

# Вплив технологічних режимів гарячої допресовки на структуру і властивості композитів АЛМАЗ-Fe-Cu-Ni-Sn для породоруйнівних інструментів

Бондаренко М. О., Мечник В. А.

*ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна*

Надійшла до редакції 01.03.11, прийнята до друку 18.03.11

## Анотація

Досліджено вплив тиску на структуру перехідної зони алмаз-матриця та механічні властивості композиційних алмазовмісних матеріалів на основі порошоків заліза, міді, нікелю і олова при гарячому пресуванні. Показано, що відмінність структури перехідної зони композитів пов'язана з тим, що взаємодія елементів на різних етапах процесу відбувається неоднаково. Визначено  $p$ ,  $t$  – умови, за яких відбувається поліпшення структури з одночасним підвищенням механічних властивостей композита.

Ключові слова: алмаз, матриця, композит, гаряче пресування, вільне спікання, взаємодія, структура, механічні властивості.

## 1. Вступ

Велика зацікавленість у дослідженні композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) на основі порошоків заліза, міді, нікелю і олова викликана їх широким застосуванням у інструментах різного функціонального призначення для потреб добувної і каменеобробної промисловості [1]. Такі КАМ виготовляють вільним спіканням, гарячим ізостатичним спіканням, гарячим пресуванням та вільним спіканням з використанням наступної гарячої допресовки [2]. До переваг цих КАМ у порівнянні з їх аналогами, поширеними у нинішній час, належать: – система АЛМАЗ-Fe-Cu-Ni-Sn дає можливість легко змінювати гомогенність твердих розчинів, що розширює межі керованого впливу на структуру і властивості КАМ; – присутність рідкої фази у системі при відносно низькій температурі спікання дозволяє зберегти характеристики міцності алмаза, що є потужним джерелом для підвищення внутрішніх резервів КАМ; – у початковому стані складові матриці мають добру здатність до пресування, і тому їх вигідно використовувати для отримання КАМ різної форми та виготовлення на їх основі відповідних інструментів; – такі КАМ мають ефект до самозагострювання, що дозволяє керувати продуктивністю обробки гірських порід. Усі ці переваги та відносно низька собівартість складових шихти окреслює досить певні перспективи для створення енергозберігаючої технології одержання КАМ з керованими властивостями і постійне розширення обсягів їх промислового застосування.

Проте, такі КАМ не позбавлені також недоліків: - їх зносостійкість помітно нижча відповідних показників зносостійкості КАМ на кобальтовій та твердосплавній основі; - перехідна зона алмаз-матриця цих композитів здебільшого схильна до графітових включень, мікро тріщин та інших недоліків; - їй не властиві високі показники теплопровідності, в'язкості та пластичності, які характерні для чистого сплаву. Усе це спричиняє руйнування перехідної зони алмаз-матриця в процесі роботи композита по механізму інтенсивного розтріскування та передчасне випадіння алмазів з матриці, що суттєво знижує зносостійкість та експлуатаційні властивості інструментів, виготовлених з цих КАМ.

Такі КАМ – доволі складні об'єкти для дослідження через складний характер взаємодії елементів, велику кількість властивостей вихідних речовин, широкий спектр точкових дефектів. Ці дослідження ще й ускладнюються відсутністю фазових діаграм для таких систем, а також неізотермічними умовами спікання. Сучасний стан теоретичних і експериментальних досліджень у цій предметній області можна охарактеризувати як етап інтенсивного аналізу різних факторів, що впливають на структуру, зносостійкість і механічні характеристики КАМ. Особливий інтерес становлять дослідження впливу технологічних режимів одержання КАМ на їх структуру, що дозволяє забезпечити необхідні фізико-механічні властивості. Результати досліджень кінетики усадки в гетеро фазних композиціях АЛМАЗ–51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn(тут і далі % (за масою)) свідчать про можливість формування в них вираженої ієрархії структурних неоднорідностей, які можуть суттєво впливати на структуру і властивості КАМ [3].

Мета роботи – дослідження впливу технологічних режимів гарячої допре совки на формування перехідної зони алмаз-матриця та механічні властивості композитів АЛМАЗ–51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn. Особлива увага приділяється з'ясуванню природи підвищеного алмазоутримання.

