

Инструмент, порошки, пасты

УДК 621.891

**М. Н. Сафонова^{1,*}, А. С. Сыромятникова²,
Г. А. Петасюк³, А. А. Федотов¹, П. П. Тарасов¹, В. А. Ким⁴**

¹Северо-Восточный федеральный университет
им. М. К. Амосова, г. Якутск, Республика Саха (Якутия), Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физико-технических проблем Севера

им. В. П. Ларионова Сибирского отделения РАН,

г. Якутск, Республика Саха (Якутия), Россия

³Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

⁴Комсомольский-на-Амуре государственный технический

университет, г. Комсомольск-на-Амуре, Россия

*marisafon_2006@mail.ru

Исследование влияния ультрадисперсного порошка природного алмаза на свойства металлматричной композиции

Исследовано влияние процентного содержания и дисперсности порошков природного алмаза, используемых в качестве наполнителей, на свойства композиционного материала абразивного назначения на основе олова и меди. Экспериментально показано, что введение таких наполнителей в состав композита в определенном количестве положительно влияет на его физико-механические и эксплуатационные свойства.

Ключевые слова: зернограничное упрочнение, дисперсионное упрочнение, порошки природного алмаза, оловянистая бронза.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что добавление в определенном количестве различных форм углерода в некоторые металлы и сплавы положительно влияет на изменение их физико-механических свойств. На сегодняшний день большой научный и прикладной интерес вызывают наноматериалы из углерода, в частности ультрадисперсные алмазы (УДА) детонационного синтеза. УДА обладают комплексом уникальных свойств, что во многом обусловлено высокой адсорбционной способностью и характером взаимодействия отдельных

зерен алмазов друг с другом [1–4]. Эти уникальные поверхностные свойства определяют соответствующие области применения нанопорошков: в электрохимических и химических покрытиях; для изготовления паст и суспензий; в виде добавок в полимерные, керамические и резинотехнические изделия, а также клеи; для использования в качестве адсорбентов и катализаторов; для изготовления фильтров и мембран и т. д. [4].

В то же время порошки природных алмазов микронного и ультрадисперсного диапазона зернистостей, близкие по своим размерам и свойствам к УДА, используются главным образом для механической обработки как абразивы и режущие материалы. В отличие от УДА, данные порошки имеют более выраженную неправильную форму зерен из-за большой доли механического воздействия, сопровождающего процесс их получения [5, 6]. Следует ожидать, что использование порошков природного алмаза в качестве добавок к металлам и сплавам (например, к композиту на основе олова и меди в виде оловянистой бронзы, используемой в качестве связки при изготовлении режущего шара абразивного инструмента [7]), будет оказывать существенное влияние на их свойства. Учитывая, что на гранильных предприятиях Республики Саха (Якутия) при обработке алмаза для получения бриллиантов и на предприятиях по производству абразивных порошков из технических природных алмазов образуется значительное количество невостребованного алмазного сырья микронных размерностей, большой интерес представляет изучение влияния добавок частиц природного алмаза микро- и ультрадисперсного диапазона зернистости на свойства получаемого композиционного материала. Вопросы экономически выгодного использования такого невостребованного алмазного сырья микронных зернистостей исследованы в [8, 9]. Настоящая работа расширяет известные подходы к решению данной задачи.

Цель работы состояла в изучении влияния относительного содержания и дисперсности порошков природного алмаза, используемых в качестве наполнителей, на свойства композиционного материала абразивного назначения на основе оловянистой бронзы.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали металлическую композицию из олова (20 %) * и меди (80 %), что характерно для оловянистой бронзы, с добавками 1–4 % порошков природного алмаза (ППА) зернистостью 3/2 и 7/5 мкм, а также ультрадисперсного порошка алмаза (УДПА). Выбор указанной исходной металломатричной композиции обусловлен тем, что она используется в качестве связки в режущем слое абразивных инструментов.

