

УДК 546.26-162:620.22-419.8

В. Г. Полторацкий; А. А. Бочечка, д-р техн. наук; **А. Н. Панова**, канд. техн. наук;
В. А. Билоченко, Г. С. Грищенко, В. С. Шамраева, О. В. Лещенко, Л. Д. Чуйко

Институт сверхтвёрдых материалов им.В.Н.Бакуля НАН Украины, Киев, Украина

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И АБРАЗИВНЫХ СВОЙСТВ ШЛИФПОРОШКОВ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ, НА ОСНОВЕ cBN И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ С УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗКОЙ

В рамках выполнения комплекса работ по получению шлифпорошков из компактов, изготовленных методом физико-химического синтеза при низких давлениях, проведены исследования термостойкости и абразивности нового композиционного материала. Установлено, что полученные порошки обладают высокой термостойкостью и высокой абразивной способностью.

Ключевые слова: *наноалмаз, кубонит (cBN), наноуглерод, композиционный материал, компакты, шлифпорошки, физико-химический синтез, термостойкость, абразивные свойства.*

Разработка новых ресурсосберегающих, наукоёмких и высоко-продуктивных технологий, обеспечивающих создание новых материалов с заданными свойствами, является актуальной задачей для развития машино-строительного комплекса Украины [1].

К новым направлениям создания материалов со свойствами поликристаллов, а также композитов, относится и применение структурированной углеродной связи в процессе получения сверхтвёрдых алмазо-содержащих композиционных материалов при низком ($(1,5-5,1) \cdot 10^4$ Па) давлении рабочей среды (углеродсодержащие газы) и при температуре 900–1500 К. По сравнению с материалами, полученными обычным процессом синтеза, при синтезе материалов при пониженных p, T -параметрах помимо необходимого размера полученных зёрен (120 нм) и последующего изготовления из них крупнозернистых порошков (3–0,5 мм), улучшаются некоторые свойства синтезированных материалов, такие, например, как термостабильность и термостойкость [2].

Авторами проведены комплексные исследования с целью получения достаточно прочных компактов композиционных материалов, пригодных для изготовления шлифпорошков, и оптимизации технологических схем изготовления компактов на опытной установке, избирательного дробления компактов, классификации и сортировки шлифпорошков.

Композиционные компакты из мелкозернистого сырья кубического нитрида бора (cBN) и синтетического алмаза были получены методом физико-химического синтеза при низком давлении и высокой температуре из углеродсодержащего газа на установке, разработанной и изготовленной в ИСМ НАНУ [2].

Основными параметрами, характеризующими процесс получения композиционных материалов методом спекания в газотермическом реакторе в среде углеродсодержащего газа при температуре 1100–1300 °С и давлении ниже атмосферного, являются температура, давление и расход газа в реакторе, а также длительность процесса.

Параметры процесса физико-химического синтеза, осуществляемого на опытной установке, следующие:

температура – до 1450 °С, давление углеродсодержащего газа – до $5,1 \cdot 10^4$ Па,
расход газа – до $4,7 \cdot 10^{-5}$ м³/с, вакуум – 10^{-4} мм рт.ст.,

среда – углеродсодержащий газ – метан (СН₄).

1. Исходные материалы

Опытные образцы композиционных компактов были получены газофазным методом при низких давлениях из мелкозернистых микропорошков кубического нитрида бора (сBN) зернистостью 3/2, 3/1, 2/1, 1/0, 0,5/0; а также из смесей сBN с алмазными порошками.

В целях создания оптимального материала рабочих элементов шлифовального инструмента были изучены: термостабильность, физико-механические и физико-химические свойства порошков композиционных материалов, полученных методом физико-химического синтеза [1], как на основе порошков кубонита (сBN) марок КМ 0,5/0, КМ 1/0, КМ 2/1, КМ 3/1, КМ 3/2, КМ 10/7, КМ 14/10, КМ 20/14, КМ 28/20, КМ 40/28, КВ 160/125, так и на основе смесей из:

- порошков сBN;
- наноалмаза марки АСУД 99;
- порошков синтетических алмазов марок АС6 125/100, АС20 125/100, АС50 80/63, АС50 125/100, АСМ 60/40;
- микропорошков природных алмазов;
- тугоплавких соединений В₄С, TiB₂.

