

ВПЛИВ CrB_2 НА КІНЕТИКУ УСАДКИ У ПРОЦЕСІ ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ КОМПОЗИТІВ АЛМАЗ – Co – Cu – Sn ДЛЯ БУРОВИХ ІНСТРУМЕНТІВ

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

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
04074, м. Київ, вул. Автозаводська, 2, тел. (044) 467-56-25, E-mail: bond@ism.kiev.ua

Досліджено вплив технологічних режимів і дибориду хрому на кінетику усадки у процесі гарячого пресування алмазовмісних матеріалів на основі порошків кобальту, міді і олова. Виявлено основні фактори, які впливають на кінетику даного процесу, і показано, що активація в досліджуваних системах здійснюється механічним шляхом

Ключові слова: склад, система, усадка, швидкість усадки, тиск, температура, алмаз, прошарок, матриця

Исследовано влияние технологических режимов и диборида хрома на кинетику усадки при горячем прессовании композиционных алмазосодержащих материалов на основе порошков кобальта, меди и олова. Выявлены основные факторы, влияющие на кинетику данного процесса, и показано, что активация в исследуемых системах осуществляется механическим путём

Ключевые слова: состав, система, усадка, скорость усадки, давление, температура, алмаз, переходный слой, матрица

Agency of technological regimes and CrB_2 on liquid shrinkage kinetics is investigated at hot pressing of composition diamond-bearing materials on the basis of powders of cobalt, cuprum and stannous. It is revealed the major factors influencing kinetics of yielded process, and it is demonstrated, that activation in investigated systems is carried out mechanical by

Keywords: composition, system, liquid shrinkage, velocity of liquid shrinkage, pressure, temperature, diamond, transition layer, matrix

1. Вступ

Технологія отримання нових композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) для породоруйнівних інструментів залишається актуальною [1]. Вона передбачає створення матеріалів з прогнозованими властивостями та інструментів на їх основі з підвищеною зносостійкістю. В [2-4] розглянуто кінетичні особливості, структуру і механічні властивості КАМ на основі систем алмаз – 51% Fe – 32%Cu – 9% Ni – 8% Sn і алмаз – 50,6% Fe – 31,36%Cu – 8,2% Ni – 7,84% Sn – 2% CrB_2 (тут і далі % за масою), які використовують для виготовлення породоруйнівних інструментів. В них було показано, що структура та механічні властивості таких КАМ суттєво залежить від складу вихідних речовин і технологічних режимів гарячого пресування. Їх виготовляють методами гарячого пресування, гарячого ізостатичного пресування та вільного спікання [5]. З метою поліпшення структури та підвищення рівня механічних властивостей до їх складу вводять добавки дибориду хрому (CrB_2) [2, 3]. Не дивлячись на значну кількість публікацій, наведених в монографії [1], багато питань ще зараз залишаються дискусійними і потребують вивчення. Так, зокрема, на основі експериментальних і теоретичних досліджень [1] встановлено, що надлишок CrB_2 та недостатня температура спікання не дозволяють отримати КАМ з високими механічними характеристиками, і навпаки, висока температура та недостача CrB_2 погіршують ці

властивості внаслідок утворення вільного вуглецю в прошарку навколо частинок алмаза.

Слід відзначити, що породоруйнівні елементи для бурових доліт часто виготовляють на основі порошків кобальту, міді і олова [1]. Ці КАМ також залежать від методів та технологічних режимів спікання. Відомо, що введення CrB_2 до вихідної шихти сприяє гомогенізації фазового складу, що розширює межі керованого впливу на властивості КАМ. По-друге, збільшуючи тиск можна отримувати композити з низькими значеннями залишкової пористості. По-третє, змінюючи хімічний склад можна створювати зовсім нові матеріали з наперед заданими функціональними характеристиками. По-четверте, система має добру здатність до пресування, що дозволяє отримати КАМ різної форми, та використовувати їх для виготовлення інструментів складної форми.

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. Перспективним шляхом передбачення властивостей КАМ є методи кінетичного аналізу [6]. Вони дають змогу оцінити поведінку багатокомпонентної системи від початкового до кінцевого станів. Для цього необхідно детальне вивчення кінетики усадки в таких системах у широкому діапазоні зміни складу шихти та технологічних режимів спікання.