## 2. Матеріали і методи дослідження

У якості вихідних речовин використовували порошки алмаза каталітичного синтезу марки АС160Т зернистістю 400/315(ТУ 2-37-344-85), заліза ПЖ1М2(ГОСТ 9849-74), міді ПМС-1(ГОСТ 4960-75), олова ПО-1(ГОСТ 9723-73), нікелю ПНЭ(ГОСТ 9722-79). Порошки металів піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмельних куль з високощільної алюмооксидної кераміки в режимі сухого розмелу. 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 в потрібній кількості змішували у спиртовому середовищі за схемою Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn. У порошоків суміш додавали алмазний порошок із розрахунку 1,54 карата на 1 см<sup>3</sup> шихти (що відповідає відносній концентрації K = 35), який був змочений гліцерином, та перемішували її до потрібної якості без використання розмельних куль. Для одержання зразків наважки алмазовмісної суміші в потрібній кількості закладали в спеціальні форми з жаростійкого сплаву ХН77ТЮР (ГОСТ 5632-72) і за кімнатної температури та тиску 100 МПа отримали відповідні брикети діаметром 10 мм. Отримані брикети в цих самих формах піддавали вільному спіканню в муфельній печі SNOL72/100 при температурі 800°C протягом однієї години та наступному гарячому пресуванню на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т при різному тиску. Щоб запобігти різкому зменшенню температури при гарячому пресуванні, контактуючі поверхні преса і форми ізолювали азбестовими матеріалами. Температуру системи в процесі гарячого пресування зменшували від 800 до 770°C (швидкість остигання 10°C/хв). Зразок 1 отримали вільним спіканням, зразки 2-7 – вільним спіканням з використанням наступної гарячої допресовки при різному тиску та тривалості процесу.

Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони алмаз-матриця зразків КАМ та відповідні дифракційні картини досліджували на трансмісійному мікроскопі SELMI TEM з потенціалом прискорення 125 kV при збільшенні 50000-300000 крат. Тонкі фольги для дослідження отримані методом електролітичного полірування в електроліті 20%НСІО<sub>4</sub> + 30%ННО<sub>3</sub> + Н<sub>2</sub>О. Зйомку дифрактограм здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН.13С у випромінюванні мідного анода. Рентгенофазовий аналіз зроблено за стандартною методикою з використанням програмного пакета X-powder. Ідентифікація фаз проведена з використанням картотеки ASTM з базою PDF2. Морфологію поверхні перехідної зони алмаз-матриця здійснювали на растровому електронному мікроскопі SELMI SEM-106М з потенціалом прискорення 20 kV та діаметром електронного зонду 0,7 мкм. Кількісні розрахунки хімічного складу проведено з використанням методики ZAF корекції та програмного пакету magelanes 3/1. Похибка визначення складу: для важких елементів ~ 0,01% і легких ~ 1% (% за масою).

Мікротвердість зразків здійснювали за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3 з використанням індентора Віккерса за навантаження 4,91Н. Відбитки наносили у фазах, що не містять алмазних зерен. Розміри відбитків вимірювали при збільшенні у 25 разів. Твердість

розраховували за формулою  $H_b = 0,4636 P/x^2$ , де P-навантаження, x-діагональ відбитка. Міцність на згин та стискання досліджували за стандартною методикою (похибка  $\leq 5\%$ ).

### 3. Результати дослідження та їх обговорення

Застосована методика з використанням сучасних методів фізичного матеріалознавства дала можливість отримати інформацію про специфічні особливості формування перехідної зони алмаз-матриця від тиску та тривалості гарячої допресовки. У літературі відсутні дані про будову перехідної зони та її роль на формування фізико-механічних властивостей КАМ. Можливо це пов'язано з тим, що аналіз цих особливостей ускладнюється взаємним впливом елементів. У зв'язку з цим зупинимося спочатку на аналізі перехідної зони алмаз-матриця в зразках КАМ, які були отримані вільним спіканням.

Експериментальні результати структурних досліджень зразка 1, отриманого на основі вихідної шихти вільним спіканням за температури 800°C на протязі однієї години, наведено на рис.1. Видно (рис.1, а), що на поверхні контакту алмаз-матриця є перехідна зона, структура якої суттєво відрізняється від структури матриці чистого сплаву морфологією зеренної структури. Характерною особливістю цієї зони є те, що в ній спостерігаються мікротріщини, порожнини, мікротріщини та інші недоліки. Товщина перехідної зони не перевищує 5 мкм. Вона складається переважно з  $\alpha$ -Cu фази, у той час як в середині матриці, крім цієї фази спостерігається ще й фаза  $\alpha$ -Fe та комбінації фаз  $\alpha$ -Fe і  $\alpha$ -Cu.