Проводили исследования по оценке характеристик порошков природного алмаза, вводимых в материал металлической матрицы в качестве упрочняющих мелкодисперсных частиц. С целью независимого контроля была определена дисперсность упрочняющих частиц природного алмаза, а также зернистость порошков по ГОСТ 9206–80. Опосредованное определения гранулометрического состава порошков из металломатричной композиции осуществляли по полной удельной поверхности, измерение которой осуществляли методом БЭТ (метод Брюнера-Эммета-Теллера) [10].

Смеси были разделены на составы в соответствии с концентрацией алмазного порошка – от 0 до 4 % при постоянном количестве меди и олова. Исход-

* Здесь и далее состав приведен в % (по массе).

ным технологическим процессом изготовления образцов был способ холодного прессования с последующим свободным спеканием.

Спекание образцов осуществляли в вакууме $0,1 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 575 °С в течение 1 ч. Для определения пористости спеченные образцы взвешивали на электронных весах и измеряли их линейные размеры. Твердость определяли по Бринеллю на приборе Equotip 3. Измерения проводили в десяти различных точках образца с последующим усреднением результатов измерений. Предел пропорциональности и модуль упругости определяли по стандартным методикам. Поскольку исследуемая металломатричная композиция с добавлением мелкодисперсных порошков природного алмаза ориентирована на возможное применение в абразивных инструментах, были проведены триботехнические испытания на машине трения СМЦ-2. Физико-механические и триботехнические свойства образцов приведены в табл. 1. Модуль упругости при сжатии определяли только для композиций, содержащих УДПА.

Таблица 1. Физико-механические и триботехнические свойства образцов

Добавка		Остаточная пористость, %	Твердость, НВ	Предел пропорциональности при сжатии, МПа	Плотность, кг/м ³	Относительный массовый износ, %	Модуль упругости при сжатии, МПа
Зернистость, мкм	Содержание, % (по массе)						
3/2	0	41	41	9,7	7560	9,65	–
	1	29	43	11,0	7630	4,04	–
	2	27	43	11,0	7710	4,41	–
	3	25	47	10,0	7730	6,20	–
	4	28	47	9,8	7720	6,58	–
7/5	1	30	47	12,0	7620	4,76	–
	2	28	43	12,0	7700	4,01	–
	3	28	43	11,0	7720	5,20	–
	4	28	42	10,0	7715	5,90	–
УДПА	0	41	41	9,7	7560	9,65	5736
	1	28	48	12,0	7670	4,31	6771
	2	26	53	13,0	7750	4,36	6953
	3	26	53	12,0	7750	5,66	6580
	4	27	52	12,0	7745	6,04	6130

Для определения зависимости структуры сплавов от содержания добавки, проводили металлографические исследования спеченных образцов до и после их испытания на сжатие. Образцы шлифовали и полировали, затем поверхность образцов исследовали с помощью металлографического микроскопа в характерных зонах.

Полученные снимки микроструктуры поверхности исследуемых образцов обрабатывали с помощью программного обеспечения Image Pro Plus 5.1, позволяющего определить количественные показатели микроструктуры.

С целью идентификации и для определения характера распределения частиц упрочнителя в материале образцы исследовали методами рамановской спектроскопии на атомном силовом микроскопе Ntegra Spectra, Россия. Микроструктура металлматричной композиции исходной (не содержащей УДПА) и с добавлением в ее состав УДПА, а также до и после деформации, приведена на рис. 1–2.

