

УДК 548. 3; 666. 233

В. В. Шатохин¹, канд. техн. наук, **Т. М. Дуда**¹, канд. техн. наук,
С. А. Кухаренко¹, канд. техн. наук, **Н. Н. Белявина**², канд. физ.-мат. наук

¹*Институт Сверхтвёрдых Материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

²*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И ГРАНУЛИРОВАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛМАЗОВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ И ПРОЧНОСТЬ ЗАКРЕПЛЕНИЯ АЛМАЗОВ

В работе установлено влияния металлизации высокопрочных алмазов и гранул тугоплавкими покрытиями на формирование переходной зоны и кристаллической структуры композиционных материалов, а также на прочность закрепления алмазов в матрице-связке.

Ключевые слова: металлизация, тугоплавкие покрытия, гранулированные алмазные зерна, кристаллическая структура, прочность закрепления алмазов.

Свойства многокомпонентных гетерогенных систем, включающих, металлизированные тугоплавкими покрытиями и гранулированные высокопрочные алмазы, в значительной степени определяют граничные диффузионные процессы, сформированная фазовая структура системы, а также прочность закрепления алмазов в спеченном композите.

Целью настоящей работы является установление влияния материала покрытия алмазов и гранул на структурообразование композиционного материала и прочность закрепления алмазов в спеченном композите.

Методы исследований

Анализ граничных диффузионных процессов и кристаллической структуры в спеченных металлоалмазных гетерогенных системах проводили рентгенофазовым методом на образцах металлической связки М6–14.

Дифрактограммы получали на дифрактометре ДРОН-3 (медное фильтрованное излучение) в дискретном режиме: шаг сканирования – 0,05, продолжительность экспозиции в каждой точке – 4 с, интервал углов 2 θ –140°.

Прочность закрепления алмазных зерен в матрице-связке определяли в условиях статического и циклического нагружения на специально разработанном стенде в соответствии с методикой М 28.5 – 282:2008. Анализ полученных экспериментальных данных проводили методами математической обработки и компьютерного программного обеспечения с помощью систем многовариантного построения на основе анализа эмпирических математических моделей.

Экспериментальные результаты

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в смеси кристаллических веществ на основе полученной дифракционной картины. Каждая кристаллическая фаза дает одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний d (hkl) и соответствующих интенсивностей линий I (hkl) рентгеновского спектра, присущей только данной кристаллической фазе.

Анализ кристаллического состояния композитов и идентификация образовавшихся фаз позволяет оценить степень прохождения граничных диффузионных процессов и роль металлизации в образовании новых фаз.

На рис. 1 приведена дифрактограмма анализа композита первого состава.