В даній роботі проведено дослідження впливу CrB_2 на усадку і швидкість відносної

усадки у процесі гарячого пресування системи алмаз – 80%Co – 12%Cu – 8% Sn (тут і далі % за масою) у широкому діапазоні тиску з метою їх застосування для створення ефективних бурових інструментів.

2. Матеріали і методи дослідження

Досліджували лінійну усадку l і швидкість відносної усадки da/dt у процесі гарячого пресування зразків КАМ, які були отримані на основі вихідних сумішей різного складу вільним спіканням в муфельній печі. Для виготовлення зразків використовували порошки алмазу каталітичного синтезу марки АС 160Т (ТУ 2-37-344-85) зернистістю 400/315, кобальту ПК -1у (ГОСТ 97-97), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73) і дибориду хрому (Донецький завод хімічних реактивів).

Вихідні порошки металів і дибориду хрому піддавали механічному обробленню 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. Отримані порошки в потрібній кількості змішували у спиртовому середовищі за схемою, наведеною у таблиці. Алмазовмісні суміші одержали в інший спосіб. В порошоків суміші I – III додавали алмазний порошок із розрахунку 1,54 каратів на 1 см³ шихти (що відповідає відносній концентрації $K=35$) та змішували з застосуванням гліцерину до потрібної якості без використання розмельних куль та активних речовин.

Таблиця 1 – Склад вихідних сумішей

№ шихти	Зразки	Склад, % (за масою)			
		Co	Cu	Sn	CrB ₂
I	1 – 3	80,00	12,00	8,00	–
II	4 – 6	78,40	11,76	7,84	2,00
III	7 – 9	76,80	11,52	7,68	4,00

Зміна кількості дибориду хрому в отриманих сумішах служила критерієм зміни усадки і її швидкості за гарячого пресування досліджуваних зразків. КАМ отримували в такий спосіб. Наважки масою 5,913 г (суміш I), 5,870 г (суміш II) і 5,830 г (суміш III) закладали в жаростійкої форми із засипним отвором діаметром 10 мм і здійснювали холодне пресування (кімнатна температура) при тиску 100 МПа. Одержані брикети піддавали вільному спіканню в муфельній печі SNOL 72/100 при температурі 800 °С протягом однієї години і наступному гарячому пресуванню на гідравлічному пресі ПГР 400 10Т з одночасним записуванням лінійної усадки l у змінних умовах тиску. Зразки 1,4,7 отримали при тиску 100 МПа, зразки 2,5,8 – 160 МПа, зразки 3,6,9 – 200 МПа.

Усадку l за гарячого пресування записували за допомогою електронного індикатора D1G/CO 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

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

$$v = (\sigma/E) 100\%, \text{ середня похибка варіаційного}$$

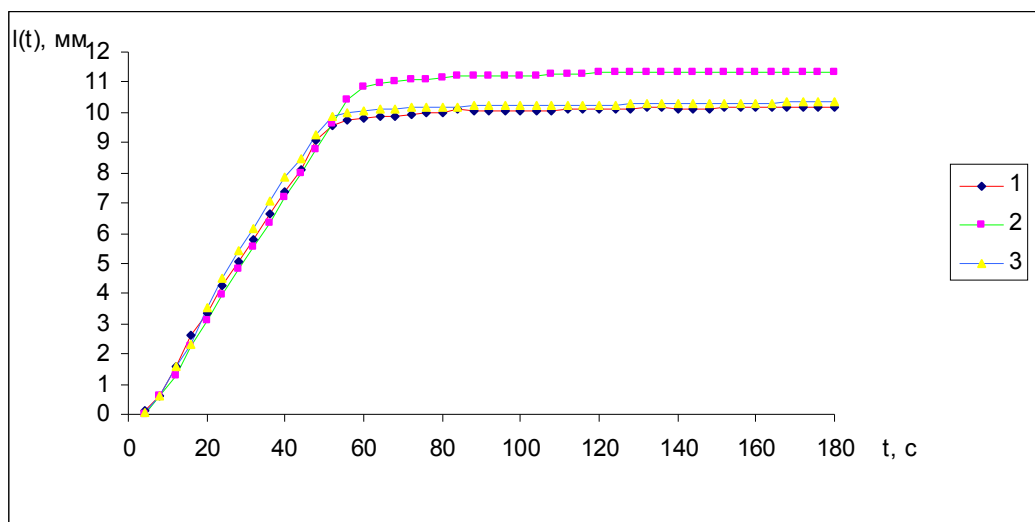
коефіцієнта $\sigma_v = v \sqrt{0,5v^2 / 100 \sqrt{m_i}}$, середня похибка середнього арифметичного відхилення

