

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

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРО- И НАНОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ АЛМАЗ – МАТРИЦА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ АЛМАЗ – Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂

С использованием методов физического материаловедения установлены закономерности и раскрыты механизмы влияния параметров горячей допрессовки на формирование микр- и наноструктуры в переходной зоне алмаз – матрица и исследовано их влияние на механические характеристики композитов Алмаз – Fe-Cu-Ni-Sn с добавками CrB₂. Установлены параметры системы, обеспечивающие полное обезуглероживание при формировании композиций путем образования стабильных прослоек Fe₃C, Cr₃C₂, Cr₇C₃ толщиной 5-50 нм в переходной зоне, а также существенное повышение износостойкости и эксплуатационных свойств композитов.

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

Введение

Композиционные алмазосодержащие материалы (КАМ) на основе порошков железа, меди, никеля и олова широко используют для изготовления отрезных кругов, канатных пил, шлифовальных и других инструментов для камнеобрабатывающей и добывающей промышленности. Такие КАМ изготавливают горячим прессованием, горячим изостатическим прессованием, свободным спеканием, а также свободным спеканием с использованием последующего горячего прессования [1]. Для улучшения структуры и повышения показателей износостойкости и эксплуатационных свойств КАМ в их состав вводят добавки диборида хрома (CrB₂) в малых количествах по сравнению с основными компонентами [1; 2].

Несмотря на большое количество публикаций в этой предметной области много вопросов остаются дискуссионными и требуют тщательного исследования. Введение необходимого количества в состав шихты алмаз – 51%Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn CrB₂ при правильном сочетании давления и продолжительности горячей допрессовки композиции, которая подвергалась свободному спеканию при температуре 800 °С в течение 60 мин, способствует улучшению структуры с одновременным улучшением механических характеристик КАМ [3; 4]. Избыток CrB₂ в составе исходных веществ, превышение давления горячей допрессовки и, наоборот, снижение этих параметров не позволяет получить КАМ требуемой структуры и высокой износостойкости. В первом случае в матрице вокруг алмаза образуются трещины и сколы, что приводит к разрушению переходной зоны по механизму интенсивного растрескивания, преждевременному выпадению частиц алмаза с матрицы и, как следствие, интенсивному изнашиванию КАМ. Во втором случае в переходной зоне проявляются графитовые включения, микропустоты и другие недостатки. Результаты исследований КАМ этой системы [5–7] свидетельствуют о возможности формирования в переходной зоне алмаз–матрица выраженной иерархии структурных неоднородностей.

До настоящего времени не остаются неисследованными процессы формирования структурных неоднородностей в переходной зоне за счет взаимодействия углерода, образовавшегося при часитчной графитизации алмазов, с компонентами матрицы, которые могут существенно влиять на служебные и эксплуатационные свойства КАМ. Установление закономерностей диффузионного формирования стабильных наноструктурных образований в переходной зоне алмаз – матрица имеет фундаментальное значение для получения таких КАМ различного функционального назначения.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований особенностей формирования микро- и наноструктурных образований в переходной зоне алмаз – матрица и их вли-

яние на механические свойства композитов Алмаз – 49,98% Fe–31,36% Cu–8,82% Ni–7,84%Sn–2,0% CrB₂ (здесь и далее –% (мас.)), полученных свободным спеканием при температуре 800 °С в течение 60 мин с последующей горячей допрессовкой при различных технологических режимах.