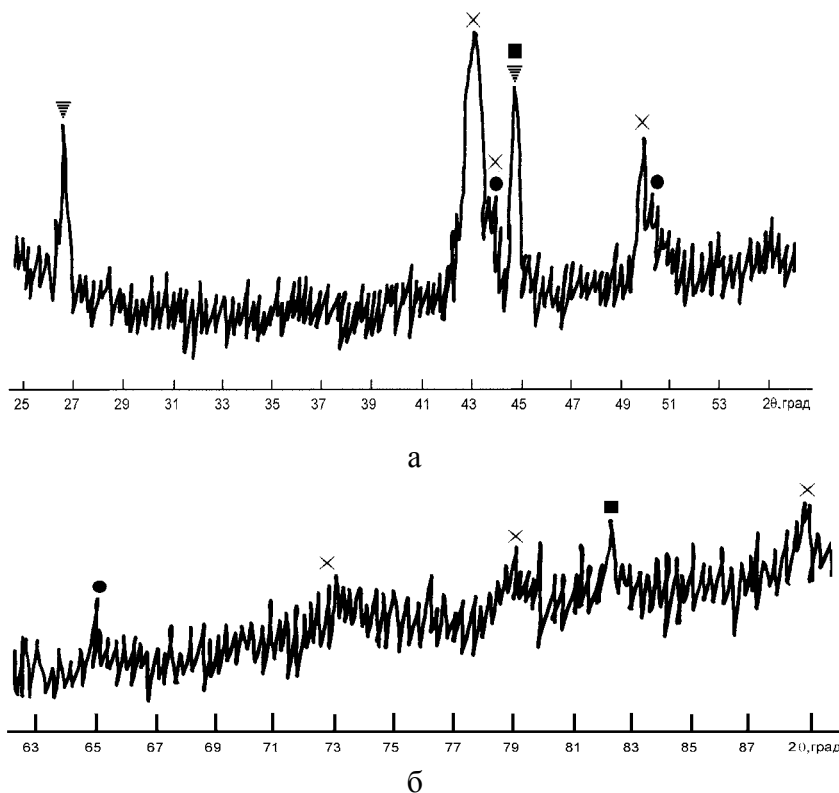


Рис. 1. Дифракционные спектры (а, б) фазового анализа композита, содержащего гранулы, металлизированные сплавом Ni–W: ▼ – C₁TiC; x – Ni₃Ti; ■ – α-Fe; ● – γ-(Fe, Ni)

объеме композита.

Таблица 1. Основные фазы, образованные в результате диффузионного взаимодействия элементов связки и покрытия (Ti, Ni, Ni–W)

№ п/п	Угол 2θ, град	Интенсивность, I	d, 10 ⁻¹⁰ м	(hkl)	% max	Фазы
1	26,589	23,2	3,36	002	13	C+TiC
2	42,905	100,0	2,11	111	55	Ni ₃ Ti
3	43,689	19,0	2,07	111	65	γ-(Fe,Ni),Ni ₃ Ti
4	44,669	39,2	2,03	011	35	α-Fe, C
5	49,850	45,2	1,83	002	55	Ni ₃ Ti
6	50,576	15,9	1,80	002	10	γ-(Fe,Ni)
7	65,049	14,8	1,43	002	10	γ-(Fe,Ni)
8	72,943	12,8	1,29	022	55	Ni ₃ Ti
9	78,908	17,1	1,21	002	55	Ni ₃ Ti
10	82,214	25,5	1,17	112	10	α-Fe
11	88,664	42,4	1,10	113	22	Ni ₃ Ti

Известно [1, 2], что при высоких температурах титан проявляет большую химическую активность и реакционную способность. Титан – карбидообразующий тугоплавкий элемент и в ряду карбидообразующих металлов он также наиболее химически активен. Химически взаимодействовать с алмазом титан начинает при температуре порядка 973 К, а температура начала графитизации технических алмазов находится в диапазоне 920-1073 К. Титан, как и

В результате прохождения высокотемпературного диффузионного взаимодействия в гетерогенной системе образуется ряд новых фаз. На дифрактограмме (рис. 1 а, б) всплеск интенсивностей линий рентгеновского спектра определяет их наличие, относительное содержание и состав.

Кристаллическая структура образованного при спекании композита представляет собой непрерывный ряд твердых растворов, большое содержание в котором составляет интерметаллид Ni₃Ti (см. табл. 1).

Титан, который является материалом покрытия алмазов, равномерно распределен в

другие карбидообразующие металлы, является катализатором фазового превращения алмаза в графит при высоких температурах. Поэтому процесс нанесения титана следует осуществлять при температуре, верхний предел которой ограничен температурой начала его химического взаимодействия с алмазом. Отмечается также [3], что при температуре больше 700 °С кроме карбидной пленки на поверхности алмаза возможно образование графитовой прослойки.

Анализ дифракционных спектров определяет относительное содержание углерода в переходной зоне порядка 13 %. Принимая во внимание технологическую температуру нанесения титана на алмазы (720–730 °С) можно утверждать, что идентифицированный углерод относится к образованному TiC, прослойке твердого раствора углерода в титане и, возможно, вкраплениям графита.

В интервале температур от 500 до 800 °С фазы γ -Fe и γ -Ni образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов с упорядоченной фазой γ -(Fe,Ni), составляющей, примерно, 10%.

Идентифицирована также кристаллическая фаза α - твердый раствор с О.Ц.К. решеткой на основе α -Fe, составляющей около 22 %.

Участие вольфрама, входящего в состав первой системы, в диффузионном процессе и формировании структурных фаз обнаружить не удалось.

Рассмотрим результаты рентгенофазового анализа второй системы, отличающийся тем, что гранулы были заматаллизованы медью со степенью 62 мас.%. На рисунке 2 а, б приведена дифрактограмма второй системы. Анализ дифракционных спектров позволяет идентифицировать наличие пяти основных фаз, образовавшихся в процессе высокотемпературного спекания.