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

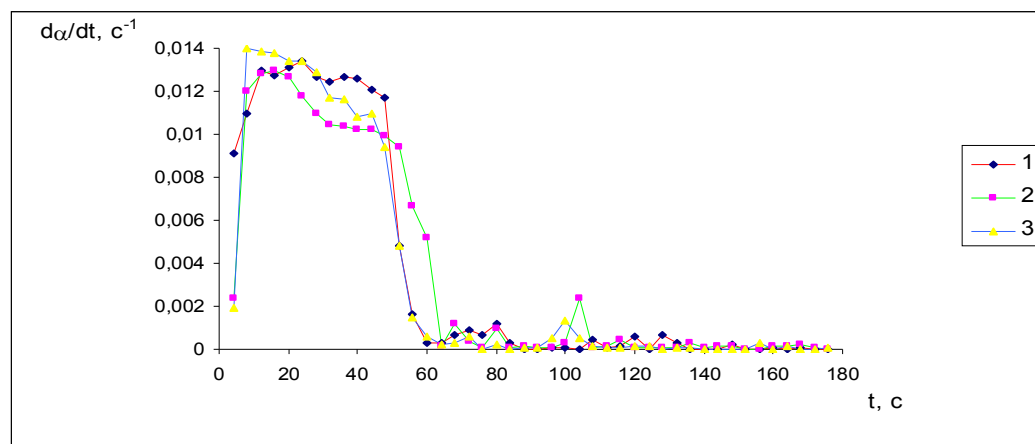
3. Результати дослідження та їх обговорення

Слід зазначити, що лінійні розміри висоти брикетів, отриманих холодним пресуванням при тиску 100 МПа, мали дещо менші значення від аналогічних параметрів цих самих брикетів після їх спікання в муфельній печі. Причиною цього є дифузія олова в міді та поліморфні перетворення в системах Co – Cu і Co – Sn. Так, зокрема, в системі Cu– Sn при температурі $\geq 500^\circ\text{C}$ внаслідок дифузії олова в міді утворюються β -, γ -, δ - і ε - фази, які супроводжуються розширенням [7, 8]. Внаслідок цих процесів при вільному спіканні досліджуваних зразків дифузійне розширення перевищує усадку при утворенні рідкої фази, що і було зафіксовано. В той час як при гарячому пресуванні цих самих зразків спостерігається інтенсивна усадка (рис. 1а – 3а).

Видно (рис. 1, а), що для зразка 1, отриманого при тиску 100 МПа, лінійна усадка на інтервалі процесу 0 – 55 с (початковий етап) рівномірно зростає від 0 до 9,47 мм. При збільшенні тривалості гарячого пресування від 55 до 180 с спостерігається незначне зростання усадки. Аналіз отриманої залежності в рамках теорії Кінжері [9] дає підстави зробити висновок, що механізм ущільнення цього зразка двостадійний. На першій стадії (стадія інтенсивної усадки) рідка фаза (евтектична рідина в системі Cu– Sn) під дією капілярних сил легко змочує тверді частинки кобальту та міді, що спричиняє перегрупування вихідних елементів і, як наслідок, інтенсивну усадку. На другій стадії в моменти часу 55 – 180 с, де усадка зростає несуттєво, діє механізм розчинення – осадження. При цьому евтектична рідина частково розчиняє кобальт і мідь, що призводить до додатко-



а



б

а, б: 1 – $p = 100$ МПа (зразок 1); 2 – $p = 160$ МПа (зразок 2); 3 – $p = 200$ МПа (зразок 3)

Рисунок 1 – Залежності лінійної усадки (а) і швидкості відносної усадки (б) від часу гарячого пресування зразків 1 – 3, отриманих на основі суміші І в різних умовах тиску p