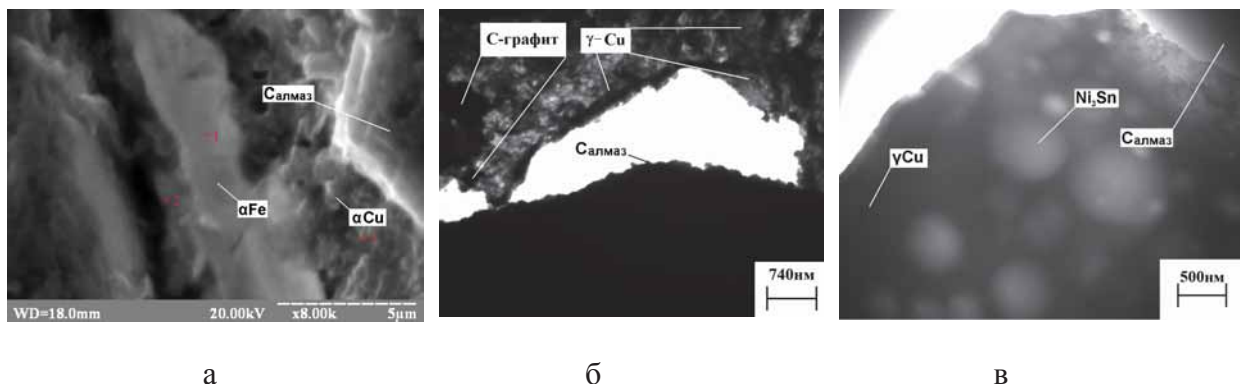


Рис.1. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні перехідної зони алмаз-матриця зразка 1, отриманого на основі шихти АЛМАЗ–51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn вільним спіканням за температури 800°C протягом однієї години: а – ПЕМ і б, в – ПЕМ зображення.

Електронно-мікроскопічні зображення, які були отримані методами просвічуваної електронної мікроскопії (ПЕМ), наочно демонструють, що структура перехідної зони гетерофазна, і складається з фази  $\gamma$ -Cu з графітовими включеннями (рис.1, б), а також –  $\gamma$ -Cu та  $Ni_3Sn$  (рис. 1, в). Наведені результати свідчать про те, що присутність рідкої фази на основі потрійної евтектики Cu-Sn-Ni на границі поділу алмаз-матриця перешкоджає продифундувати атомам вільного вуглецю, які утворилися при частковій графітизації алмазних зерен, в кристалічну решітку  $\alpha$ -Fe. Це є причиною утворення графітових включень та усіх цих недоліків, що спричиняє руйнування перехідної зони алмаз-матриця по механізму інтенсивного розтріскування (див. рис. 1, б) та передчасне випадіння алмазів з матриці. Усе це суттєво знижує зносостійкість та експлуатаційні властивості як КАМ, так і інструментів на їх основі.

Не дивлячись на те, що прикладений тиск (100 МПа) при гарячому пресуванні зразків 2 і 3 суттєво зменшує товщину перехідної зони алмаз-матриця і залишкову пористість, їх перехідна зона сформована з тих самих фаз (рис. 2), що і перехідна зона зразка 1. Це означає, що в цьому випадку евтектична рідина теж присутня на границі поділу алмаз-матриця і перешкоджає таким чином продифундувати атомам вільного вуглецю в кристалічну решітку  $\alpha$ -Fe, яка знаходиться

поза цієї границі. Характер розподілу концентрації елементів С, Fe, Cu, Ni і Sn за товщиною матриці в оточенні алмаза ( рис. 3 ) свідчить про те, що прикладений тиск (100 МПа) на етапі гарячої допресовки не змінює характеру взаємодії елементів. Тому в перехідній зоні алмаз-матриця в процесі формування цих зразків не можуть утворитися нові фази внаслідок взаємодії вуглецю, утвореного на етапі вільного спікання, з твердою фазою  $\alpha$ -Fe, які б спричинили вдосконалення структури з одночасним підвищенням показників зносостійкості та механічних характеристик КАМ порівняно з аналогічними показниками зразка 1.

