

УДК 621.921

С. А. Кухаренко, Е. А. Пащенко*, В. Н. Ткач (г. Киев)

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

*lab6_1@ism.kiev.ua

Особенности межфазной границы стеклометаллических покрытий порошков сверхтвердых материалов с металлической матрицей

Изложены и обобщены основные результаты по исследованию особенностей формирования межфазной границы стеклопокрытий на порошках алмаза и cBN с металлами – связующими шлифовального инструмента. Показано, что взаимная диффузия, происходящая в контактной зоне, приводит к повышению адгезии на границе раздела фаз, что обеспечивает прочное закрепление металлического покрытия на стеклоагрегате, а самого стеклоагрегата в металлической связке.

Ключевые слова: композиты, силикатное стекло, стеклопокрытие, адгезия, контактная зона, диффузия, металлическая связка.

ВВЕДЕНИЕ

Совершенно очевидна потребность в композиционных материалах с наиболее высокими прочностными характеристиками, теплостойкостью и наименьшим коэффициентом трения по различным материалам. Однако создание материалов, в которых сочетаются указанные свойства, является сложной задачей.

Интересным подходом для практической реализации такого сочетания свойств является создание на порошках сверхтвердых материалов (СТМ) покрытий, играющих роль переходного слоя между зернами абразива и связки и обладающих высокой адгезией как к поверхности абразива, так и в связке, что способствует повышению прочности закрепления зерен абразива в матрице инструмента и придание ему необходимых свойств. В зависимости от этих свойств в качестве покрытий используют металлы, сплавы, оксиды, силикаты и т. д.

Покрытия, формирующиеся из силикатных расплавов, получили широкое распространение на практике. Теоретическому обоснованию процессов образования покрытий, взаимосвязи физико-химических явлений с технологией нанесения покрытий, классификации их составов и способов нанесения посвящены работы [1, 2], термической устойчивости покрытий, сцеплению их с металлами и химической коррозии металлов под покрытием уделено внимание в [3].

Порошки СТМ со стеклопокрытием применяются в основном для изготовления инструмента на органических и металлических связках [1, 4]. Стеклопокрытия, наносимые на зерна алмаза и кубического нитрида бора (cBN),

должны не только обуславливать высокую износостойкость инструмента из СТМ, но и обеспечивать хорошее качество обработанной поверхности, большую производительность при обработке вязких материалов (например, железоуглеродистых сплавов или твердого сплава со сталью при наличии между ними вязкого припоя) в отличие от инструмента из СТМ без покрытия, который образует на обрабатываемой поверхности прижоги, приводящие к браку изделия.

Для повышения адгезии стеклопокрытия порошков СТМ к металлической связке разработаны стеклометаллические покрытия. При использовании металлизированных стеклоагрегатов в инструменте на металлической связке важно, чтобы в процессе изготовления инструмента имело место диффузионное взаимодействие на границе СТМ–покрытие–связка.

Целью данной работы было изучение особенностей межфазной границы стеклопокрытий на основе адгезионно-активного стекла на порошках алмаза и cBN с металлами – главными связующими инструмента из СТМ с целью разработки порошков СТМ со стеклопокрытиями, адгезионно-активных к металлическим связкам и используемых для изготовления на их основе абразивно-режущих инструментов.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны порошки СТМ со стеклопокрытиями, представляющие собой агрегаты, состоящие из 5–20 зерен, связанные между собой натрийтитаноборосиликатным стеклом в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 1). Небольшое значение контактного угла смачивания стекла ($\theta = 18^\circ$ при температуре 800°C), как правило, обеспечивает высокую кроющую способность покрытия и его сплошность [1]. Нанесение стеклопокрытия на порошки СТМ осуществляли гранулированием по методу окатывания. Затем на стеклоагрегаты наносили химическим способом никелевое и электрохимическим способом медное покрытие различной толщины. Из металлизированных стеклоагрегатов формировали образцы для исследований, идентичные рабочему слою абразивных инструментов. Образцы представляли собой композиционный абразивсодержащий материал, в котором в качестве твердой дисперсной фазы использовали зерна алмаза или cBN со стеклометаллическим покрытием, а в качестве матричной (связующей) фазы – металлическую связку М1-10.

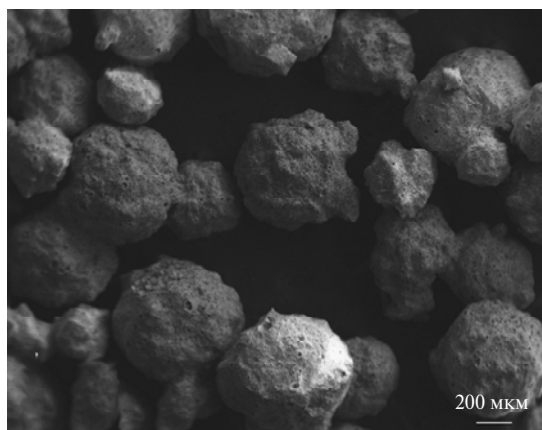


Рис. 1. Внешний вид алмазно-стеклянных агрегатов.