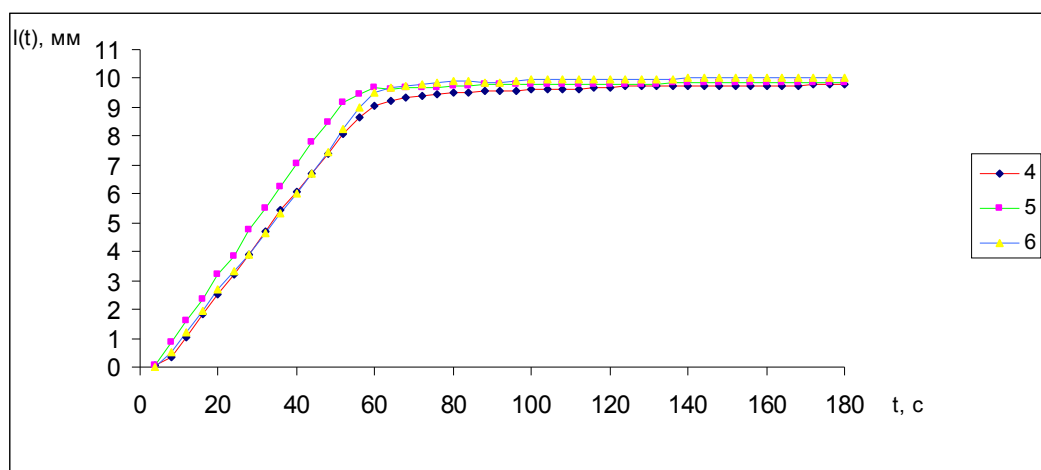
вої усадки. У зв'язку з цим зупинимося дещо детальніше на аналізі швидкості відносної усадки $d\alpha/dt$ за гарячого пресування.

Залежність швидкості усадки для зразка 1 має суто нелінійний характер (рис. 1, б). Її аналіз свідчить, що в моменти часу 0 – 30 с усадка проходить зі зростаючою швидкістю. Ця обставина пояснюється тим, що на цьому інтервалі процесу вихідні елементи суміші І внаслідок дії тиску сильно ущільнюються. Зі збільшенням тривалості гарячого пресування усадка відбувається зі згасаючою швидкістю. Водночас, на заключному етапі процесу в моменти часу 70, 80, 110, 120 і 150 спостерігаються слабкі піки швидкості усадки, що вказує на структурні зміни, а, можливо, і фазові перетворення. Це пов'язано із тим, що тут змінюються механізми масопереносу внаслідок взаємодії між елементами системи. Зауважимо, що ця взаємодія може мати як фізичну, так і суто хімічну природу і по-різному впливати не тільки на кінетику усадки, а й на структуру та фізико-механічні властивості композиту. Лише при досить тривалому часі швидкість усадки майже не змінюється, набуваючи мінімальних значень. Це означає, що в системі відбулося повне ущіль-

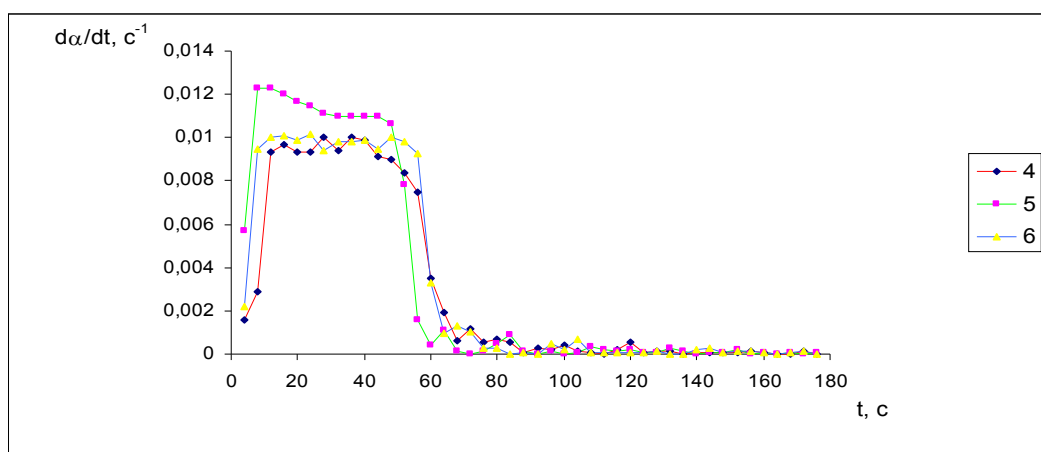
нення складових і вона на цьому інтервалі процесу перейшла із метастабільного в стабільний стан.

