
Р а з д е л Ш

ПАЙКА. АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ. АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.762.862

**В. А. Евдокимов, В. П. Уманский, Н. А. Красовская,
Т. Б. Коноваленко***

ОСОБЕННОСТИ ПРОПИТКИ АЛМАЗНЫХ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ РАСПЛАВАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ

Разработана и применена методика, позволившая выявить причины отличия процессов пропитки сплавами, содержащими адгезионно-активный компонент, от классической пропитки. При этом рассмотрена зависимость глубины пропитки от наличия адгезионного компонента в сплаве, относительной активности пропитывающего сплава, размера и качества поверхности пропитываемых частиц. Проведенные исследования по пропитке адгезионно-активными сплавами содержащих алмаз композиций и анализ полученных результатов позволили разработать новую технологию изготовления алмазосодержащих композиционных материалов инструментального назначения.

Ключевые слова: пропитка, алмазосодержащие композиционные материалы, адгезионно-активные металлы, алмазный инструмент.

Введение

Пропитка — один из наиболее распространенных методов в производстве абразивного (алмазного) инструмента на металлической связке. Алмаз плохо смачивается расплавами большинства металлов, наиболее часто применяемыми в производстве инструментов на металлической связке.

* В. А. Евдокимов — научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев; В. П. Уманский — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, там же; Н. А. Красовская — научный сотрудник, там же; Т. Б. Коноваленко — ведущий инженер, там же.

© В. А. Евдокимов, В. П. Уманский, Н. А. Красовская, Т. Б. Коноваленко, 2014

Поэтому материал связки не образует прочной адгезионной связи с алмазными частицами. Инструментальный композит обычно содержит до 25% (об.) относительно крупных зерен алмаза. Большую часть объема занимают мелкозернистые, хорошо смачиваемые пропитывающим расплавом частицы связки. Таким образом, каждая крупная частица алмаза оказывается в плотном окружении мелких частиц связки. Именно эти мелкие частицы образуют развитую систему капилляров, которая в результате пропитки заполняется пропитывающим расплавом и становится матрицей инструмента. Алмазные частицы, плохо смачиваемые пропитывающим расплавом, закреплены в инструменте только за счет механического охвата матрицей. Поэтому работоспособность алмазного инструмента на металлических связках в десятки раз ниже ресурса алмазных зерен, содержащихся в инструменте [1, 2]. Так, по данным работы [3], при обработке мрамора штрипсовым инструментом около 30% алмазных зерен выпадают из матрицы, не претерпев значительного износа, а при обработке гранита (связка М50) число выпавших зерен составляло 26,5%.

При попытке получить композит с высокой (больше 25% (об.)) концентрацией алмаза самопроизвольной пропитки вообще не происходит. Поэтому прибегают к технологии, разработанной в ИПМ НАНУ, в которой используют алмазные порошки, предварительно металлизированные тонким слоем адгезионно-активного металла, хорошо смачиваемые металлическим расплавом [4], либо применяют адгезионно-активные сплавы, также повышающие прочность закрепления зерен алмаза в матрице инструмента. Однако применение таких технологий для получения композиционных инструментальных материалов пропиткой ограничено [5].

Постановка задачи

Высота поднятия жидкости в цилиндрической трубе или в зазоре между параллельными стенками (рис. 1) определяется известной формулой

$$H = \frac{2\sigma \cos\theta}{rg\rho},$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, Н/м; θ — краевой угол смачивания жидкостью стенок трубы, град; r — радиус трубы, м; g — ускорение свободного падения, м/с²; ρ — плотность жидкости, кг/м³.

Анализ этой формулы показал, что в условиях земного тяготения при постоянстве характеристик смачивающей жидкости, то есть при $\sigma \cdot \cos \theta = \text{const}$, высота поднятия столба жидкости в капилляре зависит только от размеров капилляра.

