

Ключевые слова: удельная магнитная восприимчивость, термообработка, синтетический алмаз.

This article considers the impact of thermal factor on the diamond, and change its properties.

Key words: magnetic susceptibility, heat treatment, synthetic diamond.

Література

1. Дослідження впливу плазмової обробки на різальну поверхню шліфувальних кругів з надтвердих матеріалів. / В.І. Лаврінченко, В.О. Скрябін, Б.В. Ситник, В.В. Смоквина // Сверхтвердые матер. – 2010. – № 5. – С. 81–87.
2. Грабченко А.И. Расширение технологических возможностей алмазного шлифования // – Х.: Вища шк. – 1985. – 184 с.
3. М88 Украины 90.256-2004. Методика определения удельной магнитной восприимчивости порошков сверхтвердых материалов (СТМ). – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – 9 с.

Надійшла 17.06.11

УДК 621.762.5

Н. А. Бондаренко, д-р техн. наук; **В. А. Мечник**, канд. техн. наук

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

О ПРИРОДЕ ПОВЫШЕННОГО АЛМАЗОУДЕРЖАНИЯ В КОМПОЗИТАХ АЛМАЗ – Fe–Cu–Ni–Sn, ПОЛУЧЕННЫХ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

Исследовано влияние технологических режимов горячей допрессовки композиций Алмаз – Fe–Cu–Ni–Sn, которые подвергались свободному спеканию при температуре 800°C в течение часа, на структуру переходной зоны алмаз – матрица и механические свойства композитов. Выявлено, что структура переходной зоны композитов, полученных при недостаточных значениях давления и продолжительности выдержки под давлением, состоит из комбинаций фаз γ -Cu, α -Fe и Ni_3Sn с графитовыми включениями. Показано, что при некоторых значениях этих параметров углерод, который образовался в результате частичной графитизации алмазов на этапе свободного спекания, взаимодействует с твердой фазой α -Fe. Установлено, что это взаимодействие сопровождается образованием в переходной зоне прослоек Fe_3C наноразмерной толщины с одновременным улучшением структуры и показателей механических характеристик композитов.

Ключевые слова: алмаз, переходная зона, карбид, композит, графит, нано структура, диффузия, механические свойства.

Введение

При давлении $p = 160$ МПа в процессе горячей допрессовки композиций Алмаз – 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn, которые подвергались свободному спеканию при температуре 800°C в течение 60 мин, повышается в 1,3–1,5 раза их износостойкость [1; 2]. В [3; 4] отмечалось, что спекание композиций Алмаз – 94% WC–6% Co по оптимизированным режимам приводит к улучшению структуры переходной зоны алмаз – матрица с одновременным повышением износостойкости таких композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ). Микрофрактографическими исследованиями с помощью растрового электронного микроскопа в сочетании с рентгеноспектральным анализом установлено, что в буровых вставках в окружении частиц алмаза, которые при разрушении отделяются по поверхности сопряжения с матрицей, наблюдается пониженное содержание кобальта по сравнению с матрицей. Эти композиты отличаются преимущественно микроструктурой переходного слоя, формирующегося между частицами алмаза и матричной составляющей на основе твердого сплава. В частности, в композите, полученном при большом давлении горячего прессования, в отличие от такого же композита, полученного при меньшем давлении, выявлены следующие отличительные особенности:

- меньший размер элементов структуры;
- относительное содержание кобальта такое же, как в матрице;
- неалмазный углерод (углерод, который образовался при частичной графитизации алмазов в процессе горячего прессования) содержится в виде мелких включений, а в КАМ, полученном при более низком давлении – в форме пластинок упорядоченного графита.