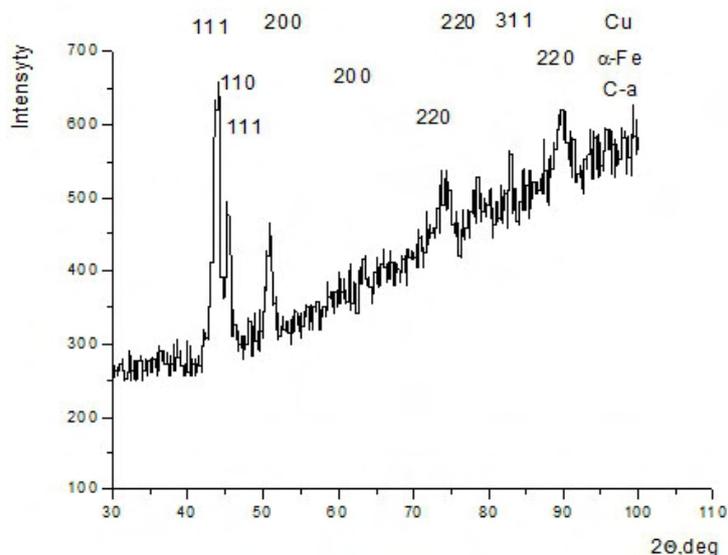
Материалы и методы исследований

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), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73) и диборида хрома (Донецкий завод химических реактивов). Способы приготовления исходных веществ, алмазосодержащей шихты и получения образцов КАМ детально описаны в [8].

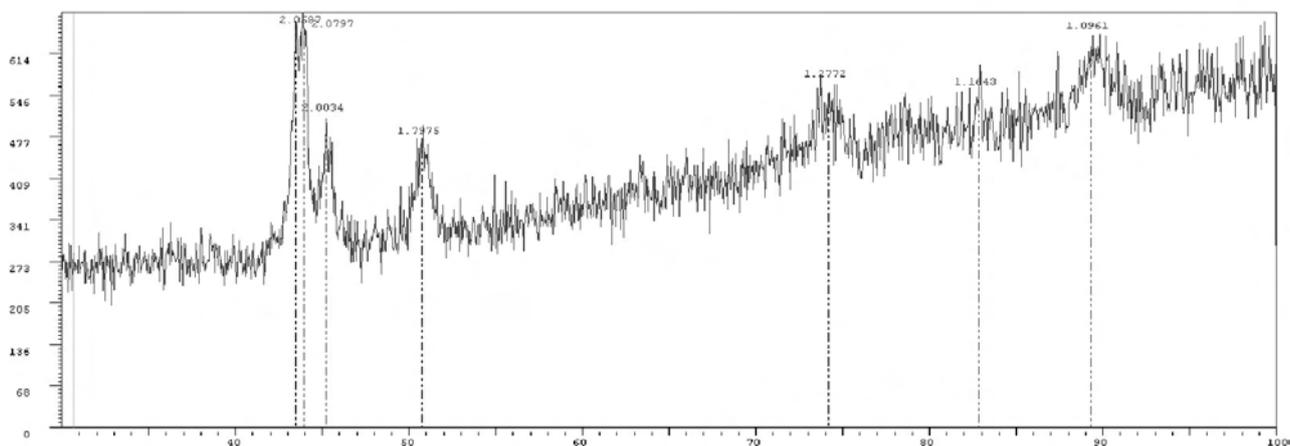
Электронно-микроскопические изображения переходной зоны алмаз – матрица образцов КАМ и соответствующие дифрактограммы получили с помощью трансмиссионного микроскопа SELMI TEM при ускоряющем напряжении 125 кВ при кратности увеличения 100000–300000. Тонкие фольги для исследования получили электролитическим полированием в электролите 20% HClO₄ + 30% HNO₃ + H₂O. Съемку дифрактограмм производили 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 4,91Н по стандартной методике. Отпечатки осуществляли в фазах, не содержащих частиц алмаза и диборида хрома. При испытании на прочность определяли пределы прочности при сжатии и изгибе по стандартной методике (погрешность ≤ 5%). На износостойкость образцы КАМ испытывали в промышленных условиях на стационарном станке «Breton FR 800» при однопроходном резании гранита Капустинского месторождения толщиной 15 мм отрезными кругами диаметром 320 мм.