В пористой структуре плотно упакованных порошков алмазов (>25% (об.)) образуется сложная система капилляров и в этом случае, исследуя высоту поднятия жидкости в капиллярах, используем термин "глубина пропитки". Поэтому, обеспечив условие $\sigma \cdot \cos \theta > 0$, следует ожидать, что в тонких капиллярах, образованных мелкими частицами алмаза, глубина пропитки будет большей, чем в капиллярах, образованных более крупными частицами.

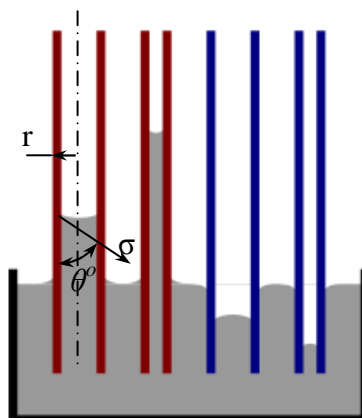


Рис. 1. Схема опыта, демонстрирующего поведение (высоту поднятия) жидкости в цилиндрических трубах (или в зазоре между параллельными стенками) в зависимости от радиуса трубы и краевого угла смачивания стенок трубы жидкостью

Fig. 1. The schema of the experience showing behavior (height of a raising) of liquids in cylindrical pipes (or in a backlash between parallel walls) depending on radius of a pipe and from a contact angle at wetting of pipe walls

При использовании адгезионно-активных сплавов на межфазной границе протекают химические реакции, приводящие к повышению работы адгезии между расплавом и материалом подложки. В работе [5] отмечается, что в таком случае "... в реакционно-способной системе возможно зарастание пор в результате образования новой фазы в межпоровом пространстве. Это может приводить к полному перекрытию пор и невозможности поступления новых порций металла в каркас — пропитка будет затруднена или прекратится полностью". Там же приведены два взаимоисключающих концепта. "Прочность связи на межфазной границе можно регулировать в широких пределах при получении керметов за счет введения в расплавленный металл адгезионно-активных "добавок" и "Правила выбора металлических матриц для керметов: в КМ на основе карбидов рекомендуется в качестве металлической фазы применять металлы, которые не образуют карбидов".

Цель настоящей работы — проверить упомянутые два момента известных закономерностей пропитки при получении алмазо-металлических композиционных материалов из порошков алмазов и адгезионно-активных расплавов в качестве пропитывающих сплавов, то есть имеется ли обратная зависимость глубины пропитки от размеров частиц, образующих капиллярную систему, и происходит ли зарастание пор в результате возникновения новой фазы в межпоровом пространстве; устранить противоречие двух приведенных утверждений.

Для этого необходимо проследить, как влияет зернистость и качество (марка) алмазных порошков, а также концентрация адгезионно-активного элемента в пропитывающем расплаве на глубину пропитки.

Методика эксперимента и объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали порошки алмазов марок АС4 зернистостью 20/14, 80/63, 100/80, 125/100 и АС15 зернистостью 160/125. Для приготовления пропитывающих сплавов брали порошки зернистостью ниже 63 мкм меди (М1), олова (ПО1), никеля (ПНЭ-1), кремния (Кр1), бора аморфного и титана (ПТЭС-1). Для пропитки выбрали три состава сплавов на основе меди (% (мас)).

1. Состав 72,7Cu—18,2Sn—9,1Ti [6]. Применение указанного состава в качестве связующего в композите обусловлено высокой адгезионной способностью расплава к алмазу и использованием его в качестве припоя и покрытия при изготовлении алмазного инструмента.

2. Опытный состав 72,0Cu—4,62Sn—20,33Ti—2,8Ni—0,15Si—0,1В как перспективный, показавший высокую смачивающую способность и хорошие физико-механические характеристики [3].

3. Состав 90,37Cu—5,80Sn—3,51Ni—0,19Si—0,13В, отличающийся от опытного тем, что в нем отсутствует титан. Адгезионно-активными компонентами выступают никель, бор, кремний.

Из смеси металлических порошков прессовали брикеты пропитывающего сплава. Пористость брикетов — ~10% (об.). Масса брикета 1,5 г при плавлении обеспечивала некоторый избыток пропитывающего сплава для заполнения пространства между зернами алмазов. Составы брикетов, зернистость и марки алмазных порошков приведены в таблице.