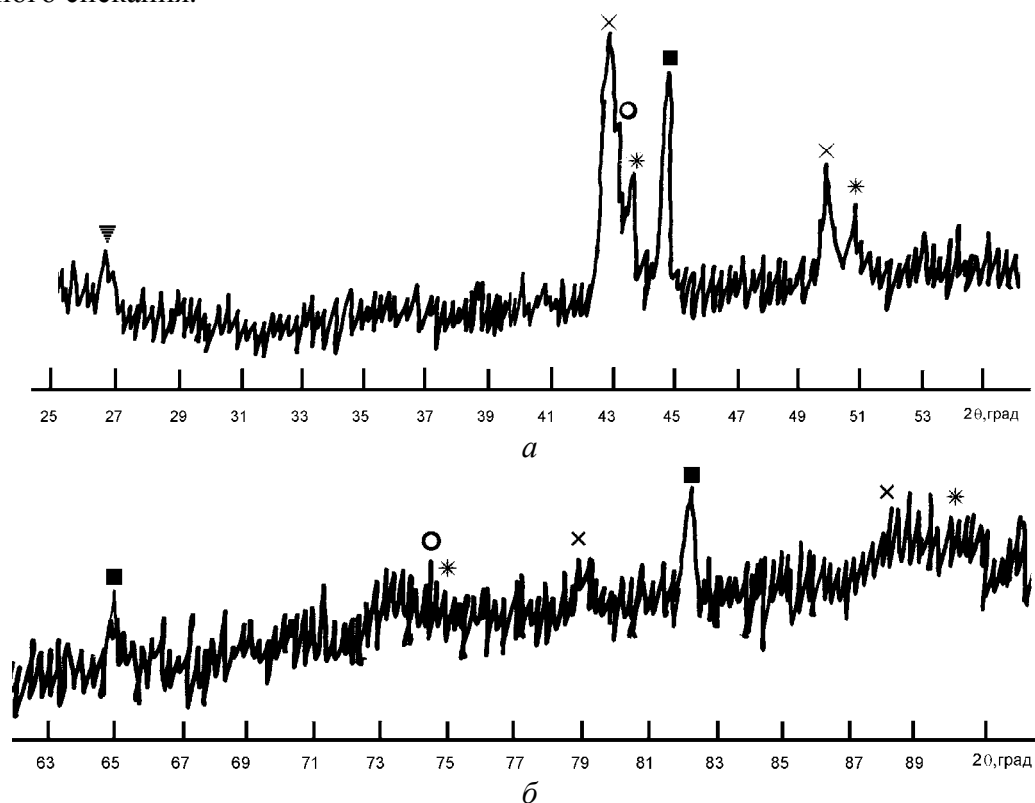


Рисунок 2 – Дифракционные спектры (а, б), фазового анализа композита, содержащего гранулы, металлизированные медью: ∇ – C, TiC; \blacksquare – α -Fe; \bullet – γ -(Fe, Ni); \times – Ni₃Ti; \circ – (α + ϵ)-Cu; * – Cu₆Sn₅

Растворимость железа в меди по массе при температуре 700–800 °С очень низкая и составляет всего 0,5–0,9%. Большое содержание меди во второй системе и низкая растворимость меди в железе явились причиной образования двух новых фаз: Cu₆Sn₅ и

($\alpha+\epsilon$)-Cu. Высокая подвижность меди в системе обусловили образование этих фаз на контактной границе алмаза с покрытием и связки.

Образование карбида титана и твердого раствора углерода в титане на границе с алмазом осуществлялось по тому же механизму, что и в первой системе. Образуется также устойчивый интерметаллид Ni_3Ti , твердый раствор α -Fe с О.Ц.К. решеткой.

Таким образом, вторая металлоалмазная гетерогенная система представляет собой ряд твердых растворов, фазовый состав которой отличается от фазового состава первой системы. Следует также отметить, что интенсивность образования углеродсодержащих фаз во втором композиционном материале несколько ниже.

В таблице 2 приведены сводные результаты структурно-фазового анализа второй системы.