Таким чином, виявлена залежність швидкості усадки свідчить про те, що механізм масопереносу при гарячому пресуванні зразка 1 складний, а не двостадійний. Очевидно, зміна механізмів масопереносу є не лише наслідком взаємодії вихідних елементів даної системи, а й результатом тиску. Це вказує на особливості структурно-фазових перетворень, які мають місце і, відповідно, на можливі зміни в характері самої взаємодії. Проаналізуємо кінетику усадки за гарячого пресування системи в умовах підвищеного тиску.

Величини лінійної усадки на заключному етапі процесу для зразків 2 і 3 збільшуються відповідно до 10,36 і 11,35 мм в порівнянні з усадкою 10,16 мм для зразка 1 (рис. 1), отриманого при меншому тиску. Це свідчить про те, що підвищення тиску від 100 до 200 МПа призводить до зменшення залишкової пористості, а, можливо в зміні характеру міжмолекулярної взаємодії і, як наслідок, вдосконалення структури та підвищення рівня механічних властивостей цих КАМ.



а



б

а, б: 4 – $p = 100$ МПа (зразок 4); 5 – $p = 160$ МПа (зразок 5); 6 – $p = 200$ МПа (зразок 6)

Рисунок 2 – Залежності лінійної усадки (а) і швидкості відносної усадки (б) від часу гарячого пресування зразків 4 – 6, отриманих на основі суміші II в різних умовах тиску p

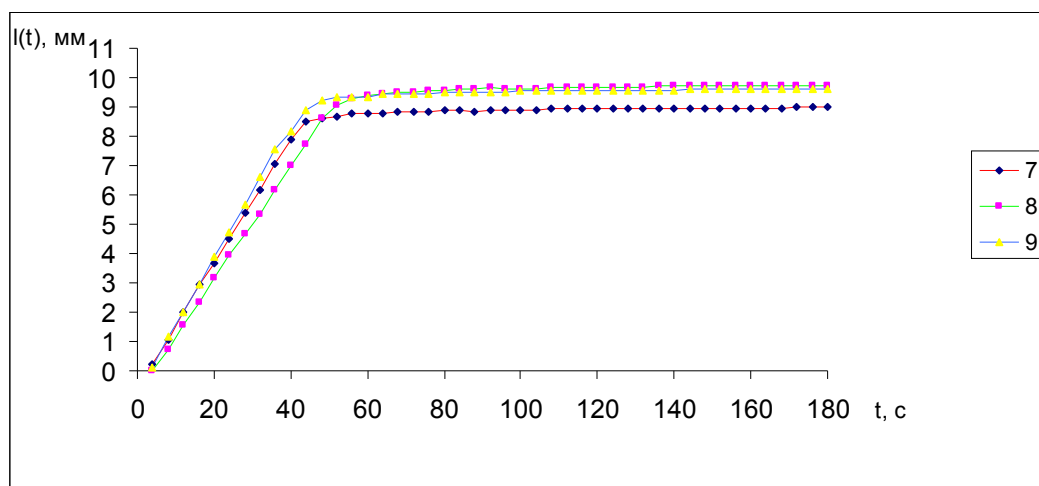
Що стосується залежностей швидкості усадки для зразків 2 і 3 (рис. 1, б, криві 2 і 3), то вони подібні характеру залежності швидкості усадки для зразка 1 (рис. 1, б, крива 1), але є і принципові відмінності. Так, зокрема, для зразків 2 і 3, які були отримані за тиску відповідно 160 і 200 МПа, швидкість усадки в початкові моменти часу має дещо менші значення порівняно з аналогічними параметрами для зразка 1, отриманого за тиску 100 МПа. В той час як на заключних етапах процесу для зразків 2 і 3 спостерігаються більші сплески швидкості усадки порівняно з сплесками для зразка 1. Ця обставина вказує на те, що в досліджуваній системі при більшому тиску структурні зміни відбуваються значніше. Присутність майже непомітних відхилень на кривих швидкості усадки свідчить про незначну взаємодію між елементами системи та її згасання.