Для изучения поверхностной структуры и процессов, происходящих на межфазной границе стеклопокрытие–металлическая пленка–металлическая связка использовали метод растровой электронной микроскопии и рентгеноспектральный микроанализ с программно-цифровой обработкой изображения на микроскопе РЭМ Zeiss EVO 50 (разрешение – 1 нм).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термообработка является наиболее ответственной операцией при нанесении стеклопокрытий, при которой завершаются все физико-химические процессы, обеспечивающие формирование агрегатов с оптимальными физико-механическими характеристиками. Критерием при выборе температуры формирования стеклопокрытий служит прочность агрегатов (разрушающая нагрузка на зерно). Как пример на рис. 2 представлена зависимость прочности стеклоагрегатов, содержащих порошки кубонита КР 125/100, изготовленных из стекол различных оксидных систем.

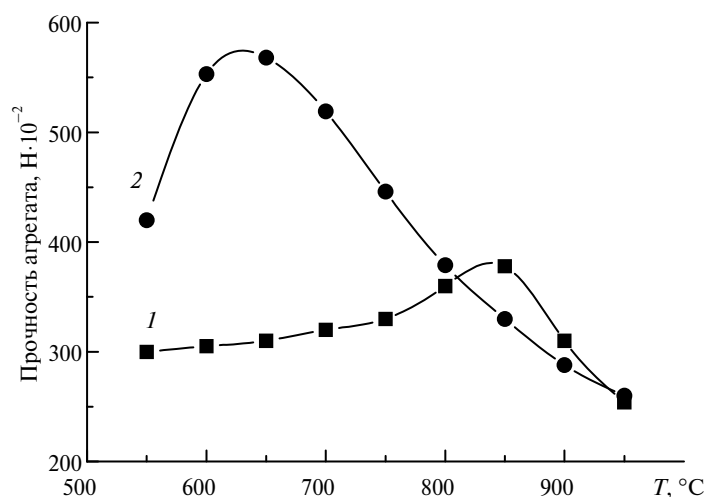


Рис. 2. Зависимость прочности кубонито-стеклянных агрегатов, изготовленных из стекла системы $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (1) и смеси стекол в системах $\text{Na}_2\text{O-CaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (2), от температуры.

Как видно на рис. 2, при формировании покрытий на порошки сBN свинцовоцинкборосиликатным стеклом (кривая 1) оптимальный температурный интервал термообработки агрегатов составляет 830–850 $^{\circ}\text{C}$, о чем свидетельствует наивысшая прочность агрегатов. Такая же температура термообработки и при нанесении покрытий на порошки алмаза натрийтитаноборосиликатным стеклом. Дальнейшее повышение температуры термообработки при формировании покрытий нежелательно из-за начинающейся термической деструкции порошков СТМ и снижения их механической прочности.

Кроме того, стекло системы $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ отличается высокой кристаллизационной способностью и низкой температурой трансформации. Связь Pb-O намного слабее, чем связь Si-O , поэтому прежде всего разрываются связи Pb-O и прочность свинцовых стекол значительно меньше, чем прочность стекол, содержащих меньшие по размерам двухзарядные катионы. Более низкая температура размягчения обусловлена малой прочностью связи Pb-O . Только достаточное количество прочных связей Si-O может повысить

прочность стекла, что и достигается совместной термообработкой смесей исследованных стекол.

В процессе исследования взаимодействия в смеси стекол оксидных систем $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-CaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ установлено, что введение в кристаллизующееся стекло некристаллизующегося сдвигает пик кристаллизации первого в сторону более низких температур за счет растворения и диффузии легкоплавких компонентов некристаллизующегося стекла, которые становятся центрами нуклеации [5]. Взаимная диффузия, происходящая на контактной границе стекол оксидных систем $\text{Na}_2\text{O-CaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, начиная с температуры 460°C , приводит к взаимодействию в системе стекол с образованием новой кристаллической фазы – ларсенита (PbZnSiO_4), что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3).

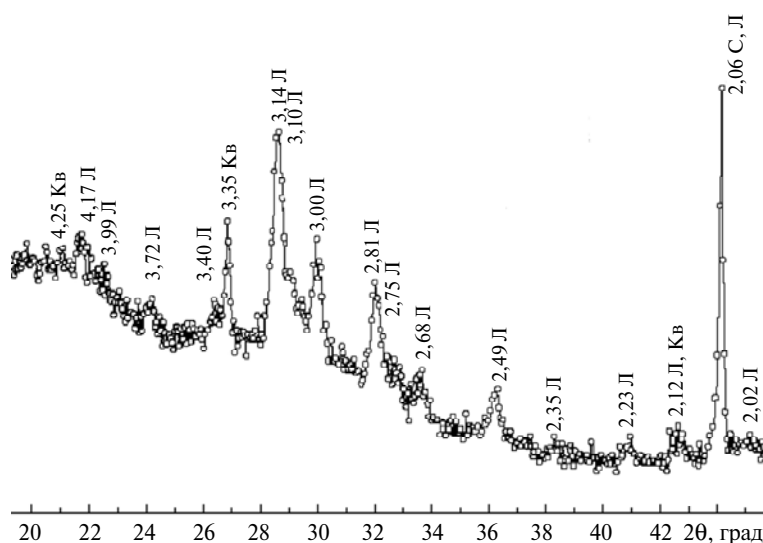


Рис. 3. Дифрактограмма композита с алмазным микропорошком АСМ 3/2 на основе смеси натрийтитаноборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол, термообработанных при температуре 460°C : Л – ларсенит; Кв – α -кварц; С – алмаз.

