

УДК 621.921.34–419:539.89

А. А. Шульженко, чл.-корр. НАН Украины, **М. Г. Лошак**, **Л. Н. Девин**, доктора техн. наук; **В. Г. Гаргин**, **Л. И. Александрова**, кандидаты техн. наук;
Н. И. Заика, **Н. А. Русинова**, инженеры

*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н.Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина*

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (АКМ), ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛМАЗОВ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ

Mechanical characteristics of diamond composite materials based on ACM 1/0 diamond powder with addition of 5 % Co and 5 % CoO and ACM 28/20 diamond powder impregnated by silicon were measured. It has been shown that the values of hardness, fracture toughness and hot hardness are different for these composite materials.

Введение

Среди инструментальных материалов возрастающее внимание уделяется алмазным поликристаллическим композиционным материалам.

Их применяют в лезвийных инструментах для механической обработки цветных металлов и сплавов на их основе, а также других труднообрабатываемых материалов. Использование алмазных композиционных материалов (АКМ) в условиях гибкого автоматизированного производства при точении различных деталей обеспечивает стабильность технологии. Кроме того, в настоящее время АКМ широко применяют в буровых инструментах для армирования коронок и долот [1, 2]. Они эффективно используются в качестве выглаживающего инструмента [3].

АКМ получают (спекают) в специальных аппаратах высокого давления в условиях, соответствующих области стабильности алмаза. По основным физико-механическим свойствам они могут приближаться к монокристаллам алмаза, однако отличаются изотропией свойств, что обеспечивает высокую износостойкость, особенно при их использовании для изготовления волок для волочения проволоки. Например, при волочении проволоки из алюминия, меди, вольфрама, молибдена и других материалов износостойкость волокна, изготовленной из поликристаллического алмаза, превышает износостойкость волокна из природного алмаза в 3–10 раз [4].

В зависимости от вида обработки (бурения, резания, выглаживания, волочения) требуются алмазные поликристаллические материалы со специфическими физико-механическими свойствами такими, как прочность, твердость, термостабильность и др.

При спекании порошков алмаза обычно используют следующую последовательность приемов управления структурой и свойствами поликристаллов:

- выбор размера частиц от шлифпорошков (размером 200–50 мкм), микропорошков (размером 60–1 мкм) и до нанопорошков (размером меньше 0,1 мкм);
- введение добавок, активирующих процесс спекания (для алмазных порошков – кобальт, кремний и др.);
- учет состояния поверхности зерен, включая термохимическую обработку и обработку зерен поверхностно-активными веществами и металлами;
- выбор схемы расположения исходных компонентов в реакционном объеме;
- проведение спекания порошков алмаза на твердосплавной подложке в твердосплавной обойме или без нее;

- введение дополнительных центров кристаллизации, например, наноалмазов, при пропитке алмазных порошков кремнием;
- управление параметрами спекания, благодаря которому можно получать поликристаллы с различным содержанием включений (Co, Si и др.) с интенсивным срастанием зерен, контролируемым различным характером излома – транскристаллитным и интеркристаллитным и повышенной износостойкостью [5].

В настоящее время на основе комбинации этих методов получают алмазные композиционные термостойкие материалы (АКТМ), которые изготавливают из порошков зернистостью 40/28 и 28/20 путем пропитки кремнием при условиях высоких p , T . Полученные этим способом поликристаллы обладают высокой термостабильностью (≈ 1470 К). Структура таких композитов представляет собой каркас из алмазных частиц (80–85 % от общего объема), между которыми находятся карбид кремния, образовавшийся в процессе спекания композита, и небольшое количество несвязанного кристаллического кремния. К основным недостаткам технологии изготовления этих материалов относятся невысокий процент выхода годных образцов после спекания и повышенная хрупкость. Она обусловлена неоднородностью структуры карбида кремния (связки) и присутствием небольшого количества свободного кремния. Известно, что кремний при затвердевании увеличивает свой объем примерно на 10 %, что вызывает в материале значительные напряжения и, как следствие, уменьшение процента годных образцов и снижение их прочности. В результате проведенных в ИСМ НАН Украины исследований установлено, что увеличения прочности материала можно достичь путем введения в пропитывающий слой, содержащий графит и порошок кремния, нанопорошка алмаза или карбида кремния [6].