Таблица 2. Основные фазы, образованные в результате диффузионного взаимодействия элементов связки и покрытий (Ti, Ni, Cu)

№ п/п	Угол 2θ , град	Интенсивность, I	d , 10^{-10} м	(hkl)	% max	Фазы
1	26,63	18,4	3,34	002	11	C+TiC
2	42,78	100,0	2,11	111	35	Ni_3Ti
3	43,08	63,4	2,09	111	19	($\alpha+\epsilon$)-Cu
4	43,52	43,1	2,07	111	21	Cu_6Sn_5
5	44,60	87,1	2,03	011	26	α -Fe
6	49,85	51,7	1,82	002	35	Ni_3Ti
7	50,71	30,7	1,79	002	21	Cu_6Sn_5
8	64,98	13,5	1,43	002	26	α -Fe
9	73,46	11,5	1,28	022	19	($\alpha+\epsilon$)-Cu
10	74,59	14,0	1,27	022	21	Cu_6Sn_5
11	79,00	21,4	1,21	011	35	Ni_3Ti
12	82,22	41,0	1,17	112	26	α -Fe
13	88,59	60,0	1,10	113	35	Ni_3Ti
14	90,44	44,9	1,08	113	19	Cu_6Sn_5

В заключение следует отметить, что исследованиями структурных особенностей композитов, полученных из металлизированных алмазов и гранул установлено, что металлизация и материал покрытий существенно влияют на прохождение граничных диффузионных процессов и формирование кристаллической структуры композита определенного фазового состава.

Большой практический интерес, с точки зрения влияния на прочностные свойства композитов, представляют результаты реакционного взаимодействия титана с никелем и углеродом алмаза.

Экспериментальные данные по определению прочности закрепления металлизированных и гранулированных алмазных зерен в металлической связке М6-15 получены в виде зависимостей $P=f(h_3)$ для статического нагружения и $\sigma_0=f(N_{max})$ для циклического нагружения.

В первом случае имеет место пропорциональная связь усилия нагружения с глубиной заделки зерна. Такие зависимости приведены на рис. 3, а расчетные на их основе значения прочности алмазоудержания σ_a – на рис. 4.

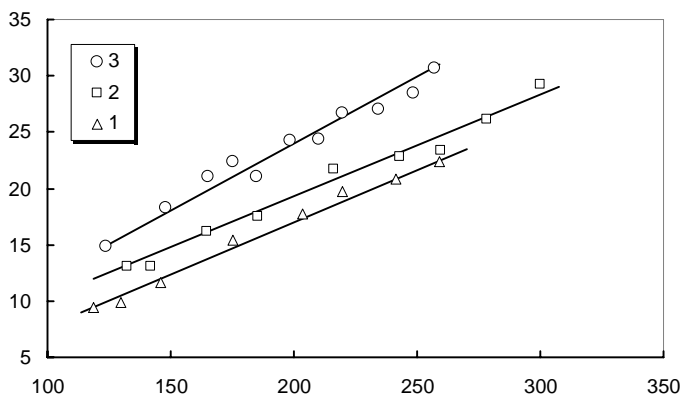


Рис. 3. Зависимость усилия вырыва от глубины заделки алмазных зерен: 1 – без покрытия; 2 – гранулированных; 3 – гранулированных и металлизированных титаном

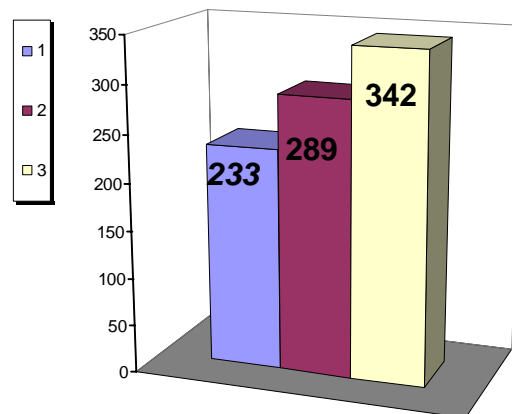


Рис. 4. Прочность закрепления алмазных зерен алмазных зерен: 1 – без покрытия; 2 – гранулированных; 3 – гранулированных и металлизированных титаном при статическом нагружении

Установлено, что прочность закрепления алмазных зерен, гранулированных и металлизированных титаном, в связке М6-15 в 1,5 раза выше аналогичного показателя для алмазных зерен без покрытия и составляет 342 МПа. Это позволяет использовать в сочетании с указанным композитом алмазные зерна более высокой прочности.