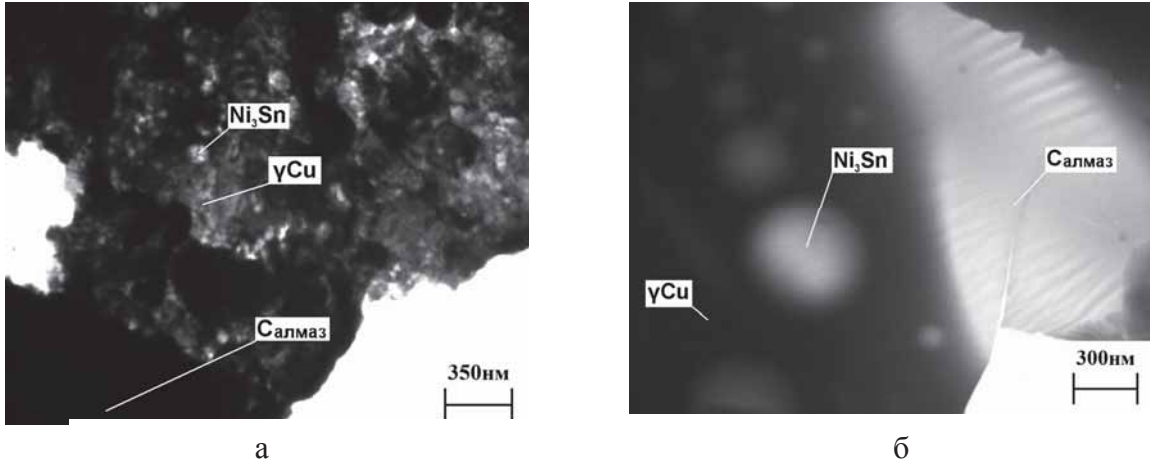


Рис. 2. Те саме, що на рис. 1 для зразків 2 (а) і 3 (б), отриманих вільним спіканням з використанням наступного гарячого пресування при тиску 100 МПа протягом різного часу: а –  $t = 2$  хв; б –  $t = 3$  хв ( ПЕМ – зображення ).

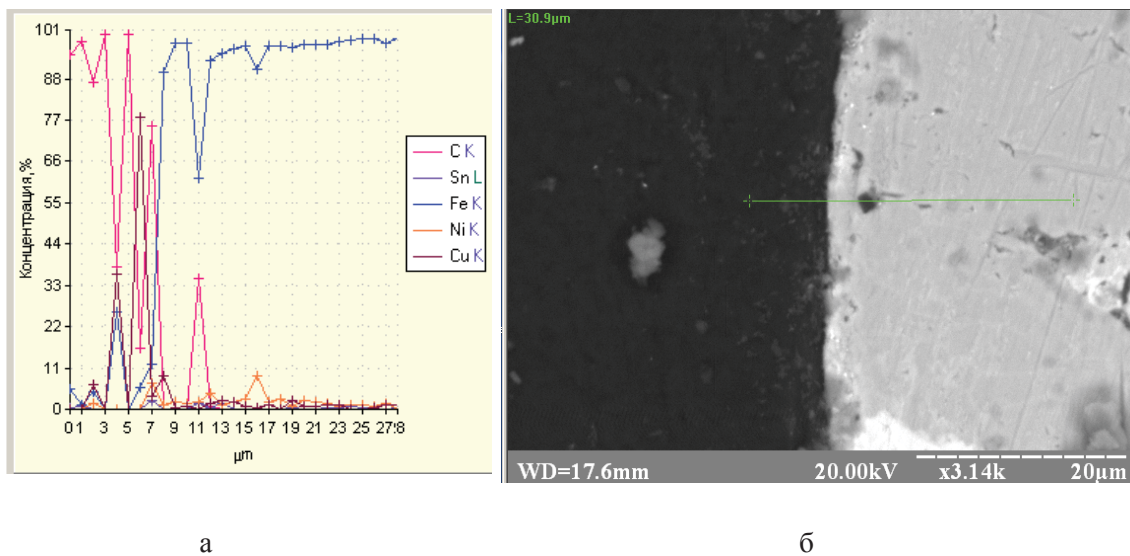


Рис. 3. Концентраційний розподіл елементів в матриці (а) та структура матриці в оточенні алмаза (б) для зразка 3 (РЕМ-зображення):  $p = 100$  МПа,  $t = 3$  хв.