Для изготовления волок для волочения проволоки из цветных металлов необходимо применять поликристаллы, состоящие из более мелких зерен алмаза таких, как, например, АСМ 1/0. Однако описанный выше способ получения такого поликристаллического материала для этой цели непригоден, так как мелкие порошки невозможно при условиях высоких p , T пропитать Si или Co.

С уменьшением зернистости спекаемого алмазного порошка и увеличением его удельной поверхности при усадке алмазной прессовки под действием высокого давления возрастают силы трения между частицами. При этом уменьшается эффективный диаметр капилляров для пропитки, что замедляет движение жидкости в алмазный порошок или приводит к полной закупорке каналов. Об этом свидетельствуют уменьшение прочности и увеличение износа при шлифовании композитов алмаз–SiC на основе алмазных порошков различной зернистости [7] (рис. 1, а, б).

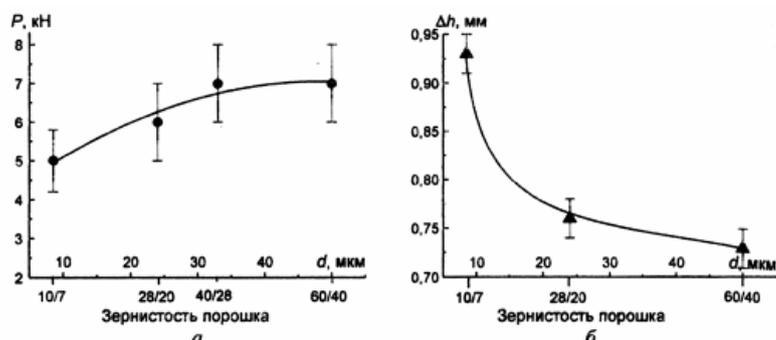


Рис. 1. Прочность (а) и износ при шлифовании (б) композитов алмаз–SiC на основе алмазных порошков различной зернистости.

Для получения поликристаллического материала на основе алмазных порошков мелких фракций в настоящей работе использовали для спекания смесь алмазных порошков совместно с активирующей добавкой – кобальтом и оксидом кобальта.

Цель работы состояла в определении влияния размера исходных алмазных зерен на механические свойства поликристаллических композиционных материалов.

Методика эксперимента

В процессе проведения эксперимента проводили сравнение АКТМ, изготовленного на основе порошка АСМ 28/20 (образец 1), и алмазного композита с элементами наноструктуры, основу которого составлял алмазный порошок АСМ 1/0 (образец 2). Гранулометрический анализ исходных порошков (рис. 2), выполненный на гранулометре SEJSHJN LMS-30 (Япония), показал, что размеры исходных порошков алмаза отличаются в образцах более чем в 15 раз.

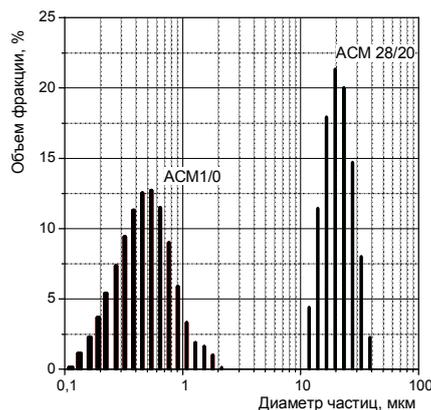


Рис. 2. Гранулометрический анализ исходных порошков алмаза.

Для повышения термостабильности материала для некоторой части порошков алмаза АСМ 28/20 проводили термохимическую активацию. Согласно [8] термохимическая активация исходных порошков увеличивает их удельную поверхность в 1,4–1,8 раза, шероховатость в 1,6–1,8 раза, уменьшает содержание примесей металлов–растворителей углерода на 18–35 %. Это позволяет предположить, что композит на основе термоактивированного порошка будет иметь более высокие механические характеристики.

Для создания высоких давлений и температур использовали аппарат высокого давления типа тороид, рассчитанный на усилие прессы до 20 МН, с углублением в центральной части матрицы диаметром 30 мм.

Обойму из графита, в отверстиях которой находился алмазный порошок АСМ 28/20, покрывали пластиной, содержащей смесь порошка кремния, графита и наноалмазов. Обойму помещали в контейнер, а затем – центральную часть матрицы (образец 1). Таким же образом снаряжали обойму предварительно смешанными порошками алмаза 1/0 (90%), окиси кобальта CoO (5 %) и кобальта – 5 % (образец 2).