Приведенные результаты свидетельствуют о повышенном алмазоудержании КАМ, полученных на основе шихты алмаз – 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn и алмаз – 94% WC–6% Co при большом давлении по сравнению с аналогичными КАМ, полученными при более низком давлении. Кроме того, результаты исследований КАМ системы алмаз – 51% Fe–32% Cu–9% Ni– 8% Sn [5; 6] свидетельствуют о возможности формирования в переходной зоне алмаз – матрица выраженной иерархии структурных неоднородностей. В настоящее время исследованию таких неоднородностей на мезоскопическом уровне уделяется повышенное внимание [7–10]. В то же время не исследованы процессы формирования структурных неоднородностей в переходной зоне за счет взаимодействия углерода, образовавшегося при частичной графитизации алмазов, с твердой фазой α -Fe, которые могут существенно влиять на служебные и эксплуатационные свойства КАМ.

В настоящей работе на примере композиций алмаз – 51% Fe–32% Cu–9% Ni– 8% Sn исследованы закономерности формирования нанонеоднородностей в переходном слое алмаз–матрица, их влияние на структуру и механические характеристики КАМ, полученные свободным спеканием при температуре 800 °С в течение 60 мин, с последующей горячей допрессовкой при различных технологических режимах.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных веществ для изготовления образцов КАМ использовали порошки алмаза АС 160Т зернистостью 400/315 (ТУ 2- 37-344 - 85), железа ПЖ1М2 (ГОСТ 9849-74), меди ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), никеля ПНЭ-1 (ГОСТ 9722-79) и олова ПО-1 (ГОСТ 972-3). Порошки железа, меди, никеля и олова подвергали механической обработке в шаровой мельнице с использованием размалывающих шаров из плотноупакованной алюмооксидной керамики в режиме сухого размола. Скорость вращения мельницы составляла 200 об./мин, что обеспечивает ударно-сдвиговое влияние шаров на порошки. Соотношение массы шаров и порошков составляет 5:1, продолжительность обработки – 10 ч. Размеры исходных порошков не превышали 5 мкм. Порошковые смеси изготавливали по схеме Fe – 32%Cu–9%Ni–8%Sn.

Алмазосодержащие смеси получили таким способом. В порошковые смеси вводили смоченного глицерином алмазного порошка 0,208 г на 1 см³ шихты (что соответствует относительной концентрации $K = 35\%$), перемешивали их до необходимого качества. Необходимое количество навесок алмазосодержащих смесей закладывали в специальные жаропрочные пресс-формы из сплава ХН77ТЮР (ГОСТ 5632-72) и при комнатной температуре и давлении 100 МПа получили соответствующие брикеты диаметром 10 мм. Полученные брикеты в этих же формах сначала подвергали свободному спеканию в печи SNOL 72/100 при температуре 800 °С в течение 1 ч, а затем прессованию с помощью гидравлического пресса ПРГ 400 10Т при различном давлении и различной продолжительности прессования. Во избежание резкого снижения температуры в композициях в процессе их горячей допрессовки поверхности пресса и форм изолировали асбестовыми материалами. Температуру системы в процессе горячего прессования снизили с 800 до 770 °С (скорость остывания – около 10 °С/мин). Давление и продолжительность горячей допрессовки служили критериями изменения структуры и свойств КАМ.

Электронно-микроскопические изображения переходной зоны алмаз – матрица образцов КАМ и соответствующие дифрактограммы получили с помощью трансмиссионного микроскопа SELMI TEM при ускоряющем напряжении 125 кВ и кратности увеличения 100000–300000. Тонкие фольги для исследования получили электролитическим полированием в электролите 20% HClO₄ + 30% HNO₃ + H₂O. Съемку дифрактограмм произведена на рентгеновском дифрактометре Дрон 4.13 С в излучении медного анода. Рентгенофазный анализ осуществляли по стандартной методике с использованием программного пакета X-powder. Идентифицировали фазы с использованием картотеки ASTM с базой PDF2. Морфологию поверхности переходной зоны алмаз – матрица и ее химический состав осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа SELMI SEM 106М при ускоряющем напряжении 20 кВ и диаметре электронного зонда 0,7 мкм. Количественные расчеты химического состава выполняли по стандартной методике ZAF-коррекции с использованием

программного пакета magelanes 3.1. Погрешность определения химического состава для тяжелых элементов составляла около 0,01%, для легких – около 1% (% вес.). Микротвердость образцов КАМ изучали с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 4,91 Н по стандартной методике. Отпечатки осуществляли в фазах, не содержащих частиц алмаза. При испытании на прочность определяли пределы прочности при сжатии и изгибе по стандартной методике (погрешность $\leq 5\%$). На износостойкость образцы КАМ испытывали в промышленных условиях на стационарном станке «Verton FR 800» при однопроходном резании гранита Капустинского месторождения толщиной 15 мм отрезными кругами диаметром 320 мм.