Марки, зернистость порошков алмазов и сплавы, использованные для пропитки алмазных порошков в соответствующих каналах

Marks, the alloys used for impregnation of diamond powders in corresponding channels and granularity of diamond powders

Канал графитовой формы	Марка пропитываемых алмазных порошков и наличие добавок адгезионно-активного компонента	Зернистость алмазных порошков	Пропитывающий сплав
1	АС4	20/14	Cu Sn Ni Si B Ti
2	АС4	80/63	Cu Sn Ti
3	АС4	80/63	Cu Sn Ni Si B Ti
4	АС4	100/80	Cu Sn Ni Si B Ti
5	АС4	125/100	Cu Sn Ni Si B Ti
6	АС4	160/125	Cu Sn Ni Si B Ti
7	АС4	125/100	Cu Sn Ni Si B
8	АС4 + Ti	125/100	Cu Sn Ni Si B
9	АС4 + Ti	125/100	Cu Sn Ni Si B Ti
10	АС15	160/125	Cu Sn Ni Si B Ti
11	АС15	160/125	Cu Sn Ti

Разработана методика пропитки, обеспечивающая проведение всех опытов в одинаковых условиях. Из графита ЭГ изготовлена цилиндрическая форма (рис. 2) с 14-ю расположенными по окружности вертикальными каналами диаметром 3 мм и глубиной 40 мм. Каждый канал в верхней части имел расширение (питатель) диаметром 8 мм и глубиной 2 мм. Каналы заполняли алмазными порошками различного качества и зернистости, при этом для достижения максимальной плотности применяли вибрацию и уплотнение порошков металлическим стержнем диаметром 2 мм (пористость ~50% (об.)). В питатель устанавливали брикеты диаметром 8 мм. Эксперименты проводили в вакууме $(3-5) \cdot 10^{-3}$ Па при 960 °С и выдержке при этой температуре 15 мин. После охлаждения форму шлифовали по боковой поверхности до вскрытия канала, содержащего алмазный порошок (рис. 3). Непропитанный сплавом алмаз легко высыпался, освобождая канал. Глубину пропитанной части канала измеряли штангенциркулем.

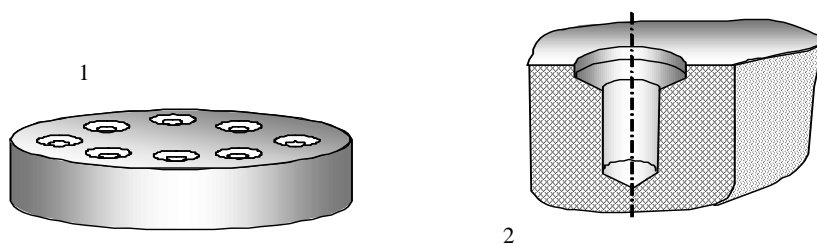


Рис. 2. Графитовая форма (1) для заполнения алмазным порошком и последующей пропитки и разрез канала для заполнения порошком алмаза и размещения прессовки смеси металлических порошков пропитываемого сплава (2)

Fig. 2. The graphite form (1) for filling with a diamond powder and the subsequent impregnation and the section of the channel for filling with a diamond powder and accommodation of pressing of metal powders of an impregnate alloy (2)