Более информативными являются экспериментальные данные, полученные при циклическом нагружении зерна. Практически горизонтальный участок кривой долговечности

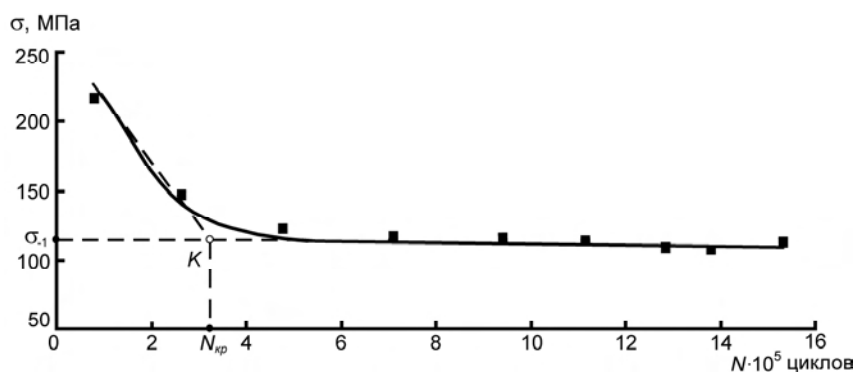


Рис. 5. Взаимосвязь напряжений, возникающих в связке при циклическом нагружении алмазного зерна с количеством циклов нагружения

(рис. 5) соответствует пределу выносливости связки в условиях микроиспытаний. Его следует называть пределом “микровыносливости” аналогично тому, что в условиях статических испытаний прочность алмазоудержания имеет значения практически на порядок меньше истинных прочностных свойств связки [4]. Данный

показатель служит критерием затупления рабочего слоя инструмента. Иными словами, при данной величине динамической силы алмазные зерна могут быть закреплены в течение очень большого числа циклов нагружения.

При этом «рабочей» зоной является наклонный участок кривой усталости, в пределах которого возможно обновление зерен на рабочей поверхности. Критериальное значение приобретает точка пересечения K наклонного и горизонтального участков усталостной кривой, так как она определяет максимальный срок полезной работы алмазного зерна в режиме «самозатачиваения», характеризуемый показателем критического числа циклов нагружения $N_{кр}$ до выпадения алмазного зерна из связки.

На рис. 6 приведены усталостные кривые при циклическом нагружении усилием 16 Н гранулированных алмазных зерен, закрепленных в связке М6-15. Следует отметить, что

металлическая связка лучше удерживает гранулированные и металлизированные титаном зерна, о чем свидетельствуют полученные экспериментальные данные, представленные в табл. 3.

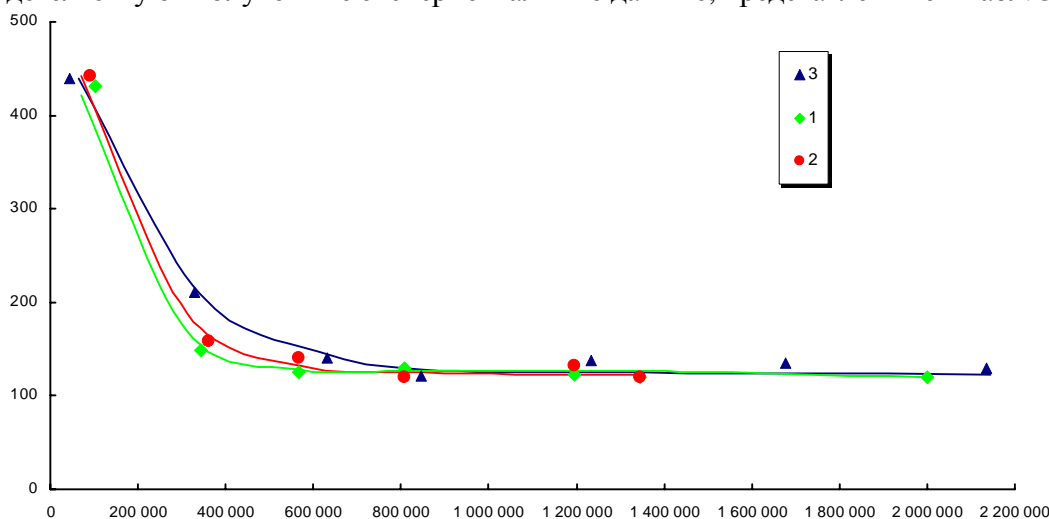


Рис. 6. Усталостные кривые при циклическом нагружении алмазных зерен: 1 – без покрытия; 2 – гранулированные; 3 – гранулированные и металлизированных титаном при циклическом нагружении усилием 16 Н