Аналізуючи отримані результати за гарячого пресування зразків 1 – 3, можна зробити висновок, що зміна швидкості усадки відображує характер самої взаємодії між вихідними елементами системи, що свідчить про зміну механізмів масопереносу в різних інтервалах процесу та структурно-фазових перетворень, які, в свою чергу, залежать від технологічних

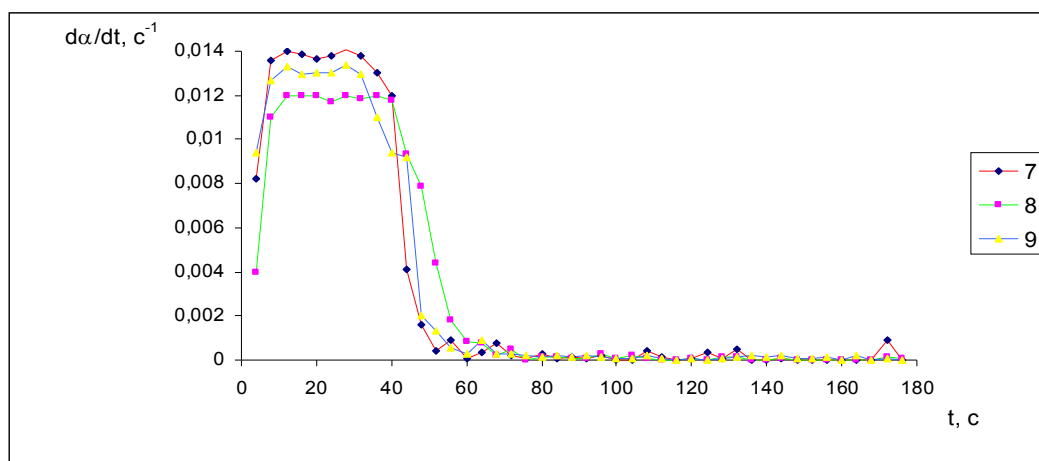
режимів отримання та складу вихідної суміші. Ці результати підтверджуються і тим, що КАМ, які отримано на основі суміші I за різними технологічними режимами, мають різну структуру та фізико-механічні властивості. Тому розглянемо кінетику усадки за гарячого пресування КАМ, отриманих на основі суміші I з добавками дибориду хрому.

Система алмаз – 78,40% Со – 11,76% Cu – 7,84% Sn – 2,00% CrB₂ (зразки 4 – 6).

Усадка для зразка 4 (рис. 2, а, крива 4) має дещо менші значення порівняно зі значеннями усадки для зразка 1 (рис. 1, а, крива 1), отриманих в однакових умовах при тиску 100 МПа. Зменшення усадки пов'язано із тим, що введення дибориду хрому до складу вихідної суміші I ускладнює процес гарячого пресування. Оскільки диборид хрому досить тугоплавка сполука з високими значеннями пружних модулів, які суттєво перевищують аналогічні параметри для порошоків кобальту та міді, то це і є причиною зміни усадки. Швидкість усадки в цьому випадку на початкових етапах процесу зменшується майже у 1,5 рази (відповідно рис. 2, б, 1, б – крива 4 і 1). Далі спостерігається плавне зменшення швидкості усадки і її незначне



а



б

а, б: 7 – $p = 100$ МПа (зразок 7); 8 – $p = 160$ МПа (зразок 8); 9 – $p = 200$ МПа (зразок 9)

Рисунок 3 – Залежності лінійної усадки (а) і швидкості відносної усадки (б) від часу гарячого пресування зразків 7–9, отриманих на основі суміші ІІІ в різних умовах тиску p

коливання на заключному етапі. Відхилення від лінійності в цьому випадку мають менші значення, ніж для зразка І, що вказує на можливе проковзування частинок порошків в даній системі та додаткове ущільнення.

При збільшенні тиску в системі спостерігається зміна як усадки, так і її швидкості (відповідно рис. 2, а і б – криві 5 і 6). Аналіз рис. 2, а свідчить, що усадка для зразків 5 і 6, отриманих при тиску 160 і 200 МПа, зростає порівняно із усадкою для зразка 4, отриманого при тиску 100 МПа, але вона менша ніж для зразків 1–3, отриманих на основі суміші І, яка не містить у складі вихідних речовин дибориду хрому. Швидкість усадки для зразків 5 і 6 майже не змінюється (рис. 2, б, криві 5 і 6) на усіх етапах процесу, але порівняно із зразком 4 на початкових етапах швидкість усадки має більші значення. З іншої сторони порівнюючи положення сплесків швидкості усадки та їх числові значення на заключних етапах гарячого пресування зразків 1–6 можна прийти до висновку, що введення дибориду хрому до складу вихідної суміші активує процес, що позитивно відображається на структурі та фізико-механічних властивостях КАМ. З погляду практичного засто-

сування таких КАМ розглянемо кінетику усадки в системі з іншим складом вихідних речовин.