Результаты и обсуждения

Рентгеновскими исследованиями выявили, что при давлении около 100 МПа в процессе горячей допрессовки композиции Алмаз – 49,98% Fe–31,36% Cu–8,82% Ni–7,84%Sn–2,0% CrB₂, которая подвергалась свободному спеканию при температуре 800 °С в течение 60 мин, структура матрицы образца 1 состоит из фаз α-Fe, γ-Cu и C_{алмаз} (рис. 1). Результаты анализа полученных дифрактограмм свидетельствуют о том, что при формировании композиции углерод не взаимодействует с твердыми фазами α-Fe и CrB₂, или же о его отсутствии. Это может быть следствием того, что новых фаз здесь очень мало по сравнению с основными компонентами или же того, что заданные технологические условия для их образования не подходят.



a



б

Рис. 1. Дифрактограммы матрицы образца КАМ, полученного на основе шихты Алмаз – 49,98% Fe–31,36% Cu–8,82% Ni–7,84% Sn–2,0% CrB₂ свободным спеканием при температуре 800 °С в течение 60 мин с последующим горячим прессованием и давлением 160 МПа и продолжительности выдержки 2 мин.

Исследуем фазообразование в этой системе другими методами физического материаловедения. В результате исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что структура переходной зоны алмаз – матрица полученных образцов КАМ в зависимости от технологических режимов горячей допрессовки существенно отличается. Так, структура переходной зоны образца 1, полученного свободным спеканием при температуре 800 °С в течение 60 мин с последующим горячим прессованием при давлении $p = 100$ МПа и продолжительности выдержки $t = 1$ мин, состоит из фаз $\gamma\text{-Cu}$, Ni₃Sn и графитовых включений (рис. 2, а).

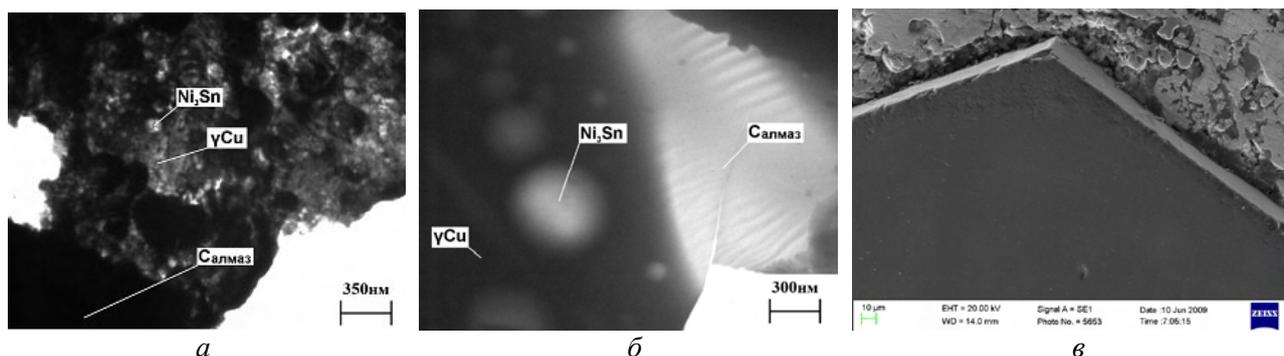


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения (ПЭМ) фрагментов переходной зоны алмаз – матрица образцов КАМ 1 (а) и 2 (б), полученных на основе исходной шихты свободным спеканием с последующим горячим прессованием при давлении $p = 100$ МПа и различной продолжительности процесса ; в – типичное изображение поверхности матрицы в окрестности алмаза (РЭМ) для образца 1: а – $t = 1$ мин; б – $t = 2$ мин

При этом в переходной зоне наблюдаются участки, разрушенные по механизму интенсивного растрескивания, что снижает служебные свойства и износостойкость КАМ. При увеличении продолжительности горячей допрессовки от одной до 2 мин в переходной зоне образца 2 кроме фаз γ -Cu и Ni_3Sn выявляются трещины по всей толщине переходного слоя (рис. 2, б). В этом случае на границе раздела алмаз – матрица матрица отслаивается от поверхности алмаза и появляются микропустоты на межфазных границах (рис. 2, в). Полученные результаты позволяют считать, что наличие жидкой фазы на основе тройной эвтектики Cu–Sn–Ni на границе раздела алмаз – матрица препятствует диффузии атомов углерода, которые образовались при частичной графитизации алмазов на этапе свободного спекания композиции, в кристаллическую решетку α -Fe и CrB_2 . Все это является причиной образования графитовых включений и несовершенства переходной зоны, что приводит к преждевременному выпадению частиц алмаза из матрицы КАМ и их интенсивному изнашиванию.