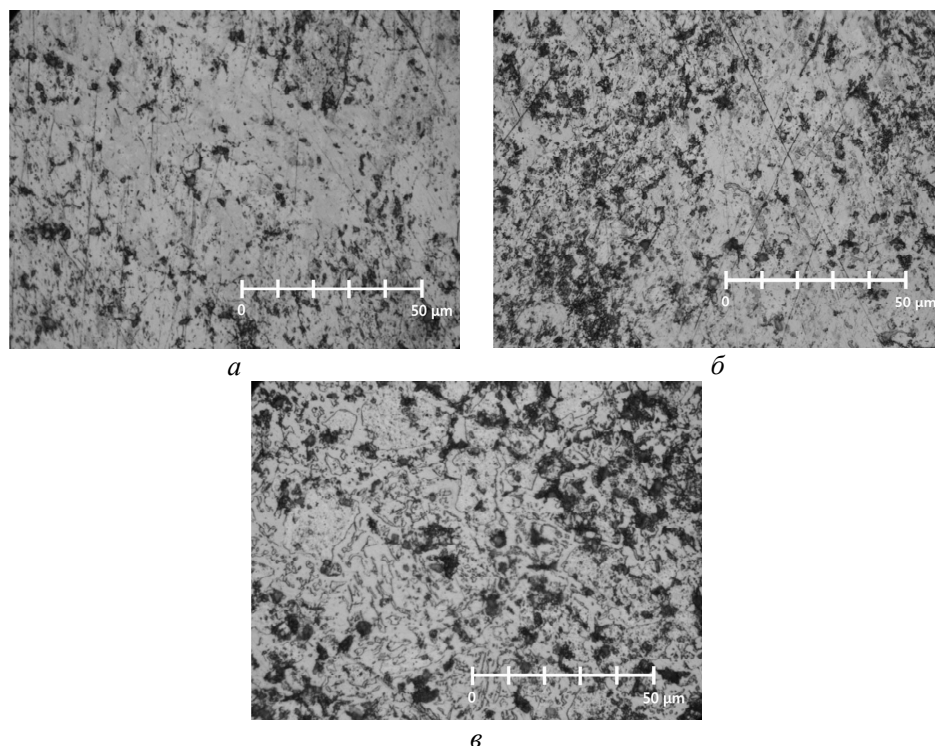


Рис. 1. Микроснимки образцов до испытаний на сжатие с содержанием УДПА 0 (а), 2 (б), 3 (в) %.

Характер распределения частиц упрочнителя приведен на рис. 3. Частицы упрочнителя, согласно Раман-спектру, образуют на поверхности материала дисперсную структуру.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение удельной адсорбционной поверхности $S_{\text{БЕТ}}$ основано на адсорбции поверхностью твердой частицы низкомолекулярных веществ. Традиционно при этом исходят из предположения, что количество адсорбируемого вещества, необходимое для образования мономолекулярного слоя на частице наполнителя, пропорционально площади ее поверхности.

Затем, приняв, что зерна представляют собой сферы, на основании следующего из этой предпосылки эмпирического соотношения

$$d = \frac{6}{(\gamma S_{\text{БЕТ}})}$$

определяли диаметр зерна d (γ – плотность алмазного порошка). Результаты исследований представлены в табл. 2.