Що стосується структуроутворення в процесі формування зразків 4 і 5 в умовах підвищення тиску з 100 до 160 МПа, то характер розподілу елементів С, Cu, Ni, Sn і Fe за товщиною матриці в оточенні алмазного зерна змінюється. Так, на границі поділу алмаз-матриця має місце одночасна присутність твердої ( $\alpha$ -Fe) та рідкої ( $\alpha$ -Cu-Sn-Ni) фаз ( рис. 4 ). Наведені дані свідчать про те, що рідка фаза тут домінує, що і є причиною окрихчування та руйнування

мікроділянок в перехідній зоні. Тому розглянемо процеси формування перехідної зони алмаз-матриця при подальшому підвищенні тиску гарячої допресовки.

Повне зневуглецювання перехідної зони алмаз-матриця з одночасним її вдосконаленням досягається в умовах гарячої допресовки зразків КАМ 6 і 7 при тиску 200 МПа (рис. 5). У цьому випадку за відсутності рідкої фази на границі поділу алмаз-матриця, атоми вуглецю, які утворилися при частковій графітизації алмазів на етапі вільного спікання цих композицій, легко продифундували у кристалічну решітку  $\alpha$ -Fe. Відзначимо, що такий процес супроводжується утворенням карбідних фаз  $Fe_3C$ . Тому на границі поділу алмаз-матриця маємо утворення карбідних прошарків  $Fe_3C$  нанометрових (20 – 50 нм) товщин навіть в умовах відносно невеликої тривалості процесу гарячої допресовки (рис. 5, а). За подальшого збільшення тривалості гарячої допресовки з 2 до 3хв структура перехідної зони алмаз-матриця продовжує поліпшуватися (рис. 5, б, в). Ефект цього поліпшення виявляється в тому, що в умовах більшої тривалості гарячої допресовки відбувається розупорядкування кристалічної решітки  $\alpha$ -Fe. Це полегшує процес входження атомів вільного вуглецю в кристалічну решітку  $\alpha$ -Fe та забезпечує повне ущільнення твердої фази, що сприяє міграції рідкої фази з поверхні алмазів в середину матриці та вдосконалюванні перехідної зони. У цьому випадку зафіксовано повну відсутність графітових включень, поруватості та усіх інших недоліків ділянок матриці в околі алмазних зерен. Тому маємо тут підвищену концентрацію карбідної фази  $Fe_3C$  нанометрових (20 – 40 нм) товщин (див. рис. 5, б), що позитивно відображується на структурі і властивостях КАМ.

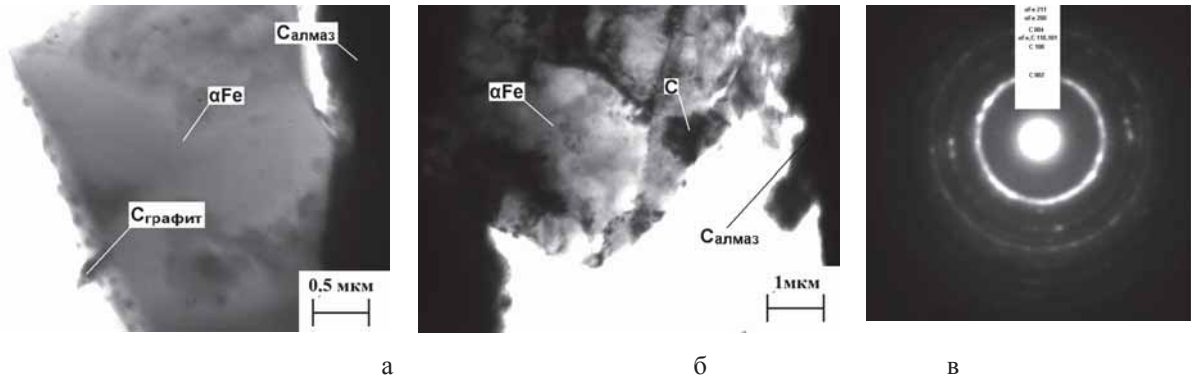


Рис.4. Мікроструктура перехідної зони алмаз-матриця зразків 4 (а) і 5 (б) (ПЕМ-зображення) та електронограма перехідної зони зразка 5 (в), отриманих вільним спіканням з використанням наступної гарячої допресовки при тиску 160 МПа протягом різного часу: а – t = 2 хв; б – t = 3 хв.