На дифрактограмме алмазсодержащего композита на основе смеси натрийтитаноборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол (см. рис. 3) присутствуют интенсивные отражения ларсенита ($4,14 \cdot 10^{-10}$, $3,99 \cdot 10^{-10}$, $3,72 \cdot 10^{-10}$, $3,40 \cdot 10^{-10}$, $3,14 \cdot 10^{-10}$, $3,10 \cdot 10^{-10}$, $3,00 \cdot 10^{-10}$, $2,81 \cdot 10^{-10}$, $2,75 \cdot 10^{-10}$, $2,68 \cdot 10^{-10}$, $2,49 \cdot 10^{-10}$, $2,35 \cdot 10^{-10}$, $2,23 \cdot 10^{-10}$, $2,12 \cdot 10^{-10}$, $2,06 \cdot 10^{-10}$, $2,02 \cdot 10^{-10}$ м) [6], алмаза ($2,06 \cdot 10^{-10}$ м) [7], а также незначительное количество α -кварца ($4,25 \cdot 10^{-10}$, $3,35 \cdot 10^{-10}$, $2,12 \cdot 10^{-10}$ м) [8].

С повышением температуры количество растворенного стекла увеличивается и образуются псевдокомпозиты с высокой смачивающей способностью по отношению к алмазу и кубониту, которые имеют лучшие физико-механические свойства, чем исходные стекла, а также они обладают высокой прочностью удержания СТМ в стекломатрице.

Сочетание стекол с различной температурой трансформации в системах $\text{Na}_2\text{O-CaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (см. рис. 2, кривая 2) позволило при нанесении стеклопокрытий на порошки cBN снизить температуру термообработки на $200\text{--}250^\circ\text{C}$ в зависимости от вида и зернистости абра-

жива, что способствует существенному снижению энергопотребления и в то же время улучшению физико-механических характеристик стеклопокрытий – прочность агрегатов, содержащих порошки cBN и покрытых смесью стекол в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ почти в 2 раза выше, чем сформированных из чистого стекла системы $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Прочность агрегатов зависит от соотношения прочности кристаллической (порошки СТМ) и связующей (стекло) фаз, а также прочности их соединения в единое твердое тело (адгезии на границе контакта СТМ–стекло). В зависимости от условий работы инструмента в нем используют порошки алмаза или cBN с заданными свойствами, обеспечивающими эффективную обработку материала.

Одним из способов повышения механической прочности стекловидных покрытий и материалов является нанесение на них различных металлических покрытий, что позволяет придать им необходимые свойства. Это обеспечивает новые свойства инструмента, изготовленного на основе такого стеклокомпозита.

Металлические связки обычно содержат порошки меди, олова, сурьмы, железа, кобальта и др. с добавками неметаллических наполнителей различного функционального назначения. Используемые металлы не обладают высокой адгезией к стеклам, применяемым для нанесения покрытий на порошки алмаза и cBN. Это следует из того, что изменение свободной энергии Гиббса возможных реакций типа $\text{Me}'\text{O}_{\text{стекло}} + \text{Me}''_{\text{связка}} = \text{Me}''\text{O} + \text{Me}'$ на контактной границе покрытие–связка имеет положительное значение, т. е. взаимодействие стекла с металлом связки не наблюдается. В связи с отсутствием химического взаимодействия между фазами при температуре изготовления инструмента достаточно прочное закрепление агрегатов в металлической матрице инструмента не обеспечивается.

При нанесении на порошки СТМ со стеклопокрытием металлических покрытий результаты испытаний по определению разрушающей нагрузки на стеклоагрегат показали, что по прочностным характеристикам металлизированные медью стеклоагрегаты имеют прочность в 1,5, а никелем – в 1,75 раза выше исходных порошков СТМ со стеклопокрытиями (рис. 4). Меньшие значения показателя прочности стеклоагрегатов обусловлены тем, что расплав стекла плохо заполняет трещины, поры и другие дефекты поверхности зерен кубонита. Кроме того, в результате плохого заполнения дефектов на поверхности зерен сохраняются непокрытые участки, которые непосредственно взаимодействуют с кислородом воздуха при термообработке стеклоагрегата. Образовавшийся газ вследствие высокой вязкости расплава полностью не удаляется из него. При охлаждении газ остается в стеклофазе и тем самым вызывает увеличение пористости агрегатов, что приводит к снижению их прочности. Нанесение металлических покрытий на стеклоагрегат способствует заполнению дефектов его поверхности и нанесению равномерной пленки металла, препятствующей прямому взаимодействию кислорода с углеродом. Металлические покрытия тормозят образование и рост микротрещин, что позволяет получать стеклометаллические агрегаты с максимальными показателями прочности.

Взаимная диффузия, происходящая на контактной границе кубонито-стеклянный агрегат–никелевое покрытие–металлическая связка при температуре спекания композита 600 °С приводит к взаимодействию в системе стеклометаллический агрегат–связка с образованием, кроме cBN, ряда интерметаллидов (Cu_5Zn_8 , CuAl_2 , Ni_3Ti), новой кристаллической фазы силиката алюминия типа силлиманита (Al_2SiO_5) и повышению адгезии на границе раздела фаз, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (табл. 1).