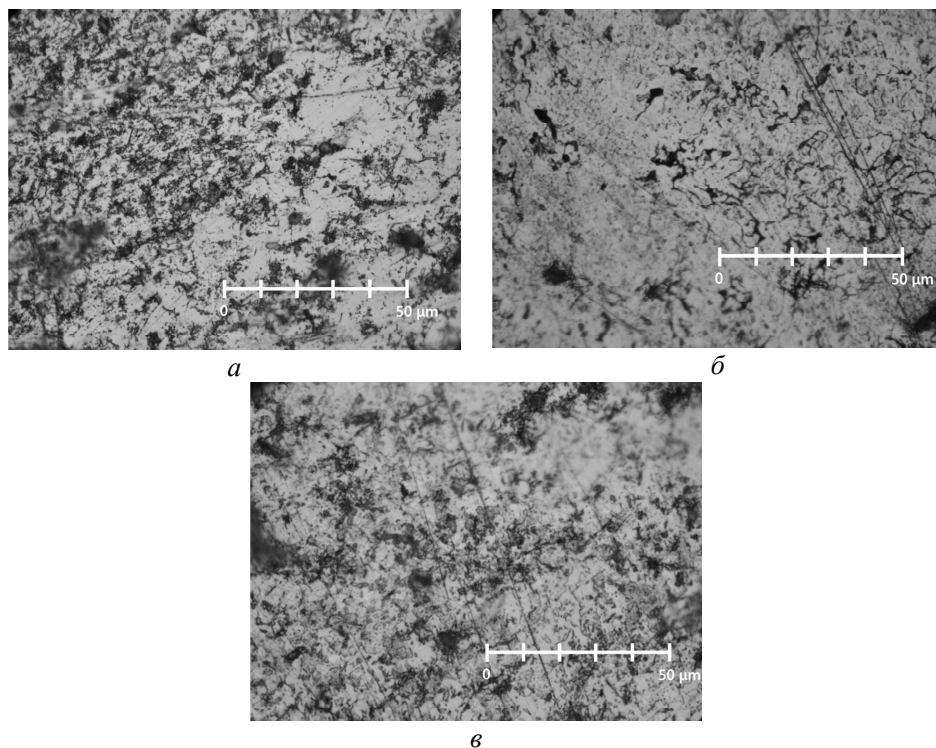


Рис. 2. Микроснимки образцов после испытаний на сжатие с содержанием УДПА 0 (*a*), 2 (*б*), 3 (*в*) %.

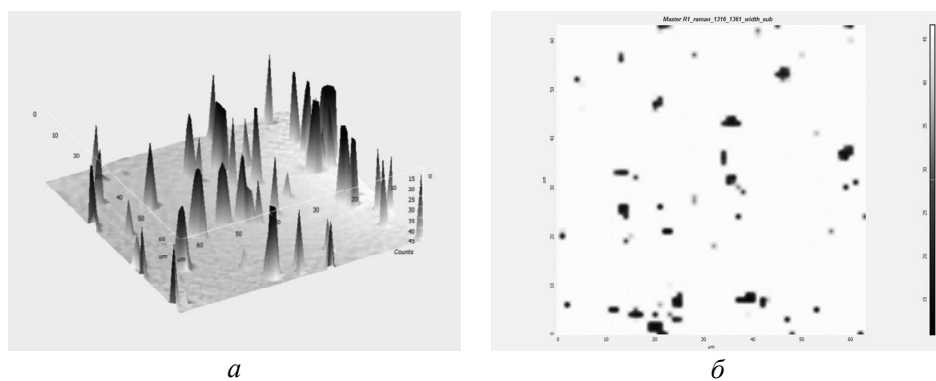


Рис. 3. Характер распределения частиц упрочнителя на поверхности образца; содержание УДПА – 2 %.

Таблица 2. Зерновой состав порошков природного алмаза

Порошок, зернистость	d , мкм
ППА, 7/5	7–0
ППА, 3/2	3–0 (2–0) < 25 %
ППА, –40	40–0
УДПА	3–0; (1–0 и 0,5–0) > 50%

Анализ данных табл. 1 показывает, что с уменьшением дисперсности наполнителя остаточная пористость образцов уменьшаются, а плотность увеличивается. Такой характер изменения наблюдается как при переходе от больших зернистостей наполнителя к меньшим, так и внутри каждой конкретной зернистости наполнителя при увеличении его концентрации до ~ 3 %. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя до 4 % приводит к перемене характера изменения: остаточная пористость образцов начинает увеличиваться, а плотность – уменьшаться.

Наименьший относительный массовый износ по результатам триботехнических испытаний имел место для наполнителей зернистостью 7/5 (4,01 %) и 3/2 (4,04 %), наибольший (6,58 %) – для наполнителя зернистостью 3/2.

Испытания на сжатие показывают увеличение модуля упругости и предела пропорциональности для образцов с добавлением частиц алмаза по сравнению с исходными образцами (см. табл. 1). Максимальная твердость достигается при введении в состав композиционного материала 2–3 % УДПА, что можно объяснить взаимосвязью предела упругости и твердости.