Результаты и обсуждения

Рентгеновскими исследованиями установили, что матрица образцов КАМ, полученных на основе шихты Алмаз – 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn свободным спеканием при температуре 800 °С в течение 60 мин с последующим горячим прессованием при давлении 160 МПа в течение 2 мин, гетерофазна, состоит из комбинаций фаз α -Fe, γ -Cu и $C_{алмаз}$ (рис. 1). Результаты анализа полученных дифрактограмм свидетельствует о том, что при формировании композиции углерод не взаимодействует с твердой фазой α -Fe или же о его отсутствии. Тем не менее, в результате исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выявлено, что структуры переходной зоны алмаз – матрица таких КАМ различаются и зависят от технологических режимов горячей допрессовки.

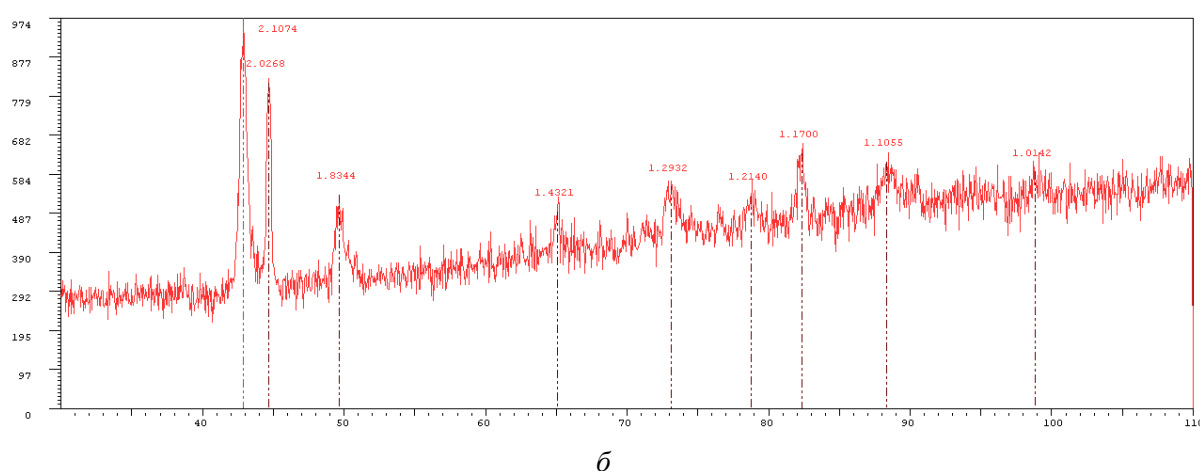
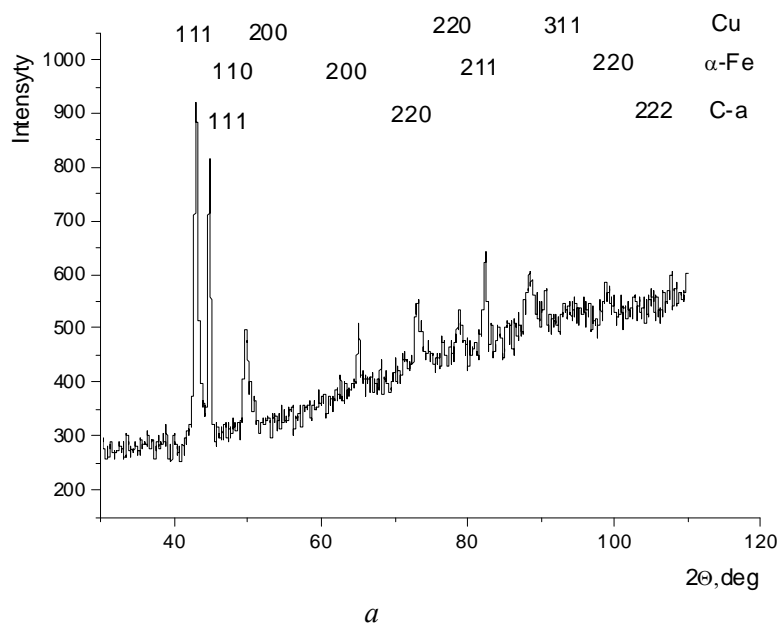