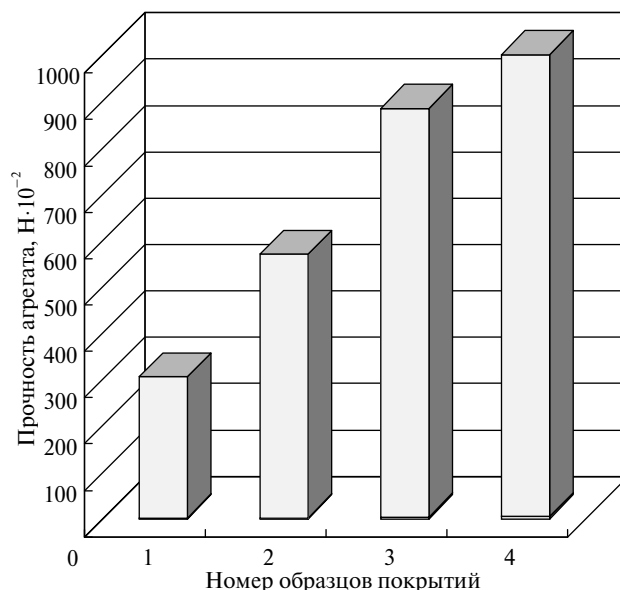


Рис. 4. Диаграмма влияния металлизации стеклоагрегатов, содержащих порошок кубонита КР 125/100, на их прочность: 1 – порошок кубонита, покрытый стеклом в системе PbO–ZnO–B₂O₃–SiO₂; 2 – порошок кубонита, покрытый смесью стекол в системах Na₂O–CaO–TiO₂–B₂O₃–SiO₂ и PbO–ZnO–B₂O₃–SiO₂; 3 – кубонитовые стеклоагрегаты из смеси стекол, металлизированные медью (8 % (по массе)); 4 – кубонитовые стеклоагрегаты из смеси стекол, покрытые никелем (12 % (по массе)).

Таблица 1. Основные фазы, образованные в результате диффузионного взаимодействия стеклометаллических агрегатов и элементов металлической связи

Угол 2θ, град	Интенсивность I	d, 10 ⁻¹⁰ м	Фаза
20,63	79,80	4,30	CuAl ₂ [11]
26,68	91,60	3,34	Al ₂ SiO ₅ [6]
29,40	62,20	3,03	CuAl ₂
31,38	61,60	2,85	Al ₂ SiO ₅
34,22	83,80	2,62	Al ₂ SiO ₅
35,15	116,20	2,55	Cu ₅ Zn ₈ [10]
36,00	87,80	2,49	Al ₂ SiO ₅
37,50	60,60	2,4	Al ₂ SiO ₅
37,90	246,20	2,37	CuAl ₂ , Al ₂ SiO ₅
42,20	105,60	2,14	CuAl ₂ , Al ₂ SiO ₅
43,06	210,60	2,10	BN [9], Cu ₅ Zn ₈ , CuAl ₂ , Ni ₃ Ti
43,72	87,60	2,07	Al ₂ SiO ₅ , Ni ₃ Ti [8]
47,40	54,20	1,92	CuAl ₂ , Ni ₃ Ti
48,45	43,20	1,88	Cu ₅ Zn ₈
52,58	64,40	1,74	BN, Cu ₅ Zn ₈ , Ni ₃ Ti
56,55	56,60	1,62	CuAl ₂
60,60	44,00	1,53	BN, Al ₂ SiO ₅
63,26	72,40	1,47	Cu ₅ Zn ₈ , Al ₂ SiO ₅

Таблица 1. (Продолжение)

65,24	57,40	1,43	Al ₂ SiO ₅
69,25	40,50	1,36	CuAl ₂
75,95	42,60	1,27	BN, Cu ₅ Zn ₈ , CuAl ₂
79,40	80,00	1,21	Cu ₅ Zn ₈ , Al ₂ SiO ₅ , Ni ₃ Ti
81,05	40,20	1,18	BN, CuAl ₂

Стеклометаллические покрытия играют роль переходного слоя между зернами абразива и связки и обладают высокой адгезией как к поверхности абразива, так и к связке, что способствует повышению прочности закрепления зерен абразива в матрице инструмента.

Таким образом, нанесением на порошки СТМ со стеклопокрытием металлических покрытий получаем композиционные покрытия, включающие неметаллическую и металлическую составляющие и отличающиеся от чистых стеклопокрытий более прочным закреплением агрегатов в металлической матрице и повышенной адгезией к металлической связке.

Диффузионное взаимодействие на межфазной границе кубонито-стеклянный агрегат–никелевое покрытие–металлическая связка подробно освещено в [12]. Показано, что взаимная диффузия, происходящая на контактной границе кубонито-стеклянный агрегат–никелевое покрытие–металлическая связка при температуре спекания композита 600 °С приводит к взаимодействию в системе с образованием новых кристаллических фаз и обеспечивает увеличение адгезии в контактной зоне.

На рис. 5 представлено РЭМ-изображение структуры излома образца композита, состоящего из металлизированных медью (8 % (по массе)) стеклоагрегатов, содержащих порошки кубонита марки КР 125/100, и металлической связки М1-10. Как видно из структуры композита, стеклоагрегаты прочно закреплены в связке и по границе стеклоагрегата равномерно распределено тонким слоем медное покрытие. Оценить влияние толщины медной пленки на стеклоагрегате на диффузионные потоки по данным микрорентгеноспектрального анализа не представляется возможным, так как в металлической связке М1-10 находится 32 % (по массе) меди и поэтому нельзя разграничить диффузию меди со связки и с медного покрытия.