Обобщая характер изменения проанализированных выше физико-механических свойств, можно констатировать следующее. Имеет место тенденция к уменьшению показателей относительной пористости и увеличение плотности образцов с уменьшением размера частиц наполнителя. Установлено, что наивысшие показатели модуля упругости и предела пропорциональности имеют образцы с наполнителем УДПА. В то же время при добавлении частиц УДПА более 2 % физико-механические свойства начинают ухудшаться.

На микроснимках образца с добавлением УДПА на границах зерен и на границах раздела фаз видны точечные микрообъекты, образующие дисперсную систему. Точечные микрообъекты присутствуют также внутри зерен образца, образуя дисперсную структуру. Оптическая микроскопия не позволяет определить их природу – являются ли они мелкими алмазными частицами или порами на поверхности. Их плотность значительно меньше, чем плотность граничного распределения точечных объектов, но ощутимо больше, чем исходной матрицы, в которой отсутствуют алмазные упрочнители.

Сравнительный анализ деформированных образцов показал, что на снимках образцов в двух фазах материала четко различимы микроструктурные объекты узкой и разветвленной формы, не заметные на исходных образцах. Предположительно эти объекты представляют собой либо границы между зернами, либо микротрещины, появившиеся при деформировании.

Наличие микрочастиц на границах раздела микроструктурных объектов увеличивает длину их периметра, повышая тем самым развитость этих границ. Количественно степень их развитости можно оценить средней плотностью границ, вычисляемой по формуле [11]

$$q_{\text{cp}} = \frac{P_{\text{cp}}}{F_{\text{cp}}} = \frac{\sum P_i}{\sum F_i}$$

где P_{cp} – средний периметр по всем зернам; F_{cp} – средняя площадь по всем зернам.

С повышением концентрации алмазного наполнителя развитость границ раздела микрообъектов возрастает. Это наглядно демонстрирует зависимость средней плотности границ от концентрации алмазного наполнителя (рис. 4, а). Наличие максимума при концентрации ~ 2 % указывает, что

дальнейшее введение большего количества алмазного наполнителя нецелесообразно.