Система алмаз – 76,80% Со – 11,52% Cu – 7,68% Sn – 4,00% CrB₂ (зразки 7–9).

Результати усадки і швидкості відносної усадки за гарячого пресування зразків, отриманих на основі цієї суміші, зображено на рис. 3. В цій системі за гарячого пресування усадка має менші значення, ніж для системи ІІ, що випливає із аналізу результатів, наведених відповідно на рис. 3, а і 2, а. Це пов'язано із тим, що в першому випадку вихідна суміш містить більшу кількість чи концентрацію дибориду хрому. Так, зокрема, усадка для зразка 7 складає 8,97 мм (рис. 3, а, крива 7), в той час як для зразка 4 вона становить 9,87 м (рис. 2, а, крива 1). Швидкість усадки на початкових інтервалах процесу в цьому випадку зростає від 0,009 до 0,013 с⁻¹ (рис. 2, б і 3, б, криві 4 і 7), що ще раз свідчить про те, що диборид хрому активує процес. На заключному етапі процесу швидкість усадки для цих зразків майже не змінюється.

При збільшенні тиску за гарячого пресування зразків 8 і 9 усадка зростає порівняно із

усадкою для зразка 7, отриманого при меншому тиску (рис. 3а, криві 8, 9 і 7). Швидкість усадки в цьому випадку змінюється слабкіше (рис. 3б, криві 8, 9 і 7). Однак положення максимумів та загальний характер залежності швидкості усадки на заключному етапі процесу помітно відрізняється для цих зразків. Положення піків при підвищенні тиску зсуваються в бік меншого часу. Ця обставина має однозначне пояснення, пов'язане зростанням коефіцієнтів дифузії як у фазах, так і на границях фаз, а також збільшенням густини матеріалу [8]. З отриманих даних випливає, що за горячого пресування КАМ на основі сумішей I – III активація процесу здійснюється механічним шляхом. Це є суттєвим для створення нових КАМ із наперед заданими функціональними характеристиками.

Висновки

1. Досліджено вплив добавки дибориду хрому та технологічних режимів на усадку і її швидкість за горячого пресування композиційних алмазовмісних матеріалів на основі порошків кобальту, міді і олова.
2. Показано, що зміна швидкості усадки відображає основні процеси, які відбуваються за горячого пресування.
3. Доведено, що змінюючи тиск і склад вихідних речовин можна цілеспрямовано керувати усадкою і механізмами масопереносу в досліджуваних системах за горячого пресування.
4. Результати досліджень вказують на їх перспективність як в прикладних, так і теоретичних областях.

Література

- 1 Бондаренко Н. А. Основы создания алмазодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А.; под ред. Н. В. Новикова. – К.: Институт сверхтвердых материалов им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
- 2 Порошковая металлургия. Мытериалы, технология, свойства, области применения: [справочник] / И. М. Федорченко, И. Н. Францевич, И. Д. Радомысельский и др. – К.: Наук. Думка, 1985. – 624 с.
- 3 Бондаренко М.О. Критерії для оцінки якості зв'язок для породоруйнівних елементів / М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун // Розвідка і розробка нафтових і газових свердловин. – 2009. – №
- 4 Бондаренко М.О. Вплив умов спікання на кінетику усадки і механічні властивості породоруйнівних вставок системи алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn / М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун. // Розвідка і розробка нафтових і газових свердловин. – 2009. – №
- 5 Бондаренко М.О. Вплив тиску на структуру і властивості породоруйнівних елементів системи алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂ / М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, М.В. Супрун // Розвідка і розробка нафтових і газових свердловин. – 2009. – №
- 6 Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. Кинетическое описание системы С_{алмаз} – (ВК6 – CrB₂ – W₂B₅) / Н. В. Новиков, Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский и др. //Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, №2. – с. 99-106.
- 7 Структура двойных сплавов в 2 т. / [М. Хансен, К. Андерко; под ред. И. Л. Рогельберга]. – М.: Цветная металлургия, 1962. – Т.2. – 622 с.
- 8 Савицкий А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. / Савицкий А. П. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.
- 9 Kingery W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase // J. Appl. Phys. – 1959. – 30. №3. – P. 301 – 307.

*Стаття поступила в редакційну колегію
12.10.09
Рекомендована до друку професором
Крилем Я.А.*