Спекание образцов 1, 1а и 2 осуществляли при давлении 8 ГПа и температуре 1300 °С (образцы 1 и 1а) и 1500 °С (образец 2) соответственно. Подробно методика спекания образцов изложена в [9].

Для изготовления образцов, на которых определялись механические характеристики, спеки подвергали алмазной обработке свободным абразивом по плоскости и диаметру для придания им заданных геометрических форм и размеров. Обработку проводили свободным алмазным порошком, зернистости от 100/80 до 5/3. Подготовка образцов для определения твердости и трещиностойкости требовала дополнительной обработки – полирования на чугунных притирах свободным абразивом (алмазами) по следующей схеме:

порошком 28/20 – 15 мин, затем 14/10 – 10 мин, полирования алмазным кругом зернистостью 5/3 на металлической связке – 5–10 мин, а затем таким же кругом зернистостью 3/2 – 1 мин.

Фазовый состав образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Дрон-3. Исследование микроструктуры поверхностей образцов и характера распределения фаз на поверхности осуществляли с использованием фольг и угольных реплик при помощи просвечивающего электронного микроскопа ПЕМ-У. Микротвердость определяли при нагрузке 5 Н квадратной алмазной пирамидой. Твердость по Виккерсу определяли при нагрузке 50 Н (HV5). В обоих случаях использовали эталоны для контроля состояния алмазной пирамиды: после 2–3 нагружений на образцах определяли твердость эталона и в случае необходимости пирамиду подвергали переогранке, после чего вновь определяли твердость эталона.

Следует отметить специфику измерения твердости на образцах, содержащих относительно крупные кристаллы алмаза (АСМ 28/20) и мелкие кристаллы (АСМ 1/0). В первом случае микрообъем, попадающий под действие индентора при его вдавливании, включает преимущественно связку, во втором – в микрообъеме равномерно размещены микропорошок алмаза и связка. Поэтому во втором случае имеется вероятность увеличения твердости материала за счет большего объема алмазной фазы, попадающей под действие индентора.

Твердость при высоких температурах определяли на установке для измерения микротвердости алмазов и других сверхтвердых материалов, разработанной в Институте сверхтвердых материалов НАН Украины [10]. Установка позволяет измерять микротвердость в диапазоне температур 20–1000 °С в вакууме $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па при нагрузках 0,1–10 Н. Испытания композитов выполнены при нагрузке 5 Н с выдержкой 30 с.

Прочность на растяжение при динамическом нагружении определяли согласно методике выполнения измерений при определении прочности при растяжении образцов из ПСТМ, предусматривающей испытания на вертикальном копре с падающим грузом. Скорость нагружения – 2 м/с.

Трещиностойкость определяли по методу Палмквиста путем измерения длины трещин у отпечатка при вдавливании индентора Виккерса в образец. Нагрузка на индентор составляла 50 Н.

Результаты исследований

Анализ на растровом электронном микроскопе микроструктуры образца 1 по шлифам показал (рис. 3), что фактически между всеми частицами алмаза различных размеров имеются прослойки связующей фазы; при этом контакты алмаз–алмаз сохраняются между крупными частицами.

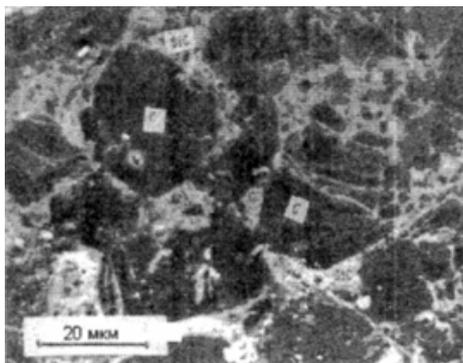


Рис. 3. Типичная микроструктура композита (алмаз–SiC), полученная на растровом электронном микроскопе.

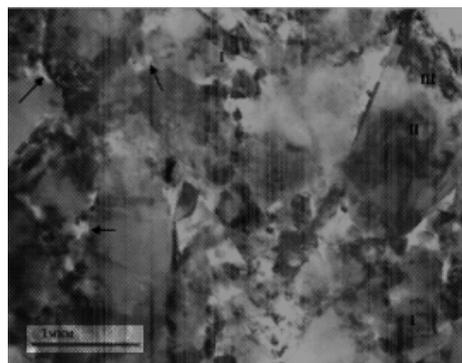


Рис. 4. Типичное электронно-микроскопическое изображение зеренной микроструктуры образца (ПЭМ изображение, фольга).