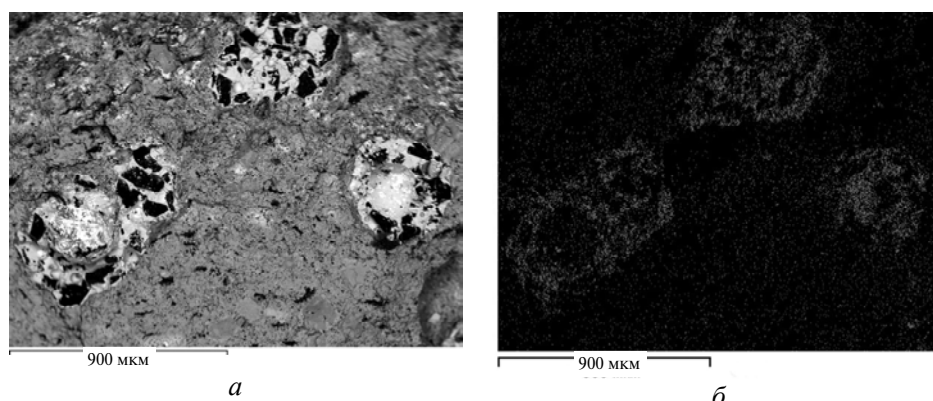
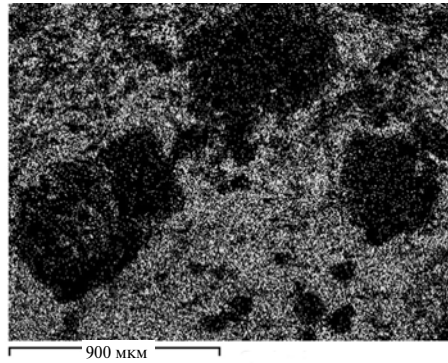


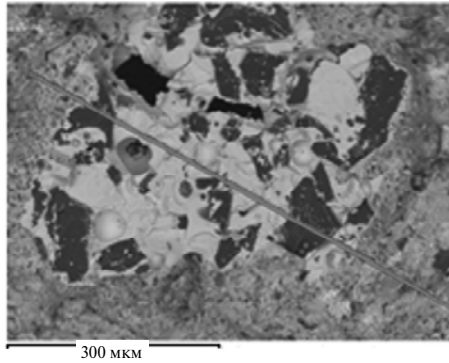
Рис. 5. Микроструктура излома композита кубонито-стеклянный агрегат (металлизированный медью) – металлическая связка М1-10: электронное изображение (а), изображение в $\text{CuK}\alpha$ - (б) и $\text{SiK}\alpha$ - (в) излучении; РЭМ Zeiss EVO 50.



б

Рис. 5. (Продолжение).

Однако видно, что микрорентгеноспектральный анализ элементов на границе кубонитовый стеклоагрегат–медное покрытие–металлическая связка фиксирует микродиффузию элементов связки (Al, Cu, Zn, Sn) в стеклоагрегат (рис. 6, б) и элементов стекол – в металлическую связку (рис. 6, в).



а

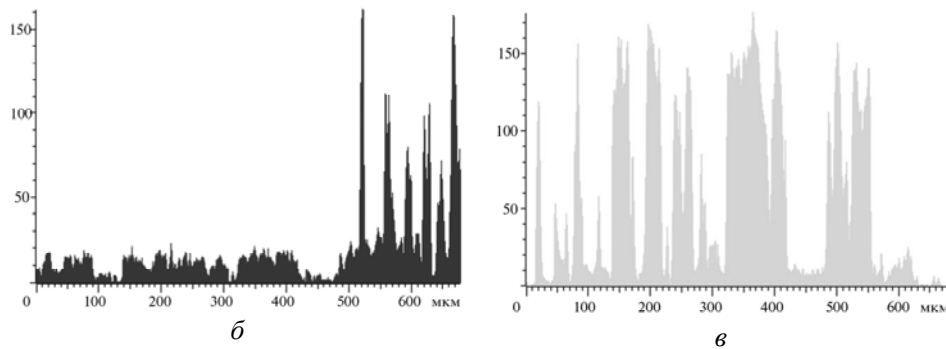


Рис. 6. Электронное изображение стеклометаллического агрегата (а) и рентгеноспектральное распределение меди (б) и кремния (в) на границе контакта кубонито-стеклянный агрегат–медное покрытие–металлическая связка; РЭМ Zeiss EVO 50.

Диффузионное взаимодействие на межфазной границе кубонито-стеклянный агрегат–медное покрытие–металлическая связка подтверждает и элементный рентгеноспектральный анализ, представленный в табл. 2. Точки анализа на РЭМ-изображении структуры излома образца, состоящего из металлической связки М1-10 со стеклометаллическими агрегатами, представлены на рис. 7. Анализ спектра в точке 6, находящейся внутри гранулы, пока-

зывает незначительное количество алюминия, меди, цинка (см. табл. 2). Для элементов стеклопокрытия (см. рис. 7, спектры 3 и 4), в частности для кремния, также наблюдается микродиффузия в металлическую связку композита (см. табл. 2, спектры 3 и 4).