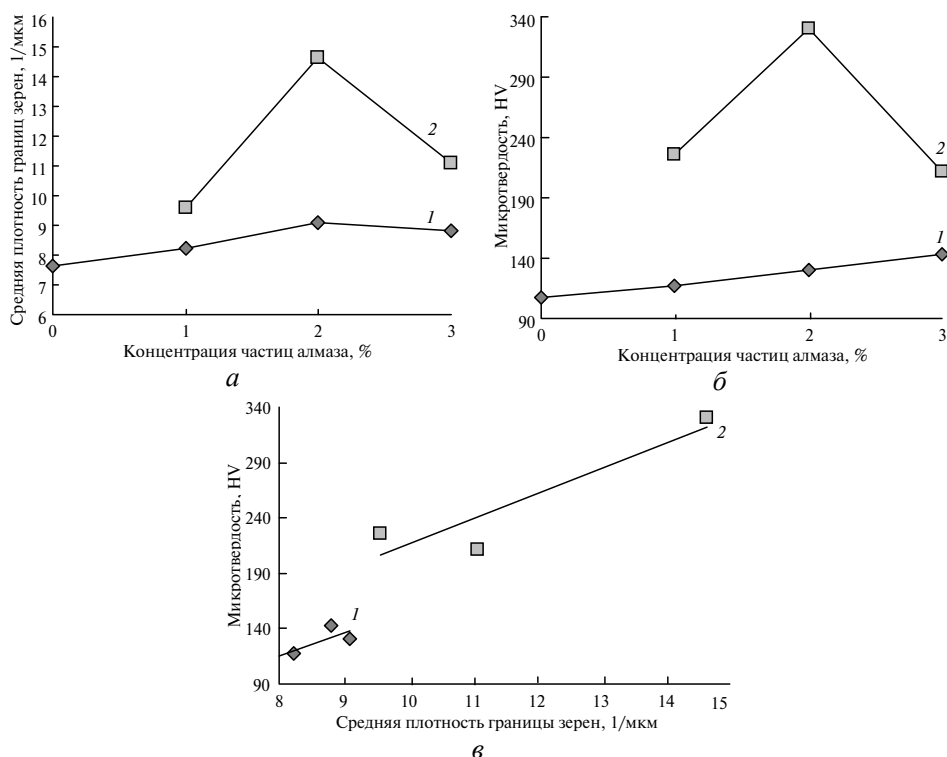


Рис. 4. Влияние концентрации частиц алмаза на среднюю плотность границ зерен (а) и микротвердость (б); зависимость микротвердости от средней плотности границ зерен в образцах (в); образцы до (1) и после (2) деформации.

Упрочнение поликристаллического материала связано с торможением дислокаций, при этом активным барьером для скольжения дислокаций являются дисперсные микрочастицы и границы раздела зерен и фаз. С увеличением общей протяженности их границ раздела повышается потенциальная способность блокировки дислокаций. Следовательно, с повышением степени развитости границ микрообъектов прочность материала должна возрастать.

Зависимость микротвердости матрицы от концентрации алмазного наполнителя (см. рис. 4, б) отражает суммарное влияние дисперсионного и зернограничного механизма торможения дислокаций. Зависимость микротвердости от содержания алмазного наполнителя (см. рис. 4, б) и от средней плотности границ микрообъектов (см. рис. 4, в) убедительно подтверждает высказанное выше предположение относительно механизма торможения дислокаций.

Максимальное значение средней плотности границ зерен у деформированных образцов выше, чем у исходных образцов. Этот факт объясняется увеличением количества микроструктурных объектов за счет более четкого выделения границ зерен или микротрещин на снимках. Дислокации, образующиеся в материале при деформировании, концентрируются на границах зерен и расширяют последние, вследствие чего границы зерен у деформированных образцов при травлении проявляются четче.

Наблюдается корреляция расчетных значений средней плотности границ зерен у деформированных образцов в сравнении с исходными образцами (см. рис. 4, а). Это обусловлено теми же факторами, которые оказывают влияние на среднюю плотность границ зерен.

Следует отметить более высокую микротвердость деформированных образцов по сравнению с исходными. Это обусловлено механизмом дисперсионного упрочнения материала, при котором частицы алмаза, не осадившиеся на границах зерен и находящиеся внутри зерен, при деформировании работают согласно механизму Орована. Суть этого механизма состоит в том, что дислокации, возникающие при нагрузке, задерживаются вокруг частиц дисперсного наполнителя. Также имеет место корреляция значений микротвердости и средней плотности границ зерен в зависимости от концентрации алмазных порошков (см. рис. 4, а, б). К тому же при деформировании образцов поры, образовавшиеся в материале, ликвидируются. При этом в целом будет увеличиваться плотность композиционного материала.

Упрочнение за счет введения в материал матрицы порошков природного алмаза можно рассчитать согласно уравнению Орована:

$$\zeta_N = \frac{Gb}{2\pi\lambda} k_0 \ln \frac{\lambda}{2b},$$

где λ – расстояние между ближайшими частицами; G – модуль сдвига матрицы; b – вектор Бюргера; k_0 – коэффициент, характеризующий тип взаимодействующих с дислокацией атомов.

Среднее расстояние между частицами рассчитывали по формуле

$$\lambda = \left[\left(\frac{200 + L_n}{1,91L_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] d,$$

где L_n – весовая доля наполнителя; d – диаметр или толщина частиц наполнителя.

