок специфічних властивостей кристалічної ґратки при заданій температурі слабо взаємодіє з твердою фазою (частинками заліза, нікелю, кобальту і карбіду кремнію), яка займає значний об'єм системи, що стискається. Ця обставина і є основною причиною ускладнення такої суміші до пресування, хоча в системі Cu—Co, що є складовою цієї системи, має місце перетворення  $\alpha \rightarrow \epsilon$ , а в системі Co—Sn утворюється сполука CoSn [5]. Тим не менш об'єм цих фаз порівняно із об'ємом твердої фази досить малий.

Отримані результати свідчать про те, що усадка при гарячому пресуванні досліджуваних КАМ суттєво залежить від хімічного складу шихти і тривалості процесу. Зміна усадки в різних інтервалах процесу вказує на те, що взаємодія між елементами системи відбувається по-різному. Ця взаємодія супроводжується структурно-фазовими перетвореннями та зміною механізмів масопереносу. Для розуміння цих процесів зупинимося дещо детальніше на аналізі залежності швидкості відносної усадки для цих зразків.

Аналіз рис. 2 показує, що залежності швидкості усадки для зразків, що вивчаються мають суто нелінійний характер, при цьому на отриманих кривих спостерігаються як сильні, так і слабкі піки. Видно (див. рис. 2, крива 1), що на першому етапі процесу швидкість усадки для зразка 1 різко зростає.

Це зростання пов'язано із тим, що внаслідок прикладання досить великого зовнішнього тиску (160 МПа) в початкові моменти часу контактні площадки між твердими частинками карбіду вольфраму, нікелю, заліза, міді і дибориду хрому мають дуже маленькі значення. В цьому випадку ефективний тиск сильно зростає і таким чином спричиняє пластичну деформацію в зонах

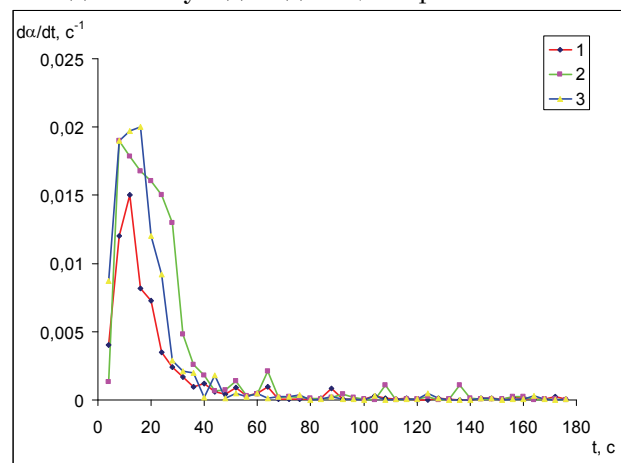


Рис. 2. Залежності швидкості відносної усадки в процесі гарячого пресування зразків 1–3, в тих самих умовах, що і на рис. 1

контактів. Тому в початкові моменти гарячого пресування усадка відбувається зі зростаючою швидкістю. Після того як швидкість усадки на цьому інтервалі набуває максимального значення ( $0,02 \text{ c}^{-1}$ ), ефективний тиск в системі різко зменшується внаслідок зростання поверхні контакту між частинками, що і спричиняє зменшення швидкості усадки на даному інтервалі процесу (див. рис. 2, крива 1). В цьому випадку в системі утворюються сприятливі умови для дифузії, взаємодифузії та суто хімічних процесів між елементами, які обумовлюють фазові перетворення та зміну механізмів масопереносу. При подальшому збільшенні тривалості гарячого пресування на кривій швидкості усадки в моменти часу 53, 65 і 88 с спостерігаються слабкі піки (див. рис. 2, крива 1). Вони саме і вказують на те, що в ці моменти часу в системі змінюються механізми масопереносу внаслідок дифузійних чи (або) суто хімічних процесів між елементами і, як наслідок, система, що спікається, переходить з одного рівня структури на інший. Лише у досить тривалому часі швидкість усадки, набуваючи найменших значень, не змінюється, що вказує на повне ущільнення елементів в системі та мінімальну їх рухливість. Усе це означає, що система на цьому інтервалі процесу перейшла до стабільного стану.

Значення швидкості усадки для зразка 2 на початковому етапі процесу відрізняються від аналогічних значень для зразка 1 (див. рис. 2, криві 2 і 1). Максимальний пік швидкості усадки в цьому випадку зсунутий в бік меншого часу. Це означає, що елементи в системі ущільнюються скоріше. Після цього піку швидкість усадки монотонно зменшується, а тривалість процесу навпаки зростає. При подальшому збільшенні часу на кривій швидкості усадки спостерігається більша кількість слабких піків, абсолютні значення яких перевищують відповідні значення для зразка 1. Це означає, що фазові перетворення, які спричиняють зміну механізму масопереносу, в системі алмаз – 55 %; Fe – 20 %; Co – 10 %; Ni – 6 %; Cu – 8 %; SiC – 4 %; Sn відбуваються частіше ніж у системі алмаз – 26 %; WC – 25 %; Ni – 25 %; Fe – 12 %; Cu – 8 %; Sn – 4 %; CrB<sub>2</sub>. На заключному етапі процесу у досить тривалому часі (140–180 с) на кривій швидкості усадки для зразка 2 не спостерігається відхилень (піків). Це означає, що надлишкова енергія в системі на цьому інтервалі зменшилась порівняно із відповідною енергією на попередньому інтервалі. В такому випадку в системі відбувається поліпшення структури з максимальним ущільненням твердих елементів і, як наслідок, підвищення рівня механічних властивостей.