Таблица 2. Элементный состав на границах контактов кубонито-стеклянный агрегат–медное покрытие–металлическая связка

Элементы	Элементный состав структуры излома образцов в точках анализа, % (по массе)							
	Номер спектра						максимум	минимум
	1	2	3	4	5	6		
B	38,58	35,11	20,12				38,58	20,12
C			5,58		3,62		5,58	3,62
N	60,42	37,48	4,38	0,00		31,24	60,42	0,00
O		18,49	2,77	12,31	5,25	29,07	29,07	2,77
Si		1,33	0,23	0,54		8,36	8,36	0,23
Ti		0,45		1,45	44,07	18,36	44,07	0,45
Pb						7,16	7,16	7,16
Cu	0,54	2,49	39,61	4,51	48,35	1,70	48,35	0,54
Al	0,18	2,89	12,67	1,44	11,66	1,56	12,67	0,18
Zn		1,76	11,86	19,78	25,63	0,85	25,63	0,85
Sn			2,78	15,97			15,97	2,78

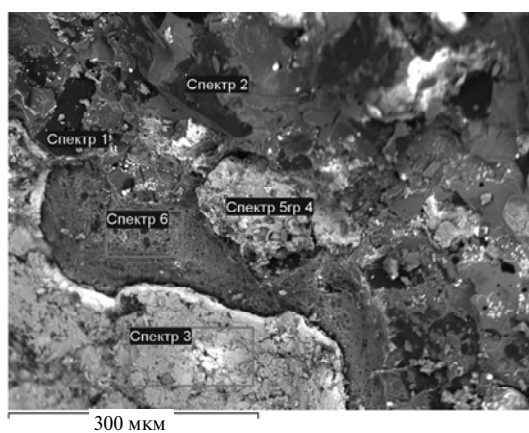


Рис. 7. Точки анализа на РЭМ-изображении структуры излома образца, состоящего из металлической связки М1-10 с кубонито-стеклянными агрегатами, металлизированными медью (8 % (по массе)).

На межфазной границе металлическая связка–стеклометаллическое покрытие протекают диффузионные процессы, приводящие к взаимодействию в системе с образованием новых кристаллических фаз и обеспечивающие увеличение адгезии в контактной зоне. Увеличение адгезии на границе контакта стеклометаллического покрытия с металлической связкой и повышение прочности стеклоагрегатов в связи с нанесением на них тонкой металлической пленки обеспечивают прочное закрепление стеклометаллических агрегатов в рабочем слое инструмента и тем самым повышает износостойкость кругов, изготовленных на их основе.

Таким образом, в процессе термической обработки стеклоагрегатов с покрытиями, полученными химическим и электрохимическим осаждением металлов (никеля и меди соответственно) происходит миграция атомов металлов в стекло, что подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа. Вполне очевидно, что интенсивность диффузионных потоков и, соответственно, степень насыщения поверхностных слоев стекла металлами, зависит от температуры термообработки. Однако, поскольку гранулы подвергаются термической обработке в составе металлической связки, температура не может использоваться в качестве фактора, позволяющего регулировать миграционные потоки на границе раздела стекло–металлическое покрытие. Она жестко привязана к оптимальным условиям спекания порошковой композиции.

С другой стороны, известно, что внедрение примесных атомов в пространственную сетку стекла приводит к формированию в нем напряжений сжатия [13]. Величина этих напряжений зависит от физико-химической природы стекла и внедренных атомов, а также от характера пространственного распределения последних в свободном объеме между цепями из кремнекислородных и борокислородных группировок. Известно также, что средний предел прочности гранул при сжатии может существенно увеличиваться с ростом сформированных в них внутренних сжимающих напряжений [1].

В отличие от температуры спекания инструментальных композитов на металлических связках, содержащих алмазы или cBN в составе металлизированных стеклоагрегатов, толщина пленок металла на стеклоагрегатах допускает варьирование в достаточно широких пределах. Коэффициент термического расширения (КТР) боросиликатного стекла, образующего гранулы, приближен к КТР алмаза ($3,7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [14]. Как медь, так и никель, использованные для металлизации стеклоагрегатов, имеют значительно большие значения КТР ($16,6$ и $14,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно) [15]. Это позволяет предположить, что внутренние напряжения в агрегатах, сформированные в процессе термообработки, могут быть обусловлены несоответствием КТР стеклопокрытия гранул и пленки нанесенного на них металлического покрытия.

В таком случае величина сжимающих напряжений в стеклоагрегатах и связанный с ними показатель прочности агрегата (разрушающая нагрузка на зерно) должны монотонно возрастать с увеличением толщины покрытия. Однако для агрегатов, подвергнутых термообработке, соответствующей условиям спекания металлоалмазных композитов, наблюдается экстремальная зависимость показателя прочности при раздавливании от толщины металлических покрытий (рис. 8).

Предложена модель матричной системы (рис. 9, а) и метод вычисления равновесной концентрации атомов никеля, продиффундировавших в стеклогранулу (см. рис. 8, б) для случая, когда форма стеклоагрегата близка к шарообразной.