Рис. 1. Дифрактограммы матрицы образца КАМ, полученного на основе шихты алмаз – 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn свободным спеканием при температуре 800 °С в течение 60 мин с последующим горячим прессованием при давлении 160 МПа и продолжительности выдержки под давлением 2 мин

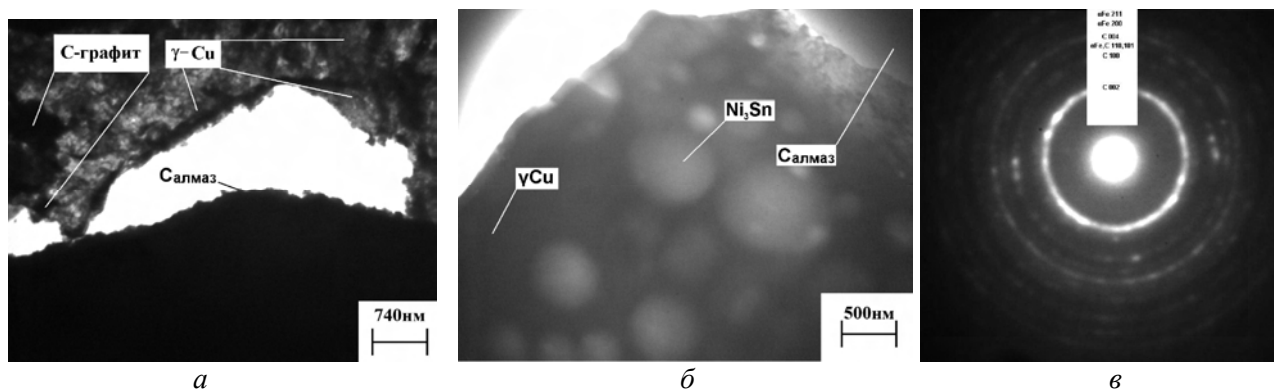


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения переходной зоны алмаз – матрица образцов КАМ 1 (а) и 2 (б), полученных на основе шихты Алмаз – 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn свободным спеканием при температуре 800 °С в течение 60 мин с последующим горячим прессованием при давлении 100 МПа и различной продолжительности; в – микроэлектроннограмма фрагмента переходной зоны образца 2: а – $t = 1$ мин; б – $t = 2$ мин

Для понимания этих различий детально сначала проанализируем переходную зону образцов КАМ, полученных при различных технологических режимах горячей допрессовки, а затем выясним возможные причины изменения структуры и свойств композитов.

На рис. 2, а видно, что переходная зона алмаз – матрица образца 1, полученного при давлении 100 МПа в течение 1 мин, состоит преимущественно из фазы γ -Cu и графитовых включений. При этом в переходной зоне наблюдаются участки, которые разрушены по механизму интенсивного растрескивания, что приводит к преждевременному выпадению частиц алмаза с матрицы и интенсивному изнашиванию КАМ. При увеличении продолжительности горячей допрессовки от одной до 2 мин в переходной зоне образца 2 кроме фазы γ -Cu выявляются образования Ni_3Sn (рис. 2, б). На основании полученных результатов приходим к выводу, что наличие жидкой фазы на основе тройной эвтектики Cu–Ni–Sn на границе раздела алмаз – матрица препятствует диффузии атомов углерода, образовавшихся при частичной графитизации алмазов на этапе свободного спекания композиции, в кристаллическую решетку α -Fe. Все это является причиной образования графитовых включений и несовершенства переходной зоны, что приводит к ее разрушению по механизму интенсивного растрескивания (рис. 2), преждевременному выпадению алмазов из матрицы и как следствие интенсивному изнашиванию таких КАМ.