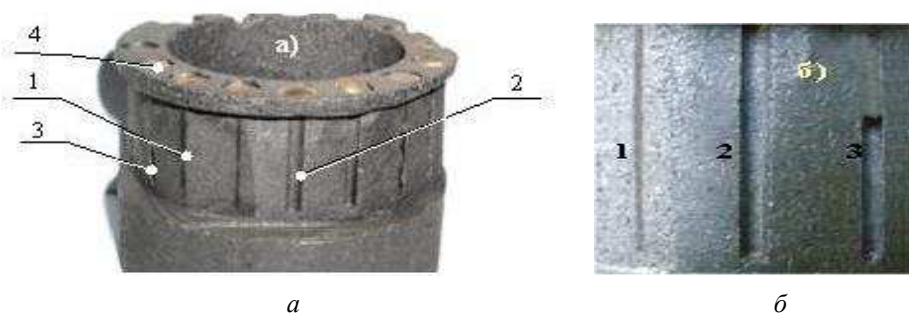


Рис. 3. Фото графитовой формы после пропитки и вскрытия заполненных алмазом каналов (а) и вид каналов после вскрытия (б): 1 — канал, пропитанный сплавом на всю глубину; 2 — канал, непропитанный сплавом; 3 — канал, частично пропитанный сплавом; 4 — пропитывающий сплав в питателе канала

Fig. 3. The photo of the graphite form after impregnation and opening of the filled channels with diamond (а) and a show of channels after opening (б): 1 — the channel impregnated with an alloy on all depth; 2 — the channel, which has been not impregnated with an alloy; 3 — the channel in part impregnated with an alloy; 4 — an impregnating alloy in a feeder of the channel

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты экспериментов по пропитке алмазных порошков представлены на рис. 4 в виде столбчатой диаграммы пропитываемости алмазных порошков сплавами на основе меди. При анализе полученных результатов установлено следующее.

1. Сплав Cu—Sn—Ni—Si—В не пропитал порошки алмазов в канале 6 графитовой формы.

2. Адгезионно-активные сплавы Cu—Sn—Ti и Cu—Sn—Ni—Si—В—Ti пропитали алмазные порошки в каналах 1—5 и 9, 10 графитовой формы. При этом сплав Cu—Sn—Ni—Si—В—Ti проникал на большую глубину, чем сплав Cu—Sn—Ti. Это очевидно при сравнении результатов пропитки порошков алмазов AC4 зернистостью 80/63 (7,9 и 1 мм соответственно), а также алмазов AC15 зернистостью 160/125 (40 и 8 мм соответственно).

3. Глубина пропитки адгезионно-активными сплавами коррелирует с размерами зерен алмазов. Так, глубина пропитки сплавом Cu—Sn—Ti алмазных порошков AC4 зернистостью 80/63 и AC15 зернистостью 160/125 составила 1 и 8 мм соответственно. А при пропитке сплавом Cu—Sn—Ni—Si—В—Ti алмазных порошков AC4 зернистостью 20/14, 80/63, 100/80, 125/100 и 160/125 — соответственно 5,0; 7,9; 9,0; 10,0 и 12,0 мм.

4. Глубина пропитки адгезионно-активными сплавами возрастает с улучшением качества алмазов. Алмазы марки AC15 зернистостью 160/125 пропитывались на глубину 40 мм, а алмазы марки AC4 зернистостью 160/125 — всего лишь на 12 мм.