В предполагаемой модели (см. рис. 9, а) шарообразное зерно находится внутри матричного слоя стекла, обладающего эффективными характеристиками стеклоагрегата, который, в свою очередь, покрыт тонкой пленкой химического никеля. Следовательно, расчет сводится к определению равновесной концентрации атомов никеля, мигрировавших в стекло, от толщины покрытия.

Как показали эксперименты (см. рис. 9, б), для исследованных металлов в пределах исследуемых толщин покрытий существует степенная зависимость равновесной концентрации атомов металла, мигрировавших в стекло, от толщины покрытия, с показателем степени $\sim 0,5$ ($\bar{C} = \alpha h^{0,5}$).

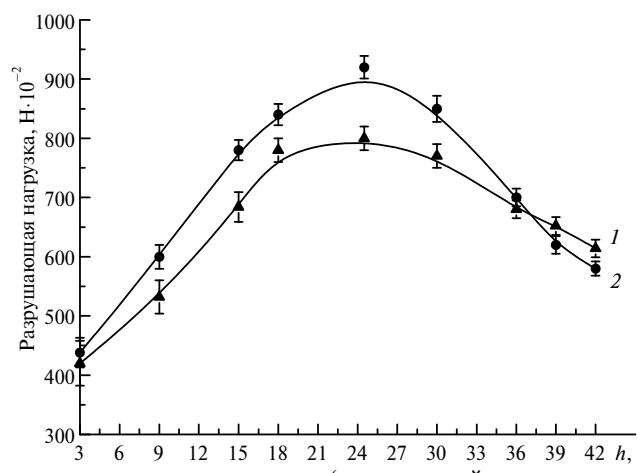


Рис. 8. Зависимость показателя прочности (разрушающей нагрузки на зерно) металлоалюминидных композитов от толщины медного (1) и никелевого (2) покрытия.

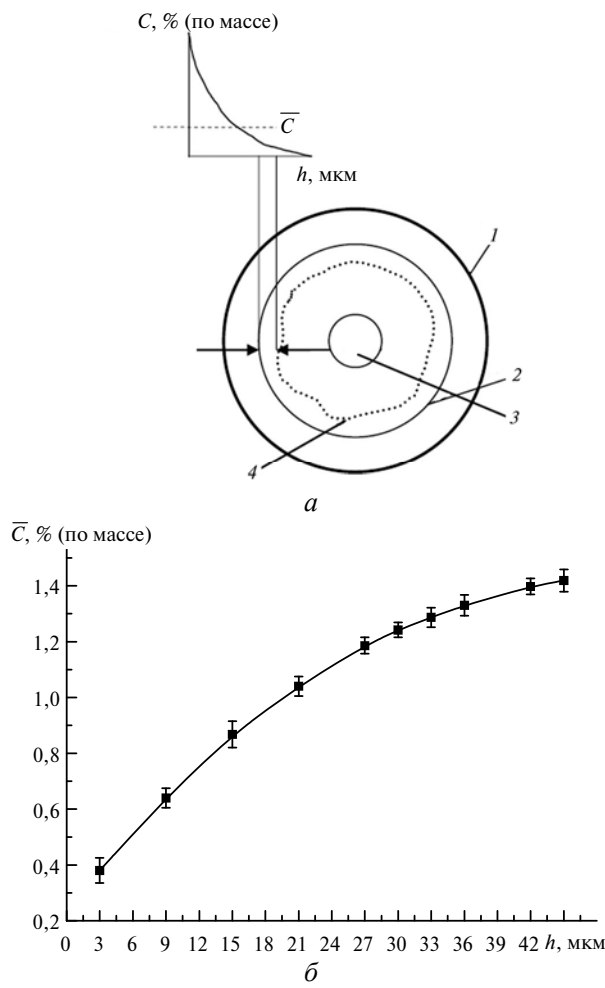


Рис. 9. Модель матричной системы (а) и зависимость равновесной концентрации атомов никеля, мигрировавших в стекло (б), от толщины покрытия: 1 – никелевое покрытие; 2 – стеклоагрегат; 3 – зерно сВN; 4 – глубина никеля, продиффундировавшего в стеклоагрегат.

Следовательно, поле упругих напряжений в системе стеклоагрегат–металлическое покрытие выступает движущим фактором, усиливающим диффузию атомов металла в стекло в условиях термообработки. При этом структурные последствия насыщения поверхностных слоев стеклоагрегатов мигрировавшими в них атомами металла оказались более действенным фактором, чем несоответствие КТР стеклоагрегата и металлического покрытия. В частности, методом рентгеновского малоуглового рассеяния были исследованы модельные системы, представляющие собой порошки стекол с нанесенными на них металлическими покрытиями различной толщины. После термообработки пленку металла удаляли путем травления и оценивали вклад мигрировавших в стекло атомов металла в рассеяние (рис. 10).

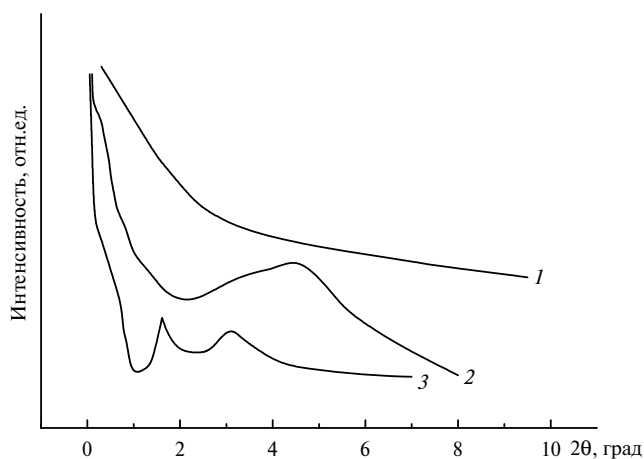


Рис. 10. Вклад мигрировавших в стекло атомов металла в рентгеновское малоугловое рассеяние при толщине никелевого покрытия 3 (1), 25,5 (2), 45 (3) мкм.