Структура переходной зоны образцов КАМ 3 и 4, полученных при повышении давления горячей допрессовки от 100 до 200 МПа в отличие от таких же образцов, полученных при меньшем давлении, существенно отличается. Так, переходная зона алмаз – матрица образца 3 в отличие от образца 2 состоит из фазы α -Fe и карбидных прослоек Fe_3C наноразмерной толщины, без графитовых включений (рис. 3, а).

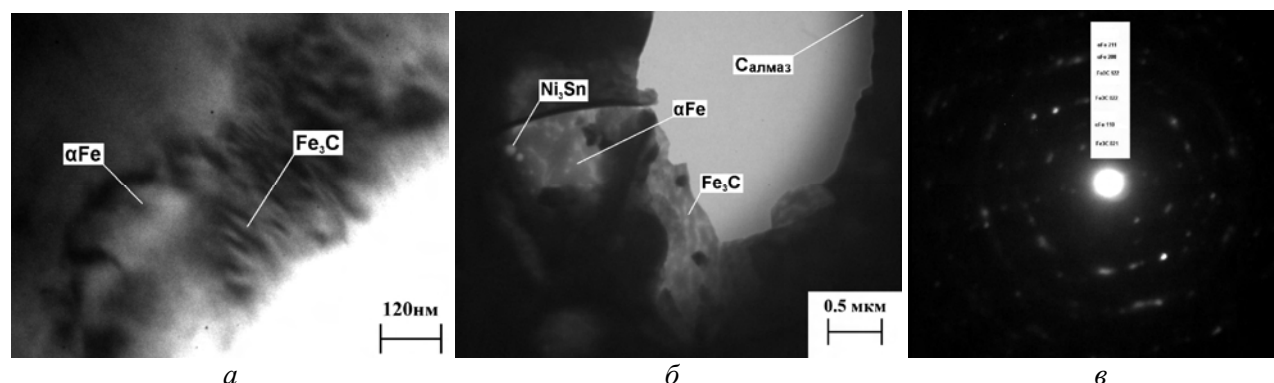


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для образцов 3 (а) и (4) при $p = 200$ МПа; микроэлектроннограмма фрагмента переходной зоны алмаз–матрица образца 4 (в)

При этом в переходной зоне не наблюдается разрушенных участков матрицы, пор и микротрещин (рис. 3, а). Полученные данные свидетельствуют, что в исследуемой системе на этапе горячей допрессовки при давлении 200 МПа и продолжительности выдержки под давлением 2 мин происходит процесс диффузии или гетеродиффузии атомов углерода, образовавшихся при частичной графитизации алмазов на этапе свободного спекания, в кристаллическую решетку α -Fe. Этот процесс сопровождается обезуглероживанием, что положительно сказывается на формировании служебных и эксплуатационных свойств КАМ. Следует отметить, что при формировании структуры образца 3 создаются благоприятные условия для образования сильных химических связей на контакте алмаз – матрица, что важно для технологии получения КАМ повышенной износостойкости и расширения области их использования. При дальнейшем увеличении продолжительности горячей допрессовки композиции от 2 до 3 мин структура переходной зоны алмаз – матрица продолжает совершенствоваться (рис. 3, б, в). Эффект этого совершенствования проявляется в том, что при большей продолжительности процесса кристаллическая решетка α -Fe разупорядочивается. Это облегчает процесс диффузии атомов углерода в кристаллическую решетку α -Fe и как следствие способствует образованию Fe_3C в матрице вокруг алмаза. В этом случае наблюдается повышенная концентрация карбидных прослоек Fe_3C толщиной 5–40 нм.