Таблица 3. Показатели прочности закрепления зерен в металлической связке М6-15

Марка связки	Марка алмазов	Предел выносливости σ_o , МПа	Максимальное число циклов $N_{max} \cdot 10^{-6}$	Критическое число циклов $N_{кр} \cdot 10^{-5}$
М6-15	АС 100 160/125	122±2	1,76	3,15
М6-15	АС 100 160/125 ТА-6 (гранулированные)		1,93	3,46
М6-15	АС 100 160/125 ТА-6-М (гранулированные и металлизированные титаном)		2,46	4,41

Несмотря на одинаковое значение предела выносливости, имеет место отличие по показателю $N_{кр}$. Так, диапазон $N_{кр}$ для алмазных зерен без покрытия в металлической связке М6-15 составляет 250–350 тысяч циклов нагружения, в то время как для гранулированных и металлизированных титаном 400–500 тысяч, то есть почти в 1,6 раза больше. Примерно также соотносятся значения максимального числа циклов нагружения N_{max} .

Полученные данные свидетельствуют о том, что использование композиционных покрытий способствует более прочному закреплению алмазных зерен в связке. А это, согласно данным [5], не может не отразиться на стойкости алмазного инструмента.

Выводы

1. В результате высокотемпературного взаимодействия титанового покрытия с углеродом алмаза образуется переходная зона, состоящая, в основном, из карбида титана и твердого раствора углерода в титане.

2. Материал покрытия алмазов и гранул оказывает существенное влияние на формирование кристаллической структуры композита определенного фазового состава.

3. Металлизация высокопрочных алмазов тугоплавкими покрытиями и их гранулирование в 1,6 раза увеличивают степень закрепления алмазных зерен в металлической связке.

В роботі встановлено вплив металізації високоміцних алмазів та гранул тугоплавкими покриттями на формування перехідної зони і кристалічної структури композиційних матеріалів, а також на міцність закріплення алмазів в матриці-зв'язці.

Ключові слова: металізація, тугоплавкі покриття, гранульовані алмазні зерна, кристалічна структура, міцність закріплення алмазів.

It is established the influence of diamond's refractory metall coatings on crystal structure, transition zone formation of composite materials and diamond grit's retention strength in a metal bond.

Key words: Metalization, refractory metall coatings, granulated diamond grits, crystal structure, diamond grit's retention strength in a metal bond.

Литература

1. Выбор материала покрытия на алмазные зерна и оптимизация его толщины / Беров Ж. З., Карамурзов Б. С., Тлибеков А. Х. и др. // Сверхтвердые матер. – 1998. – № 5. – С. 55–61.
2. Кушталова И.П., Стасюк И.П. Л.Ф., Закономерности образования граничных слоев в системе алмаз – переходной металл // Сб: Процессы взаимодействия на границе раздела фаз.—Киев, ИСМ НАН УССР.—1982. – С. 13–16.
3. Кислый П.С., Кушталова И.П., Стасюк И.П., Кизиков Э.Д. Формирование структуры алмазосодержащих композиционных материалов под давлением // Порошковая металлургия. – 1970. – № 10, С. 40–45.
4. Шатохін В. В. Закономірності зв'язку між довговічністю утримання алмазних зерен при циклічному навантаженні і фізико-механічними властивостями металевих зв'язок: Автореф. Дис. канд. техн. наук. Київ, 2010. –21 с.
5. Коновалов В.А., Александров В.А., Левин М.Д. Влияние прочности алмазоудержания и скорости образованного износа святки на работоспособность алмазно-абразивного инструмента // Синтетические алмазы. – 1975. –Вып.2. – С. 26–28.

Поступила 8.06.12