Структура переходной зоны образцов КАМ 3 и 4, полученных при большем давлении (160 МПа) в отличие от образцов 1 и 2, полученных при меньшем давлении (100 МПа), существенно отличается (рис. 3). Так, переходная зона алмаз – матрица образца 3, полученного в течение 2 мин, состоит из фазы α -Fe и карбидных прослоек Fe_3C толщиной 10–50 нм без графитовых включений, микротрещин и микропустот (рис. 3, а). При увеличении продолжительности горячей допрессовки от 2 до 3 мин в структуре переходной зоны образца 4 кроме фаз α -Fe, Fe_3C проявляются стойкие карбидные прослойки Cr_3C_2 толщиной 5–10 нм (рис. 3, б), которых не наблюдалось в образце 3. Характерная особенность этого образца состоит в отсутствии микропустот и микротрещин как на границе раздела алмаз – матрица, так и на межфазных границах, а структура матрицы вокруг алмаза не отличается зернистостью (рис. 3, в), что свидетельствует о структурном совершенстве и высоких алмазоудержании и износостойкости образца 4. Полученные результаты позволяют считать, что на этапе горячей допрессовки в исследуемой системе при давлении 160 МПа и продолжительности выдержки под давлением 3 мин (образец 4) происходит диффузия или гетеродиффузия атомов углерода, образовавшихся при частичной графитизации алмазных зерен на этапе свободного спекания, в кристаллическую решетку α -Fe и CrB_2 с одновременным совершенствованием структуры и улучшением служебных и эксплуатационных свойств КАМ.

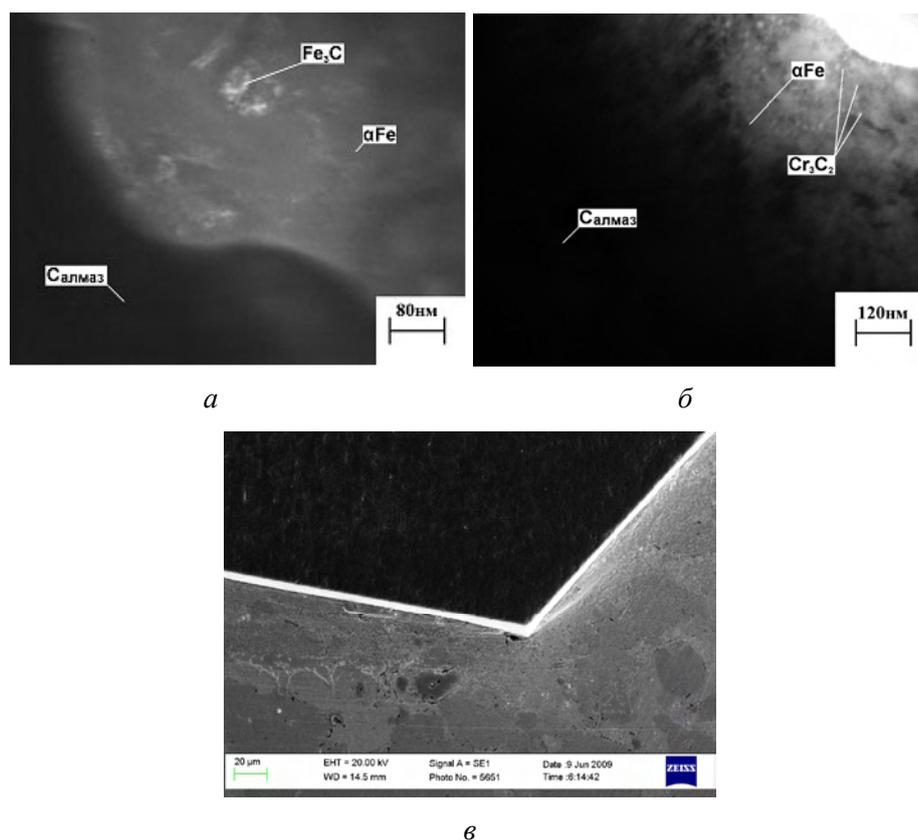


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для образцов 3 (а) и 4 (б); в – типичное изображение матрицы вокруг алмаза (РЭМ) для образца 4: при $p = 160$ МПа, $t = 2$ мин (а); $t = 3$ мин (б)