Результаты определения микротвердости, пределов прочности на сжатие σ_c и изгиб $\sigma_{и}$ приведены в табл. 1. Результаты анализа этих показателей свидетельствуют о том, что повышение давления горячей прессовки способствует улучшению механических характеристик КАМ. Так, при повышении давления от 100 до 200 МПа (образец 4) повышается микротвердость всех фаз. При этом прочности при сжатии и изгибе повышаются соответственно от 620 до 720 и от 600 до 646 МПа.

Таблица 1. Механические характеристики исследуемых образцов КАМ

№ образца	Давление горячей допрессовки p , МПа	HKН при нагрузке 4,91 Н, ГПа			σ_c , МПа	$\sigma_{и}$, МПа
		Светлые фазы	Смешанные фазы	Темные фазы		
1	100	1,90	2,00	2,10	620	600
2	100	1,93	2,16	2,22	630	600
3	200	2,44	2,76	2,79	700	640
4	200	2,50	2,82	2,88	720	645

Увеличение продолжительности выдержки композиции под давлением от одной до 2 мин в меньшей степени влияет на формирование механических характеристик КАМ, чем давление.

На основе полученных результатов изготовлены опытные режущие элементы размерами 40,0×12,0×3,2 мм для оснащения алмазного отрезного круга (АОСК) диаметром 320 мм. Промышленные испытания серийных АОСК диаметром 320 мм из КАМ на связке Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn (круг 1) и опытного (круг 2) проводили с помощью стационарного станка «Breton FR800» в условиях однопроходного резания гранита Капустинского месторождения толщиной 15 мм. При этом КАМ для кругов 1 и 2 изготовили из алмазов АС 160Т зернистостью 400/315 при концентрации К = 35%. Результаты этих испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты промышленных испытаний алмазных кругов

№ круга	Характеристика круга	Скорость продольной подачи, мм/мин	Производительность резания, см ² /мин	Объем наблюдений, м ² площади резания	Удельный расход алмазов, карат/м ² площади резания
1	Серийный	3000	450	10	1,52
		4000	600		1,78
2	Опытный	3000	450	10	1,01
		4000	600		1,20

Их анализ показал, что износостойкость опытного алмазного отрезного круга 2 в 1,5 раза превышает аналогичный параметр серийного инструмента (круг 1). Кроме того, опытные КАМ обеспечили надежную работу инструмента в условиях высокой производительности обеспечили надежную работу в течение всего периода эксплуатации. На рабочей поверхности инструмента не выявили разрушений и повреждений, а также отрывов КАМ от корпуса круга.

Выводы

1. Впервые установлено, что в исследованных композициях Алмаз – Fe–Cu–Ni–Sn формируется структурно-фазовый состав в переходной зоне алмаз – матрица в другой последовательности, чем предусматривается фазовыми диаграммами для чистого сплава, и при других значениях давления и продолжительности горячей допрессовки.

2. Выявлено, что переходная зона алмаз – матрица в системе Алмаз – 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn состоит преимущественно из фаз γ -Cu, Ni₃Sn и графитовых включений, а структура матрицы (чистого сплава), расположенной далеко от алмаза, состоит из комбинаций фаз α -Fe, γ -Fe, γ -Cu и Ni₃Sn без графитовых образований.

3. Показано, что наличие жидкой фазы на поверхности алмазных частиц препятствует процессу диффузии атомов углерода, образовавшихся при частичной графитизации алмазных зерен на этапе свободного спекания композиции, в кристаллическую решетку α -Fe. Обосновано, что эти процессы являются основной причиной образования графитовых включений в переходной зоне, ее разрушения по механизму интенсивного растрескивания, снижения показателей алмазоудержания, механических и эксплуатационных свойств КАМ.

4. Установлено, что ключевым для формирования промышленно–перспективных КАМ исследуемой системы является то, что контролируемость процесса получения карбидной фазы Fe₃C между алмазом и матрицей композита обеспечивается в условиях горячей допрессовки при давлении не ≥ 160 МПа и продолжительности ≥ 3 мин.

5. На основе исследований разработаны КАМ, по износостойкости и производительности резания гранита в 1,4–1,6 раз превышающие аналогичные параметры серийных композитов и инструментов на их основе.