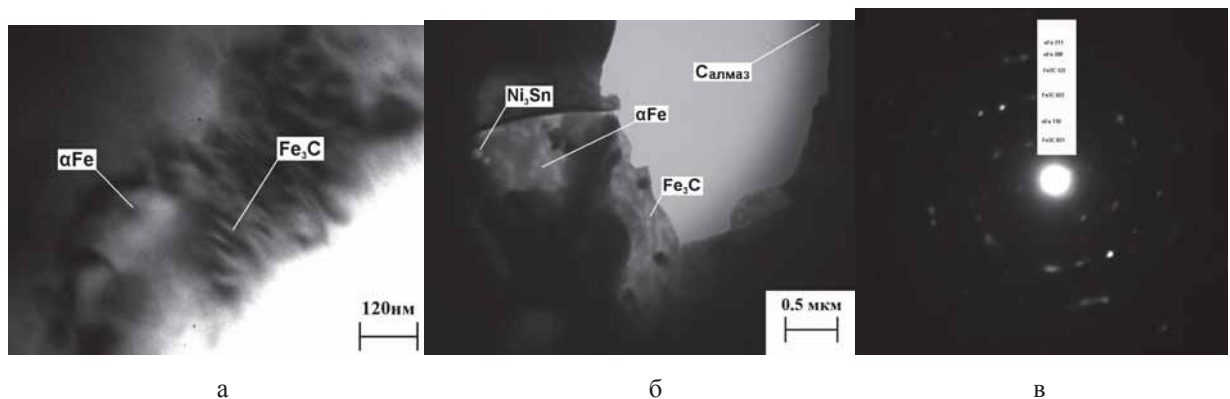


Рис. 5. Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони алмаз-матриця зразків 6 (а) і 7 (б), отриманих вільним спіканням з використанням наступної гарячої допресовки при тиску 200 МПа протягом різного часу; мікроелектронограма ділянки перехідної зони зразка 7 (в): а – t = 2 хв; б – t = 3 хв.

Результати визначення мікротвердості, міцності на стиск та згин досліджуваних зразків КАМ приведено в таблиці 1. Наведені результати свідчать, що підвищення тиску значно поліпшує механічні характеристики зразків КАМ.

Так, прикладений тиск (100 МПа) при гарячому пресуванні зразків 2 і 3 порівняно зі зразком 1, отриманого вільним спіканням, підвищує мікротвердість світлих, змішаних і темних фаз більше 2 разів. При цьому спостерігається підвищення міцності на стиск від 320 до 520 МПа, а на згин – 440 до 600 МПа. При подальшому зростанні тиску гарячої допресовки значення мікротвердості в світлих, змішаних і темних фазах та міцність на стиск для зразків 4 – 7 продовжують зростати, але не так інтенсивно, як у попередньому випадку. Підвищення показників механічних характеристик у зразках 2 – 7 порівняно зі зразком 1 свідчить про те, що взаємодія елементів при одержанні КАМ, відбувається по-різному і перед усім вона залежить як від способу, так і технологічних режимів.

Табл. 1. Механічні характеристики з розроблених КАМ

Зразок	Тиск p, МПа	НКН при навантаженні 4,91Н, ГПа			Міцність на стиск, $\sigma_c$ , МПа	Міцність на згин $\sigma_z$ , МПа
		Світлі фази	Змішані фази	Темні фази		
1	0	0,90	0,92	0,96	320	440
2	100	1,90	2,00	2,20	520	600
3	100	1,93	2,16	2,36	550	600
4	160	2,44	2,76	2,92	700	640
5	160	2,50	2,82	3,46	720	645
6	200	2,80	3,02	3,98	780	630
7	200	2,92	3,48	4,12	840	610