При введенні дибориду хрому в кількості 4 % (за масою) до складу вихідної суміші загальний характер залежності швидкості усадки для зразка 3 відрізняється від аналогічної залежності для зразка 2 (див. рис. 2, криві 3 і 2). В цьому випадку максимальний пік на кривій швидкості усадки на початковому етапі процесу для цього зразка зсунутий в бік більшого часу. Це означає, що умови на цьому інтервалі недостатні для взаємодії дибориду хрому з елементами системи. На інтервалі часу 20...35 с спостерігається різке зменшення швидкості усадки. При цьому це зменшення більш помітне, ніж для зразка 2. Відмінною рисою є і те, що при подальшому збільшенні тривалості процесу (60...180 с) на кривій швидкості усадки для зразка 3 не має слабких піків. Отримані дані явно свідчать про те, що диборид хрому сильно активує процес спікання. Тому в цьому випадку слід очікувати, що отримаємо композит з досконалішою структурою та вищим рівнем механічних властивостей.

Таким чином, отримані результати показують, що при гарячому пресуванні КАМ, отриманих попереднім спіканням в звичайних муфельних печах, відбувається інтенсивна усадка внаслідок взаємодія між елементами, яка супроводжується фазовими перетвореннями і зміною механізмів масопереносу. Ці процеси відбуваються по-різному і суттєво залежать від хімічного складу, зовнішнього тиску, температури спікання і часу. Для розуміння механізму поліпшення структури з одночасним поліпшенням рівня механічних властивостей КАМ необхідно відстежити цілу низку взаємоперетворення елементів, що практично неможливо. Очевидно, що природу вдосконалення структури КАМ на основі багатокомпонентних сумішей доцільно шукати в енергії активації можливого процесу. Слід зазначити, що атоми реакційних систем контактують між собою, утворюючи таким чином ті чи інші сполуки, формують структуру та властивості завдяки енергії, яка не залежить ні від методів дослідження, а ні від застосованих приладів. Внаслідок зміни хімічного складу і технологічних режимів отримання КАМ енергія активації та інші кіне-

тичні константи в системі також змінюються. Детальні знання цих фізичних величин в процесі спікання дає змогу керувати структурою та фізико-механічними властивостями КАМ. Тому такі дослідження необхідно розвивати і приділяти їм належну увагу.

### Висновки

Проаналізовано кінетику усадки в алмазовмісних системах в присутності рідкої фази та тугоплавких сполук в умовах гарячого пресування, які підлягали попередньому спіканню у звичайній муфельній печі.

Встановлено, що криві швидкості усадки для досліджуваних зразків мають суто нелінійний характер. Положення максимумів на кривих швидкості усадки в залежності складу вихідних речовин зміщується в напрямку як більшого, так і меншого часу.

Доведено, що залежності швидкості усадки своїми піками відображають структурно-фазові перетворення та зміну механізмів масопереносу у цих системах.

Отримані дані про кінетику усадки в умовах гарячого пресування можуть бути корисними для моделювання процесів, які відбуваються, і прогнозування властивостей КАМ, а також розробки технології їх отримання із наперед заданими властивостями.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бондаренко Н. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник ; под ред. Н. В. Новикова. — К. : Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — 456 с.
2. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз – твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью / Новиков Н. В., Бондаренко Н. А., Мечник В. А. и др. // Сверхтвердые материалы. — 2004. — № 6. — С. 3—17.
3. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Математическая модель / Новиков Н. В., Бондаренко Н. А., Мечник В. А. и др. // Физическая мезомеханика. — 2004. — Т. 7, № 3. — С. 71—77.
4. Савицкий А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / Савицкий А. П. — Новосибирск : Наука, 1991. — 184 с.
5. Хансен М. Структура двойных сплавов [в 2 т.] / М. Хансен, К. Андерко ; под ред. И. Л. Рогельберга. — М. : Цветная металлургия, 1962. — Т. 2. — 622 с.
6. Диаграммы состояния металлических систем. Вып. XXXII / [Н. И. Галина, А. М. Захаров, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова] — М. : ВИНТИ, 1988. — 628 с.

Рекомендована кафедрою технології та автоматизації машинобудування

Надійшла до редакції 8.05.09  
Рекомендована до друку 2.06.09

**Бондаренко Микола Олександрович** — завідувач науково-технологічного центру бурового інструменту з виробничою дільницею;

**Мечник Володимир Аркадійович** — старший науковий співробітник, **Супрун Михайло Вікторович** — молодший науковий співробітник, **Панов Олексій Валерійович** — молодший науковий співробітник.

Відділ № 9 (Комп'ютерного матеріалознавства надтвердих композиційних матеріалів для породоруйнівних інструментів).

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України