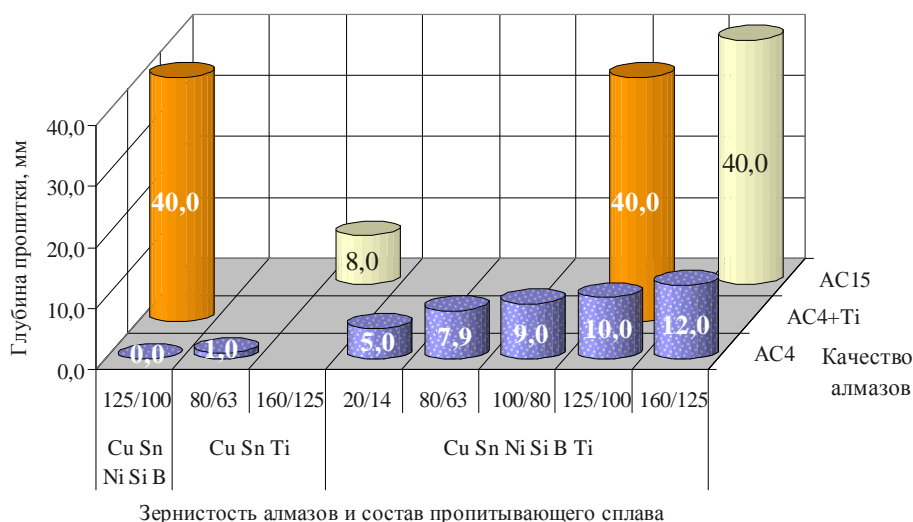


Рис. 4. Диаграмма пропитываемости алмазных порошков сплавами на основе меди

Fig. 4. The impregnability diagram of diamond powders by copper alloys

5. Добавление (при заполнении каналов) порошков адгезионно-активного элемента (в нашем случае порошка титана) к алмазным зернам позволяет многократно увеличить глубину пропитки. Так, введение порошка титана к алмазам АС4 зернистостью 125/100 увеличило глубину пропитки сплавом Cu—Sn—Ni—Si—B—Ti с 10 (канал 5) до 40 мм (канал 9). Более того, такой прием позволил полностью пропитать содержимое канала 8 (глубина 40 мм) сплавом Cu—Sn—Ni—Si—B, который совершенно не пропитал аналогичные порошки алмаза АС4 в канале 7.

Рассмотрим наиболее характерные случаи экспериментальных данных.

1. Сплав Cu—Sn—Ni—Si—B не пропитал порошки алмазов в канале 7 графитовой формы, поскольку невысокая температура и малая концентрация активных элементов в сплаве недостаточны для смачивания алмаза.

2. Сплав Cu—Sn—Ni—Si—B—Ti, содержащий 20,33% (мас.) титана, имеет большую активность, чем сплав Cu—Sn—Ti с 9,1% (мас.) титана. То есть методика пропитки может быть применена для сравнительной оценки активности сплавов, особенно в тех случаях, когда краевые углы смачивания близки к нулю ($\theta \rightarrow 0$).

3. Пропитка адгезионно-активными сплавами кардинально отличается от классической пропитки, при которой в тонких капиллярах жидкость проникает на большую глубину, нежели в капиллярах с большим сечением. При углах смачивания меньше 10° адгезионное натяжение ($\sigma \cdot \cos \theta$) значительно больше 0 и глубина пропитки пропорциональна размеру частиц (то есть r капилляров), что противоречит теории пропитки. Этот факт требует особого изучения. Некоторые исследователи объясняют его тем, что во время пропитки происходит рост толщины карбидной фазы, которая, в свою очередь, перекрывает капилляры, то есть чем тоньше капилляр, тем быстрее он зарастает карбидной фазой и тем раньше прекращается процесс пропитки. Чтобы проверить, так ли это, необходимо оценить минимальный размер капилляров между зернами алмазов и толщину карбидного слоя, образующегося на поверхности алмазных зерен при пропитке адгезионно-активными сплавами.

Металлический расплав, содержащий адгезионно-активный карбидообразующий элемент (в нашем случае титан), при взаимодействии с поверхностью алмаза на межфазной границе образует новую фазу — TiC. Характерной особенностью этого процесса является преимущественный рост карбидной фазы в сторону металлического расплава. Увеличение общего объема твердой фазы происходит за счет жидкой фазы, поскольку титан взаимодействует с углеродом алмаза и переходит из расплава в связанное состояние, образуя TiC.

Рост карбидного слоя на поверхности алмаза обусловлен протеканием диффузионных процессов на межфазной границе алмаз—расплав. Толщина карбидного слоя довольно быстро стабилизируется. По данным работы [6], толщина карбидного слоя на алмазных зернах размерами 400/315 и 40/28 мкм составляет соответственно 0,5—1,0 и 0,1—0,15 мкм. Время, необходимое для образования такого слоя карбида на поверхности

алмаза, не превышает 10 мин. Увеличение времени контакта расплава с поверхностью алмаза не приводит к сколько-нибудь значительному росту карбидного слоя.