Особенностью распределения фазы SiC является то, что в значительной части зерен она содержится также в виде прожилок, пересекающих зерна алмаза от одной границы до другой

или оканчивающихся в объеме зерна. Имеются алмазные зерна, насквозь пронизанные протяженными включениями связи.

Материал образца 2 имеет однородную бимодальную зеренную структуру (рис. 4): зерна размерами не более одного микрона окружены прослойками нанодисперсных зерен. Зерна обоих масштабов в образце имеют как исходную полиэдрическую огранку, так и хорошо выраженную округлую форму. Появление элементов округлости в огранке зерен после спекания и прерывистых перемычек между зернами (рис. 5) свидетельствует о развитии при спекании процессов перекристаллизации алмаза через жидкий кобальт в местах локализации последнего. Исходя из того, что указанные особенности выявляются не во всем объеме образца, распределение кобальта было неоднородным. Контактное взаимодействие ограненных зерен происходит как между собой по плоским поверхностям огранки, так и через прослойки мелких зерен.

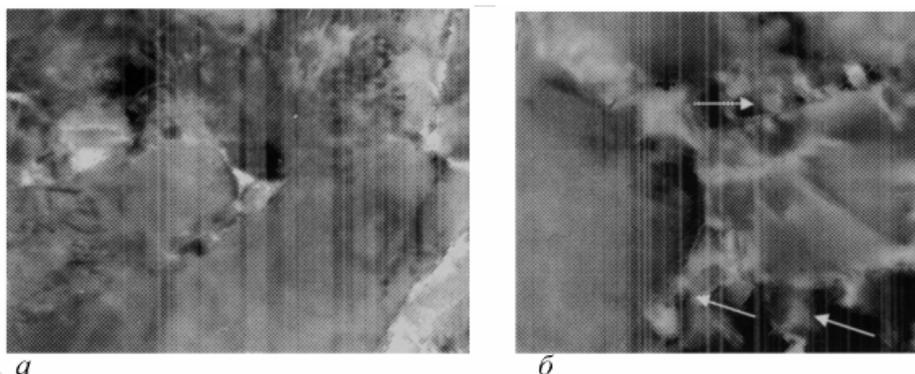


Рис. 5. Изображение участков микроструктуры образца с образовавшимися перемычками (за счет перекристаллизации алмаза через жидкую фазу) между зернами алмаза: светлопольное изображение (а); инвертированное светлопольное изображение (б); стрелками указаны перемычки между зернами округлой формы.

Рентгенофазовый анализ образца 2 показал, что, кроме алмаза, кобальта и оксида кобальта, других соединений в нем нет.

Такой же анализ образцов 1 и 1а свидетельствует о наличии в структуре материала только алмаза и карбида кремния. Свободного кремния в структуре этих образцов нет.

Результаты механических испытаний сведены в таблицу.

Таблица. Механические свойства образцов

Наименование характеристики	Размерность	Номер образца		
		1	1а	2
Твердость по Виккерсу HV5	ГПа	37,1–40,6	44,4–50,8	42,2–47,0
Микротвердость $H_{0,5}$	ГПа	43,0	48,3	44,1
Трещиностойкость K_{IC}	МПа·м ^{1/2}	5,5–6,1	6,4–7,0	6,8
Прочность при растяжении R_m (в условиях динамического нагружения)	МПа	599	530	125

Из таблицы видно, что значения твердости и трещиностойкости образца 1 ниже, чем образца 2. Если порошок АСМ 28/20 подвергнуть термохимическому активированию (образец 1а), то его твердость и трещиностойкость существенно возрастают и их значения становятся выше, чем у образца 2. В первом случае более высокие характеристики образца 2,

очевидно, обусловлены лучшей спекаемостью по сравнению с образцом 1. После термохимического активирования увеличилась удельная поверхность порошков и фактор шероховатости, уменьшилось содержание примесей, в результате чего механические характеристики образца 1а существенно возросли.