Досліджено вплив технологічних режимів гарячого допресування композицій Алмаз – Fe–Cu–Ni–Sn, які піддавали вільному спіканню за температури 800°C протягом години, на структуру перехідної зони алмаз – матриця і механічні властивості композитів. Виявлено, що структура перехідної зони композитів, отриманих за недостатніх значень тиску і тривалості витримування під тиском, складається з комбінацій фаз γ -Cu, α -Fe і Ni₃Sn з графітовими включеннями. Показано, що за деяких значень цих параметрів вуглець, який утворився в результаті часткової графітизації алмазів на етапі вільного спікання, взаємодіє з твердою фазою α -Fe. Встановлено, що ця взаємодія супроводжується утворенням у перехідній зоні прошарків Fe₃C нанорозмірної товщини з одночасним поліпшенням структури та показників механічних характеристик композитів.

Ключові слова: алмаз, перехідна зона, карбід, композит, графіт, наноструктура, дифузія, механічні властивості.

An effect has been investigated of hot after-pressing of diamond – Fe–Cu–Ni–Sn composite, preliminarily free-sintered at temperature 800°C for 1h, on the structure of the diamond – matrix transition zone and mechanical properties of composites. It is found that the structure of the transition zone in composites obtained at insufficient pressure or holding time under pressure is composed of α -Fe, γ -Cu and Ni₃Sn phases with graphite inclusions. It is shown that, under appropriate values of these parameters, carbon resulted from the partial graphitization of diamond during free sintering interacts with the α -Fe solid phase. This interaction is accompanied by formation in the transition zone of Fe₃C nano layers, with a simultaneous improvement of structure and increase of the mechanical characteristics of composites.

Key words: diamond, transition zone, carbide, composite, graphite, nanostructure, diffusion, mechanical properties.

Литература

1. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств / Н. В. Новиков, Н. А. Бондаренко, О. Г. Кулик, В. А. и др. // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7, № 3. – С. 79–87.
2. Формирование структуры и свойств сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов / Н. В. Новиков, В. А. Мечник, А. Н. Жуковский и др. // Доповіді НАН України. – 2003. – № 11. – С. 88–90.
3. Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. 2. Результаты аттестации структурного состояния сверхтвердых материалов состава алмаз – твердый сплав ВК6 / Н. В. Новиков, Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. и др. // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 2. – С. 107–116.
4. Структурные особенности сверхтвердых композиционных материалов системы алмаз – твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью / Н. В. Новиков, Н. А. Бондаренко, В. А. Мечник и др. // Сверхтвердые матер. – 2004. – № 6. – С. 3–15.
5. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник ; под ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
6. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Анализ основных теорий спекания материалов. 2. Химические реакции и процессы зародышеобразования. Основные положения моделирования спекания сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов (Обзор) // Сверхтвердые матер. – 2006. – № 1. – С. 3–15.
7. Мечник В. А. Энергетические аспекты эффекта улучшения структуры сверхтвердых материалов. Система алмаз – (Fe+Cu+Ni+Sn) // Пробл. машиностроения. – 2007. – Т. 10. – № 3. – С. 87–93.
8. Мечник В. А. Структурные особенности и свойства композитов Аамаз – (51Fe+32Cu+9Ni+8Sn), отличающихся способами спекания // Наук. вісник НГУ. – 2007. – № 7. – С. 10–14.
9. Бондаренко М. О., Мечник В. А., Супрун М. В. Енергетичний стан і механізми перенесення маси при гарячому пресуванні сплавів Fe–Cu–Ni–Sn і Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 2. – С. 463–472.
10. Бондаренко М. О., Мечник В. А. Вплив технологічних режимів гарячої допресовки на структуру і властивості композитів Алмаз – Fe–Cu–Ni–Sn для породоруйнівних інструментів // Наук. пр. ДонНТУ. Сер. «Гірничо-геологічна». – 2011. – Вип. 11(181). – С. 143–149.

Поступила 07. 06. 11