При повышении давления горячей допрессовки от 160 до 200 МПа в структуре переходной зоны алмаз – матрица образцов 5 и 6 независимо от продолжительности процесса кроме фаз α -Fe, Fe_3C , и Cr_3C_2 образуются прослойки из Cr_7C_3 толщиной 5 – 10 нм (рис. 4).

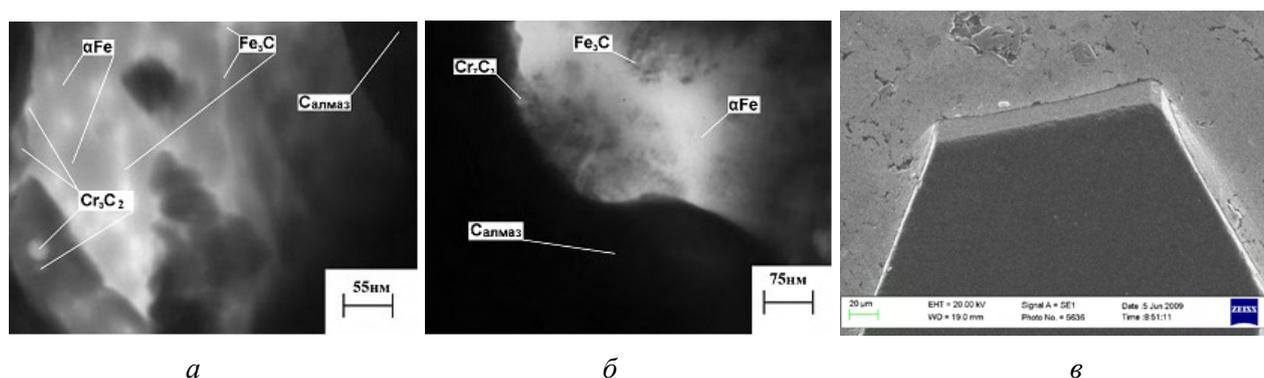


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для образцов 5 (а) и 6 (б); типичное изображение матрицы вокруг алмаза (РЭМ) для образца 6: при $p = 200$ МПа, $t = 2$ мин (а); $t = 3$ мин (б)

Механизм образования этих наноструктур обусловлен тем, что при большем давлении (200 МПа) атомы углерода, которые образовались при частичной графитизации алмазов на этапе свободного спекания композиции при температуре 800 °С в течение 60 мин, легко входят или диффундируют в кристаллическую решетку α -Fe и CrV_2 , что приводит к полному обезуглероживанию и совершенствованию структуры с одновременным улучшением служебных свойств и износостойкости КАМ.

Результаты определения микротвердости, пределов прочности при сжатии σ_c и изгибе $\sigma_{и}$, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что повышение давления горячего прессования и содержание в составе исходных веществ дихорида хрома способствуют улучшению механических

характеристик КАМ. Так, при повышении давления от 100 до 160 МПа в образце 4 в сравнении с образцом 1 повышается показателей микротвердость светлых фаз от 1,90 до 2,50 ГПа. При этом повышается также микротвердость смешанных и светлых фаз, и прочность при сжатии и изгибе соответственно от 620 до 720 и 610 до 645 МПа.