Аналогичные результаты получены при определении твердости при высоких температурах (рис. 6). Максимальной твердостью обладает образец 1, изготовленный из порошка, предварительно подвергнутого термохимической активации. Значения твердости образцов 1 и 2 очень близки. При температурах выше 300 °С значения твердости близки для всех 3-х образцов. При температуре 600 °С твердость образцов ниже по сравнению с исходным состоянием более чем в 2 раза. Наибольшей прочностью при динамическом сжатии обладает образец 1.

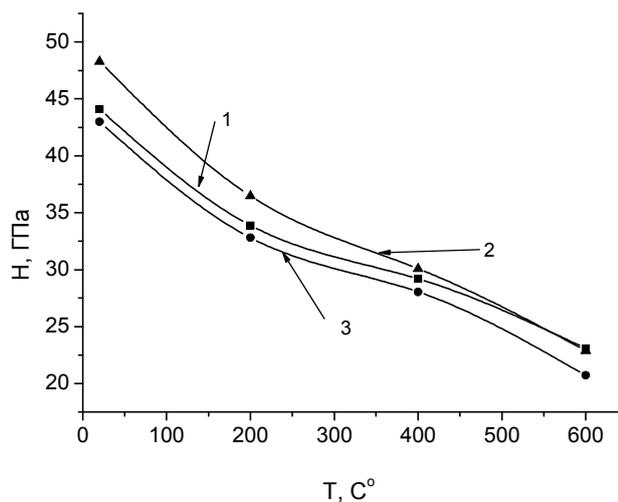


Рис. 6. Температурная зависимость микротвердости образцов алмазных композиционных материалов: образец 2 (1), образец 1а (2), образец 1б (3).

Обобщая вышеизложенное, следует отметить, что материалы с зернистостью 1/0 и 28/20 можно использовать для создания композитов с высокими механическими характеристиками: твердостью до 50 ГПа, трещиностойкостью до 7 МПа·м^{-1/2}. Среди исследованных материалов наиболее высокими характеристиками обладает ПСТМ на основе микропорошка 28/20, предварительно подвергнутый термохимической активации.

Авторы приносят благодарность к. ф.-м. н. Белявиной Н. Н. за помощь в проведении рентгенографических исследований структуры образцов, д. ф.-м.н. Олейник Г. С. за исследование образцов методом электронной микроскопии.

Литература

1. Бочковский А. М. Алмазные комбинированные вставки для бурового инструмента // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 75–77.
2. Богданов Р. К., Дутка В. А., Загора А. П. К вопросу оснащения сверхтвердыми материалами инструмента для бурения скважин в породах средней твердости // Породоразрушающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 78–82.
3. Rozenberg O. A., Shulzhenko A. A., Mamalis A. G. and all Manufacture of tips for diamond burnishing and dressing probes for abrasive wheels with a diamond composition thermal material AKTM. // Jurnal of Materials Science. –2003. – № 38. – P. 789–794.

4. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Божко С. А., Майстренко А. Л. // Синтетические сверхтвердые материалы: В 3т. – Киев: Наук. думка, 1986. – Т. 1. – С.174–202.
5. Novikov N. V., Shulzhenko A. A. Promising Superhard Materials and Efficient Technologies of their Production // Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing The Netherlands: Springer, 2005. – NATO Sci. Ser. –P. 91–104.
6. Шульженко А. А., Бочечка А. А., Гаргин В. Г. Получение, структура и свойства поликристаллических и композиционных материалов на основе алмаза // Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2003. – Т.1. – С. 259–297.
7. Шульженко А. А., Богатырева Г. П., Бочечка А. А. и др. Производство новой марки алмазного композиционного термостойкого материала // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – Т.1. Синтез алмаза и подобных материалов. – С. 136.
8. Шульженко А. А., Богатырева Г. П., Бочечка А. А. и др. Производство новой марки алмазного композиционного термостойкого материала (АКТМ) // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005. –С. 136.–141.
9. Шульженко А.А., Бочечка А.А., Гаргин В.Г. и др. Применение алмазных нанопорошков для увеличения прочности композита на основе алмаза и карбида кремния // Сверхт. материалы. – 2003. – № 38. – С. 789–794.
10. Бакуль В. Н., Евдокименко В. В., Литвинова Л. Н. и др. Установка для измерения микротвердости алмаза при высоких температурах //Синтетические алмазы. – 1978.– № 1.– С. 20–21.

Поступила 29.05.2006 г.