Минимальный размер капилляров между плотноупакованными зёрнами алмазов величиной, например, 400/315 мкм составляет ~120 мкм, а между плотноупакованными зёрнами алмазов величиной 40/28 — ~13 мкм. То есть при толщинах карбидного слоя 0,1—0,15 мкм, образующегося на упомянутых зёрнах алмазов, минимальный размер капилляров уменьшается лишь на 2—3 мкм и становится 118 и 12,7 мкм соответственно. Следовательно, нельзя утверждать, что капилляр зарастает и перекрывается в такой мере, чтобы препятствовать поступлению новых порций пропитывающего расплава. Таким образом, этот фактор не может служить причиной ограничения глубины пропитки.

Скорее всего, при пропитке адгезионно-активными сплавами, как и в опытах по смачиванию методом покоящейся капли, смачивание поверхности алмаза металлическим расплавом происходит в результате химического взаимодействия активного элемента расплава (титана) с углеродом алмаза. Поэтому, чем большую удельную поверхность имеют порошки, тем большую массу активного элемента они химически связывают. Это приводит к понижению концентрации активного элемента в расплаве в зоне пропитки. Снижение концентрации титана в сплаве ухудшает его смачивающую способность по отношению к алмазу [7]. При этом величина $\sigma \cdot \cos \theta$ стремится к нулю и дальнейшая пропитка прекращается.

4. Глубина пропитки качественных алмазов больше, чем некачественных. Поверхность алмазов АС15 более совершенна, чем поверхность алмазов АС4, то есть их удельная поверхность меньше.

5. Остановка фронта пропитки алмазов АС4 зернистостью 125/100 сплавом Cu—Sn—Ni—Si—B—Ti имеет место на глубине 10 мм. Это объясняется не тем, что капилляры в канале 5 перекрыты карбидом титана, а тем, что фронт пропитки, потратив Ti в процессе смачивания, на этой глубине уже потерял свою смачивающую способность. Ведь в канале 8 те же порошки алмазов АС4 зернистостью 125/100 с равномерно распределённым порошком Ti пропитались полностью сплавом, изначально не имеющим в своём составе титан. Смачивание в этом случае происходило в результате растворения титана в расплаве сплава Cu—Sn—Ni—Si—B, при этом состав сплава изменялся и он становился адгезионно-активным. Титан из расплава расходовался на смачивание алмазов. Расплав перемещается вперед, встречая очередную порцию титана, обогащался им и расходовал его на дальнейшее продвижение.

Проведённые исследования по пропитке адгезионно-активными сплавами алмазосодержащих композиций и анализ полученных результатов позволили разработать новую технологию изготовления алмазосодержащих композиционных материалов инструментального назначения. В этой технологии применена методика пропитки адгезионно-активными сплавами алмазосодержащих композиций с учётом природы пропитываемого материала, его зернистости и развитости поверхности зёрна, а также необходимого количества адгезионной добавки в алмазонасном слое. Это обеспечило пропитку всего объема



Рис. 5. Алмазный инструмент со сферической головкой для обработки специальных керамических изделий

Fig. 5. The diamond tool with the spherical head for processing of special ceramic products

алмазосодержащего композита, высокую прочность алмазоудержания и стабильность физико-механических свойств матрицы. Технология позволяет получать изделия с достаточно сложной для производства другими способами конфигурацией и толщиной алмазоносного слоя. Пример подобного изделия показан на рис. 5.

Выводы

В результате проведенных экспериментов по пропитке алмазных порошков инертными и адгезионно-активными сплавами на основе меди установлено следующее.

Глубина пропитки зависит от активности пропитывающего расплава, зернистости и марки (качества) алмазных порошков.

Глубина пропитки алмазных порошков адгезионно-активными сплавами возрастает с увеличением размера зерен (\varnothing капилляров), что противоречит теории капиллярной пропитки, и она ограничена. Это также противоречит теории капиллярной пропитки, поскольку краевой угол смачивания θ невелик ($\rightarrow 0^\circ$), то есть $\sigma \cdot \cos \theta \gg 0$ и глубина пропитки, согласно теории, определяется только количеством жидкой фазы.

Хорошее смачивание алмаза расплавом, содержащим адгезионно-активный элемент, является необходимым, но недостаточным условием для протекания процесса самопроизвольной пропитки.