Таблица 1. Механические характеристики исследуемых образцов КАМ

Образец	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	2,20	620	610
2	100	1,93	2,16	2,36	690	630
3	160	2,44	2,76	2,92	700	640
4	160	2,50	2,82	3,46	720	645
5	200	2,80	3,03	3,98	780	635
6	200	2,92	3,48	4,12	840	620

При дальнейшем повышении давления горячей допрессовки от 160 до 200 МПа микротвердость всех фаз, а также прочность при сжатии и изгибе повышаются, но не так интенсивно, как в предыдущем случае. Увеличение продолжительности выдержки композиции под давлением в меньшей степени влияют на формирование механических характеристик, чем давление. Промышленные испытания АОСК диаметром 320 мм из КАМ на серийной связке Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn (круг 1) и опытного (круг 2), оснащенного разработанными КАМ (рабочие элементы разработаны по технологическим режимам для образцов 5), проводили на стационарном станке «Breton FR800» в условиях резания гранита Капустинского месторождения толщиной 15 мм. При этом все КАМ изготовили из алмазов AC 160T зернистостью 400/315 при концентрации $K = 35\%$. Результаты испытаний приведены в табл. 2. Сравнительные результаты показали, что износостойкость опытного алмазного отрезного круга, разработанного на основе новых КАМ (5), в 2,3 раза превышает аналогичный параметр для серийного круга. При этом эффект от разработанных КАМ в условиях повышенной производительности обработки намного значительнее вследствие более высоких их служебных свойств (теплопроводности, термостойкости и износостойкости).

Таблица 2. Результаты промышленных испытаний алмазных кругов

№ круга	Характеристика круга	Скорость продольной подачи, мм/мин	Производительность резания, $\text{см}^2/\text{мин}$	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	0,66
		4000	600		0,70

Кроме того, опытные КАМ обеспечили надежную работу инструмента в условиях высокой производительности в течение всего периода эксплуатации. На рабочей поверхности инструмента не выявили разрушений и повреждений, а также отрывов КАМ от корпуса круга. Приведенные результаты промышленных испытаний свидетельствуют об эффективности разработанных композиционных алмазосодержащих материалов и конкурентноспособности инструментов на их основе.

Заключение

Таким образом, методами рентгенофазного и структурного анализов установлено, что структура переходной зоны алмаз – матрица полученных образцах КАМ существенно отличается и зависит как от давления, так и продолжительности горячей допрессовки. Выявлено, что структура

переходной зоны отличается от структуры матрицы вдали от алмазных частиц, поскольку на ее формирование влияет взаимодействие атомов углерода, образующихся при частичной графитизации алмазов на этапе свободного спекания композиции, с компонентами матрицы. Установлено, что переходная зона образцов КАМ исследуемой системы при недостаточных значениях давления и продолжительности горячей допрессовки сформирована преимущественно из γ -Cu фазы с выделениями углерода в виде тонких пластинок сильно разупорядоченного графита и Ni_3Sn . В этом случае эвтектическая жидкость в системе Cu–Sn–Ni препятствует диффузии атомов углерода в кристаллическую решетку α -Fe и CrB_2 что является причиной разрушения переходной зоны по механизму интенсивного растрескивания и преждевременного выпадения алмазов из матрицей композита и как следствие интенсивного изнашивания КАМ. При достаточном давлении (≥ 160 МПа) и продолжительности выдержки под давлением (не менее 3 мин) в переходной зоне образуются прослойки Fe_3C , Cr_3C_2 и Cr_7C_3 толщиной 5–50 нм, что существенно улучшает механические и эксплуатационные характеристики КАМ.

Большие внутренние резервы и высокая износостойкость КАМ исследуемой системы непосредственно вследствие возможных наноструктурных образований Fe_3C , Cr_3C_2 и Cr_7C_3 в переходной зоне алмаз – матрица оказываются неиспользованными. В этой связи разработка методов контролирования процессов диффузионного формирования переходной зоны алмаз – матрица в целях обеспечения воспроизведения и управления свойствами КАМ является актуальной задачей для технологии получения их различных структурных классов и функционального назначения.

З використанням методів фізичного матеріалознавства встановлені закономірності і розкриті механізми впливу параметрів гарячого допресування на формування мікро- і наноструктури в перехідній зоні алмаз – матриця та досліджено їх вплив на механічні характеристики композитів алмаз – Fe–Cu–Ni–Sn з добавками CrB_2 . Встановлено параметри системи, які забезпечують повне знеуглецювання при формуванні композицій шляхом утворення стабільних прошарків Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 завтовшки 5–50 нм у перехідній зоні, А також значне підвищення зносостійкості та експлуатаційних властивостей композитів.