Значения прироста предела текучести за счет дисперсионного упрочнения, рассчитанные по уравнению Орована, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Среднее расстояние между частицами и дисперсионное упрочнение матрицы при введении ППА

Зернистость	Содержание, % (по массе)	λ , мкм	ζ_N , МПа
7/5	1	125,3±1,25	0,17±0,01
	2	98,19±0,9	0,69±0,007
	3	85,02±0,8	0,78±0,008
3/2	1	52,19±0,5	1,22±0,01
	2	40,91±0,4	1,52±0,01
	3	35,42±0,3	1,74±0,02
УДПА	1	6,26±0,06	8,24±0,08
	2	4,91±0,05	10,23±0,1
	3	4,25±0,04	11,63±0,1

Согласно расчетам наибольшее упрочнение достигается при введении в матрицу УДПА, что в целом подтверждается экспериментальными данными. При изменении геометрии зерна за счет агломерации частиц наполнителей на границах раздела микрообъектов в материале уместнее всего рассчитать изменение свойств материала согласно теории зернограницного упрочнения.

Для определения увеличения прочности материала при добавлении частиц алмазных порошков за счет зернограницного упрочнения были проведены соответствующие расчеты по эмпирическому соотношению Холла-Петча:

$$\Delta\sigma_T = kd^{-1/2},$$

где $\Delta\sigma_T$ – прирост предела текучести; k – коэффициент Холла-Петча; d – размер зерна.

Использовали коэффициент Холла-Петча для меди, который, согласно [12], является переменной величиной, зависящей от среднего размера зерна, и варьируется в пределах $0,01-0,24 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Средний размер зерна композиционного материала, видимого на металлографическом снимке, был рассчитан согласно проведенным металлографическим исследованиям поверхности образцов:

$$d = \sqrt{\frac{4 \left(\frac{S_{\text{общ}}}{N_{\text{общ}}} \right)}{\pi}},$$

где $S_{\text{общ}}$ – общая площадь поверхности зерен, видимых на металлографическом снимке; $N_{\text{общ}}$ – количество объектов.

Расчеты показали, что размер зерен у образцов с добавлением порошков природного алмаза меньше, чем у исходных. Этот факт можно объяснить тем, что порошки алмаза, частично оседая на границах зерен материала, меняют геометрическую форму и уменьшают среднюю площадь поверхности зерен, видимых на металлографическом снимке.

Результаты количественного анализа, основанного на соотношении Холла-Петча, свидетельствуют об увеличении предела текучести материала при добавлении частиц порошков природного алмаза. Максимального расчетного значения предел текучести достигает при содержании наполнителей 1 % (рис. 5).

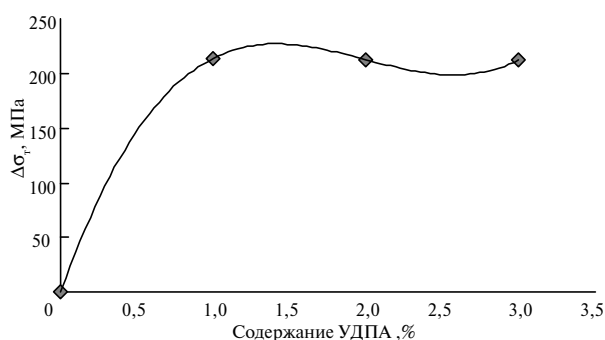


Рис. 5. Зависимость прироста предела текучести от содержания УДПА.

Изучение спектрограмм микрообъектов на поверхности образцов показывает, что в большинстве исследуемых точек наблюдается пик в области час-

тоты 1300 см^{-1} . Это свидетельствует о том, что многие из них являются частицами упрочнителя, распределенного в объеме материала. Замечено, что некоторые частицы содержат незначительное количество графита. Количество графита в микрообъектах возрастает с увеличением количества алмазного порошка в объеме материала.

ВЫВОДЫ

Установлено, что введение порошков природного алмаза в небольшом (1–3 %) количестве в виде добавок в образцы металлической матрицы на основе олова (20 %) и меди (80 %) положительно влияет на физико-механические свойства полученного композиционного материала. В результате увеличиваются плотность и твердость композиционного материала, уменьшается его пористость и относительный массовый износ, что способствует повышению его износостойкости.