Анализ результатов экспериментов и ранее проведенных работ по исследованию адгезии и контактного взаимодействия сплавов Cu—Sn—Ti с алмазом позволяет утверждать:

образование новой фазы в межзеренном (капиллярном) пространстве не может приводить к полному перекрытию капилляров и препятствовать поступлению новых порций металла в каркас;

развитость капиллярной системы в канале, заполненном порошком алмаза, затрудняет процесс восполнения активности фронта расплава.

То есть чем большую удельную поверхность имеют порошки, тем большую массу активного элемента они химически связывают, что приводит к снижению активности расплава в зоне пропитки и полной остановке процессы пропитки. Иными словами, капиллярные характеристики адгезионно-активного сплава изменяются от $\sigma \cdot \cos \theta \gg 0$ в начале пропитки до $\sigma \cdot \cos \theta \rightarrow 0$ в конце пропитки;

для сохранения постоянства капиллярных характеристик пропитывающего расплава ($\sigma \cdot \cos \theta = \text{const}$) необходимо поддерживать стабильную смачиваемость. Это достигается постоянной концентрацией адгезионно-активного элемента (в наших опытах титана) в расплаве в зоне пропитки за счет растворения все новых порции адгезионно-активного элемента по мере его расходования.

РЕЗЮМЕ. Застосовано методику, яка дозволила виявити причини відмінності процесів просочення сплавами, що містять адгезійно-активний компонент, від класичного просочення. При цьому розглянуто залежність глибини просочення від наявності адгезійного компонента в сплаві, відносної активності сплаву, що просочує; розміру частинок, що просочуються, і якості їхньої поверхні. Проведені дослідження з просочення адгезійно-активними сплавами композицій, що містять алмази, і аналіз отриманих результатів дозволили розробити нову технологію виготовлення композиційних матеріалів інструментального призначення, що містять алмази.

Ключові слова: просочення, алмазні композиційні матеріали, адгезійно-активні метали, алмазний інструмент.

1. Лоладзе Г. Н. Износ алмазов и алмазных кругов / Г. Н. Лоладзе, Г. В. Бокучава. — М. : Машиностроение, 1969. — 119 с.
2. Shlessing X. X. Supplement Diamond Research, 1969. — 16 p.
3. Найдич Ю. В. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов / [Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, И. А. Лавриненко и др.] — К. : Наук. думка, 1977. — 188 с.
4. Найдич Ю. В. Пропитка металлизированных алмазных порошков металлическим расплавом / Ю. В. Найдич, Г. П. Волк, И. А. Лавриненко // Порошковая металлургия. — 1981. — № 9. — С. 22—25.
5. Тучинский Л. Й. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. — М. : Металлургия, 1986. — 208 с.
6. Юлюгин С. В. Влияние капиллярных свойств систем алмаз—металлический расплав и TiC—металлический расплав на процессы жидкофазного спекания композитов / [С. В. Юлюгин, Г. А. Колесниченко, В. А. Евдокимов и др.] // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1999. — Вып. 34. — С. 75—83.
7. Кизиков Э. Д. Исследование адгезии и контактного взаимодействия медно-олово-титановых сплавов с алмазом / Э. Д. Кизиков,

Поступила 21.07.2014

Evdokimov V. A., Umansky V. P., Krasovskaya N. A., Konovalenko T. B.

Features of impregnation of dispersion composition for diamond tool purpose by alloys with adhesion-active ingredient

Technique, which allows to determine the reasons for the difference of impregnation by alloys, which contain a adhesive-active component, of the classical impregnation was developed and applied. Impregnation depth dependence on presence of the adhesive component in the infiltrant alloy, relative activity, size and surface quality of the impregnated particles was considered. Research on impregnation of a diamond containing compositions by adhesive-active alloys and analysis of the results allowed us to develop a new manufacturing technology of diamond composites for instrumental purpose.

Keywords: *impregnation, diamond-containing composite materials, adhesion-active metals, diamond tool.*