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

The methods of physical materials science are applied to reveal the patterns and mechanisms of hot after-pressing influence on formation of micro- and nanostructures in the diamond-to-matrix transition zone. An effect of structure on the mechanical properties of the diamond–Fe–Cu–Ni–Sn composites with CrB_2 additives has been investigated. The parameters of the system are determined providing complete decarburation during the composite consolidation, through the formation in the transition zone of stable Fe_3C , Cr_3C_2 and Cr_7C_3 layers with thickness from 5 to 50 nm, and significant increase in durability and service properties of the composites.

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

Литература

1. 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.
2. Пат. 64274 Україна, МПК В24D3/04, В22F3/12, E21B10/46, С22С29/14. Шихта для виготовлення абразивного матеріалу / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, О. М. Жуковський та ін.; заяв. та патентнопер. ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України.– Заявл. 24.02.03; Опубл. 15.12.05, Бюл. № 12.
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, и др. // Физ. мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – № 2. – С. 107–116.

4. Мечник В. А. Энергетические аспекты эффекта улучшения структуры сверхтвердых материалов. Система алмаз – (Fe+Cu+Ni+Sn+CrB₂) // Пробл. машиностроения. – 2007. – Т. 10. – № 4. – С.92–98.
5. Структуроутворення в системі алмаз – Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ в умовах вільного спікання / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, В. М. Ткач, О. В. Панов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 10–16.
6. Вплив тиску на структуру і властивості композитів Алмаз – Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂, отриманих гарячим пресуванням / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, С. В. та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 16–23.
7. Вплив тривалості гарячого пресування на кінетику усадки і структуру алмазовмісних композитів на основі металевих матриць / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, М.В. Супрун, Д. Л. Коростишевський // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 23–30.
8. Бондаренко М. О., Мечник В. А., Супрун М. В. Особливості усадки і її швидкості в системі С_{алмаз} – Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ при гарячому пресуванні зразків, попередньо отриманих вільним спіканням // Сверхтвердые матер. – 2009. – № 4. – С. 29–39.

Поступила 07. 06. 11

УДК 621.385:621.921

В. Н. Ткач, д-р физ.-мат. наук, **С. В. Ткач**, канд. техн. наук, **Е. Ф. Кузьменко**,
Т. Н. Беляева, **Т. А. Сороченко**

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ШЛИФ-, МИКРО- И СУБМИКРОПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Установлены критерии и определены возможности использования современной цифровой сканирующей электронной микроскопии при анализе гранулометрического и морфологического состава порошков алмаза, кубического нитрида бора, абразивных частичек других материалов для эффективного их использования в промышленности.

Ключевые слова: сканирующий электронный микроскоп, алмаз, порошки, гранулометрический анализ.

Для эффективного использования порошков алмаза, кубического нитрида бора, карбидных WC- и TiC-зерен, других абразивных зерен в технике и промышленности необходимо достоверное определение их геометрических и морфологических характеристик (максимального, минимального и среднего размера частичек, их периметра, площади, фактора формы и прочее), распределения зерен по размеру.

Различают прямые и косвенные методы определения указанных параметров частичек/зерен. К наиболее употребляемым косвенным методам анализа морфологических характеристик порошков можно отнести метод ситового анализа [1, 2]. Морфологические характеристики частичек, полученные с использованием лазерной гранулометрии [3], оптической [4], проекционной и просвечивающей электронной микроскопии [5] имеют свои положительные и отрицательные стороны. Кроме геометрических размеров частичек важно также иметь данные по качественному и количественному анализу содержимого примесей, как на поверхности, так и в их объеме. В связи с этим наиболее эффективным методом определения размеров и элементного состава частичек/зерен можно считать (методы сканирующей электронной микроскопии - СЭМ) и рентгеноспектрального анализа [6]. Использование компьютерной техники значительно упростило указанные исследования [7]. В работе [8],