Поскольку исходная металломатричная композиция по элементному составу и по соотношению компонентных составляющих совпадает со связкой М2-01, то характер этих изменений позволяет прогнозировать улучшение эксплуатационных показателей работы такой модифицированной связки в режущем слое абразивного инструмента.

Повышение физико-механических свойств связано с механизмами дисперсного и зернограничного упрочнения, а также с увеличением плотности материала.

Досліджено вплив процентного вмісту і дисперсності порошків природного алмазу, що використовуються в якості наповнювачів, на властивості композиційного матеріалу абразивного призначення на основі олова і міді. Експериментально показано, що введення таких наповнювачів до складу композита в певній кількості позитивно впливає на його фізико-механічні та експлуатаційні властивості.

Ключові слова: зернограничне зміцнення, дисперсійне зміцнення, порошки природного алмазу, олов'яниста бронза.

The influence of the percentage content and dispersion of natural diamond powders used as fillers on the properties of a tin- and copper-based composite material for abrasive applications has been studied. It has been experimentally found out that adding these fillers in certain amounts to the composite has a beneficial effect on the physical-mechanical properties and performance of the resulting material.

Keywords: grain-boundary hardening, dispersion hardening, natural diamond powders, tin bronze

1. Новиков Н. В., Богатырева Г. П. Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспектива их применения // Сверхтв. материалы. – 2008. – № 2. – С. 3–12.
2. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Маринич М. А., Олейник Н. А., Базалий Г. А., Заика Н. И., Тимошенко Л. М. Физико-химические свойства новых марок алмазных нанопорошков детонационного синтеза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – 2009. – Вып. 12. – С. 305–311.
3. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. – СПб.: Из-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
4. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н. Детонационные алмазы в Украине // Физика твердого тела. – 2004. – № 4. – С. 585–590.
5. Шульженко О. О., Ножкина А. В., Гаргин В. Г., Богданов Р. К., Загора А. П., Богатырева Г. П., Петасюк Г. А., Лошак М. Г., Александрова Л. И., Русинова Н. А., Гвяздовская В. Л., Шамраева В. С. Сравнительные физико-механические характеристики микропорошков синтетического и природного алмаза и поликристаллических композиционных материалов на их основе // Сверхтв. материалы. – 2008. – № 5. – С. 7–15.

6. Богатырева Г. П., Петасюк Г. А., Петасюк О. У., Осипов А. С. Физико-механические свойства и морфометрические характеристики микропорошков природного и синтетического алмаза // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Зб. наук. праць Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. Серія Матеріалознавство. – Київ: Логос, 2010. – С. 52–59.
7. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общей ред. Н. В. Навикова; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – Т. 3: Композиционные инструментальные материалы / Под ред. А. Е. Шило. – Киев, 2005. – 280 с.
8. Полторацкий В. Г., Петасюк Г. А., Сафонова М. Н., Бочечка А. А., Ткач В. Н., Шамраева В. С. Новый композиционный абразивный материал из неостребованных порошков природного алмаза // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 2. – С. 93–104.
9. Poltoratskiy V. G., Lavrinenko V. I., Safonova M. N., Petasyuk G. A. A novel composite diamond-containing dispersed material of natural and synthetic diamonds powders and abrasive tools made of it // Diamond Relat. Mater. – 2016. – 68. – P. 66–70.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. под ред. К. В. Чмутова. – М.: Мир. – 1970. – 407 с.
11. Козлов Э. В., Жданов А. Н., Конева Н. А. Барьерное торможение дислокаций. Проблема Холла-Петча // Физическая мезомеханика. – 2006. – С. 81–92.
12. Ким В. А., Башков О. В., Попкова А. А., Шпилева А. А., Золотарева С. В., Белова И. В., Емец Н. Е. Основы количественной и компьютерной металлографии: Учеб. пособие. – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО КнАГТУ, 2013. – 133 с.

Поступила 11.04.17