Таким чином, методами рентгенофазового та структурного аналізу встановлено, що перехідна зона алмаз-матриця для отриманих зразків значно відрізняється і залежить від способу та технологічних режимів спікання і суттєво впливає на механічні властивості КАМ. Її структура корінним чином відрізняється від структури матриці далеко від алмазу (чистого сплаву), оскільки формується в результаті взаємодії атомів вуглецю, що утворилися при частковій графітизації алмазів на етапі вільного спікання, з компонентами матриці. Значна доля цих атомів знаходиться на поверхні наноструктур, що є визначальним у формуванні їх властивостей, зокрема алмазоутримання і зносостійкості. Встановлено, що для зразків 1 – 5 перехідна зона алмаз-матриця сформована переважно з  $\gamma$ -Cu фази з виділеннями вуглецю у вигляді тонких пластинок сильно розупорядкованого графіту та ультрадисперсних фаз  $Ni_3Sn$  (див. рис. 1, 2 і 4). У цьому випадку евтектична рідина в системі Cu-Sn-Ni перешкоджає здифундувати атомам вуглецю, які утворилися при частковій графітизації алмазних зерен на етапі вільного спікання за температури 800°C протягом однієї години, в кристалічну решітку  $\alpha$ -Fe, що є причиною окрихчування та руйнування перехідної зони по механізму інтенсивного розтріскування і передчасного випадіння алмазів з матриці композита. Усе це істотно знижує як зносостійкість КАМ, так і інструментів на їх основі. Лише в умовах високого тиску (не нижче 200 МПа) та тривалості гарячої допресовки (не менше 3 хв) в перехідній зоні алмаз-матриця спостерігається утворення карбідних прошарків  $Fe_3C$  завтовшки ~ 20 – 50 нм (див. рис. 5, б і в). Механізм цих процесів обумовлений тим, що при достатніх значеннях тиску та тривалості гарячої допресовки атоми вільного вуглецю легко входять в кристалічну решітку  $\alpha$ -Fe. Цей процес супроводжується повним зневуглецюванням в перехідній зоні алмаз-матриця в результаті утворення нових фаз  $Fe_3C$  нанометрового масштабу, що суттєво підвищує показники алмазоутримання, зносостійкості та експлуатаційних властивостей КАМ.

Отримані результати є внеском у напрямок розробки фізичних основ енергозберігаючої технології одержання КАМ на основі багатокомпонентних металевих матриць для потреб добувної та каменеобробної промисловості. Розроблені відрізнні круги діаметром 320 мм з зразків КАМ типу (7) пройшли експлуатаційні випробування на ООО «Інстех» при різанні гранітних

плит Капустянського родовища на стаціонарному верстаті Breton FR 800, які перевищили в два рази зносостійкість відповідного інструменту з серійних КАМ (тип 2). Проведені випробування свідчать про ефективність розроблених КАМ та конкурентноспроможність інструментів на їх основі. У зв'язку із цим розробка методу контролювання процесами дифузійного формування перехідної зони алмаз-матриця, які б забезпечили добре відтворення та високу ступінь керування властивостями КАМ є достатньо актуальним та важливим завданням для технології їх одержання різного структурного класу та функціонального призначення.

### Бібліографічний список

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. Федорченко И. М., Францевич И. Н., Радомысльский И. Д. и др. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник. – К.: Наук. думка, 1985. – 624 с.
3. Бондаренко М. О., Мечник В. А., Супрун М. В., Панов О. В. Вплив концентрації алмазів на кінетику усадки системи Fe-Cu-Ni-Sn-CrB<sub>2</sub> при гарячому пресуванні // Наукові праці ДонНту, сер. Гірничо – геологічна. – 2010. – Вип. 11(161). – С. 69 – 74.

© Бондаренко М. О., Мечник В. А., 2011.

#### Аннотация

механические свойства композиционных алмазосодержащих материалов на основе порошков железа, меди, никеля и олова. Показано, что отличие структуры переходного слоя композитов обусловлено тем, что взаимодействие элементов на различных этапах процесса происходит по-разному. Определены  $p - t$  – условия, при которых происходит улучшение структуры с одновременным повышением механических свойств композита.

Ключевые слова: алмаз, матрица, композит, горячее прессование, свободное спекание, взаимодействие, структура, свойства.

#### Abstract

The effect of the pressure on the structure of the diamond-to-matrix transitional zone and the mechanical properties of the diamond containing composite materials based on iron, copper, nickel, and tin powders is studied. It was shown that the changes in the structure of the transitional layer of composites is determined by the fact that elements interact differently at various stages.  $P-t$  conditions for the structure improvement with the simultaneous rise of mechanical properties of composites are determined.

Keywords: diamond, matrix, composite, constrained sintering, free sintering, interaction, structure, properties.