Форма кривых рассеяния свидетельствует о том, что, начиная с определенной концентрации, обусловленной толщиной металлической пленки, в пространственной сетке стекла происходит агрегирование внедренных атомов металла. При этом толщина пленки металла, соответствующая концентрации внедренных атомов, при которой начинается их агрегирование (образование кластеров) во всех случаях практически совпадает с толщиной пленки, обуславливающей максимальный показатель прочности при раздавливании для термообработанных металлизированных агрегатов. Вероятно, изменение температуры термообработки приведет к изменению оптимальной толщины покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обоснованы и реализованы методы регулирования свойств порошков СТМ со стеклопокрытием при использовании стеклоосновы различного химического состава, режимов их термообработки и за счет нанесения на них металлических покрытий с целью повышения адгезионной активности к поверхности стеклопокрытий металлов – связующих абразивного инструмента.

Показано, что при нанесении на порошки СТМ со стеклопокрытием медных и никелевых покрытий получаем композиционные покрытия, включающие неметаллическую и металлическую составляющие и отличающиеся от чистых стеклопокрытий в 1,5–1,75 раза лучшими физико-механическими характеристиками, более прочным закреплением агрегатов в металлической матрице и повышенной адгезией к металлической связке.

Обнаружена зависимость равновесной степени диффузионного насыщения боросиликатных стекол металлами (Ni, Cu) от толщины металлических пленок как источников диффузионных потоков. Показано, что при сферической симметрии стеклянных агрегатов движущим фактором, усиливающим диффузию, выступает поле упругих напряжений в системе стеклоагрегат–покрытие. Для исследованных металлов в пределах исследованных толщин покрытий существует степенная зависимость равновесной концентрации металла в стекле от толщины покрытия, с показателем степени $\sim 0,5$.

Викладено і узагальнено основні результати по дослідженню особливостей формування міжфазної границі склопокривтів на порошках алмазу та cBN з металами – зв'язуючим шліфувального інструменту. Показано, що взаємна дифузія, яка відбувається в контактній зоні приводить до підвищення адгезії на межі розподілу фаз, що забезпечує міцне закріплення металевого покриття на склоагрегатах, а самого склоагрегату в металевій зв'язці.

Ключові слова: композити, силікатне скло, склопокривтя, адгезія, контактна зона, дифузія, металева зв'язка.

The article describes and summarizes the main results on the characteristics of the formation of the interface between glasscovered diamond and cBN powders and metal – bonds of grinding tools. It is shown that the mutual diffusion that occurs in the contact area, leads to an increase in adhesion at the interface, which provides a strong binding of aggregates of glass to metal counting and to metal bond.

Keywords: composites, silicate glass, glasscover, adhesion, contact area, diffusion, metal bond.

1. Шило А. Е. Стеклопокрытия для порошков сверхтвердых материалов. – К.: Наук. думка, 1988. – 208 с.
2. Антен А. А. Температурустойчивые неорганические покрытия. – Л.: Химия, 1967. – 240 с.
3. Журавлев Г. И. Химия и технология термостойких неорганических покрытий. – Л.: Химия, 1975. – 300 с.
4. Кухаренко С. А., Лавриненко В. И., Девицкий А. А., Барановская Е. А. Эксплуатационные свойства стеклопокрытий для порошков cBN // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 465–470.
5. Кухаренко С. А., Шило А. Е., Бондарев Е. К. Структурные превращения в смеси стекол натрийборосиликатной и свинцовоцинкборосиликатной систем при нагреве // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 4. – С. 47–55.
6. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 868 с.
7. Курдюмов А. В. Методы получения, свойства и применение нитридов. – К.: Наук. думка, 1972. – 326 с.
8. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения. – М.: Металлургия, 1970. – 107 с.
9. Powder Diffraction File Search Manual. ASTM. – USA, 1976. – N 25–1033.
10. PCPDFWIN v.1.30. N 25-1228. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. – USA, 1997.
11. PCPDFWIN v.1.30. N 25-0012. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. – USA, 1997.
12. Пащенко Е. А., Кухаренко С. А., Лавриненко В. И., Ткач В. Н. Особенности формирования межфазной границы стеклопокрытий на порошках СТМ с полимерными и металлическими связующими шлифовальных инструментов // Инструментальный світ. – 2015. – № 1–4 (61–64). – С. 61–64.
13. Воронин Г. А., Шило А. Е. Термические напряжения в материалах на основе абразива и связующего // Сверхтв. материалы. – 1982. – № 5. – С. 19–22.
14. Физические свойства алмаза: Справ. / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
15. Ларионов Л. Н., Юрченко Ю. Ф. Тепловые свойства металлов и сплавов: Справ. – К.: Наук. думка, 1985. – 438 с.

Поступила 25.01.16