Состав образцов полученных композиционных материалов (компактов), структурированных нанougлеродом (5–17%), приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав образцов полученных композиционных материалов (компактов), структурированных нанougлеродом

Номер образца	Состав материала
1	КМ 3/2
2	КМ 3/1
3	КМ 2/1
4	КМ 1/0
5	КМ 0.5/0
6	КМ 3/1 – 50% + АС6 125/100 – 50%
7	КМ 3/1 – 25% + АС6 125/100 – 75%
8	КМ 3/2 – 85% + АСМ 60/40 – 15%
9	наноалмаз АСУД 99
10	КМ 3/2 – 50% + КВ 160/125 – 50%
11	КМ 40/28 – 25% + К 200/160 (исх. КМ 10/7) – 75%
12	АС6 125/100 – 50% + КМ 3/1 – 50%
13	АС6 125/100 – 50% + КМ 2/1 – 50%
14	АС20 125/100 – 50% + КМ 1/0 – 50%
15	АС50 125/100 – 50% + КМ 1/0 – 50%
16	Природ.алмаз 1/0 – 50% + КМ 2/1 – 50%
17	В ₄ С 125/100 – 50% + КМ 3/1 – 50%
18	TiB ₂ 80/63 – 50% + КМ 3/1 – 50%

Примечание: К 200/160 (исх. КМ 10/7) – порошковый композиционный материал (компакт) зернистости 200/160, изготовленный из порошка сBN марки КМ 10/7.

2. Методы исследования

Стойкость исследуемых материалов к термоокислению на воздухе оценивали гравиметрическим и газохроматографическим методами.

Для изучения влияния температуры на интенсивность окисления материалов в токе воздуха степень окисления оценивали гравиметрическим методом, т.е. определяли потерю массы образца – в процентах к массе исходной навески – после окисления образца на воздухе при заданной температуре.

При детальном изучении процесса окисления сверхтвёрдых материалов (СТМ) необходимо учитывать такой важный показатель, как соотношение продуктов реакции, характеризующий стадии процесса. Известно, что продуктами первичной реакции углеродных материалов с кислородом являются монооксид (СО) и диоксид (СО₂) углерода в различных соотношениях. В углеродсодержащих материалах атомы углерода различаются степенью координации, т.е. количеством связей с соседними атомами, и, таким образом, химической активностью: наиболее координированные атомы наименее активны. Механизм и скорость реакции с кислородом различно скоординированных атомов могут различаться. В частности, от координации атомов углерода может зависеть соотношение СО₂/СО, образовавшихся при первичных реакциях. Для получения таких данных применяли метод газовой хроматографии, заключающийся в разделении и анализе смеси газов, паров и жидкостей (растворов веществ). Метод основан на разной сорбции компонентов исследуемой смеси в динамических условиях.

Для исследования термостойкости углеродных материалов была создана компьютеризированная установка на базе трубчатой печи, хроматографа ЛХМ-80 и регулятора-регистратора МИК. При проведении исследований на установке можно фиксировать выход продуктов реакции окисления углеродных материалов и анализировать их реакционную способность, как в изотермическом режиме, так и при изменяющейся температуре. Окислителем является воздух, расход которого составляет 0,06 л/мин. Контроль продуктов реакции окисления осуществляется хроматографическим методом по пикам СО₂ и СО. Регулирование температуры и регистрация данных осуществляется с помощью регулятора-регистратора. Газ-носитель – инертный газ аргон (Ar), наполнители (сорбенты) хроматографических колонок – активированный уголь марки СКН и цеолит марки Са-А.

Поток воздуха со скоростью 60 мл/мин подавался микрокомпрессором в трубчатую печь (фарфоровая трубка объемом 90 см³)*, где размещались фарфоровые лодочки с навесками изучаемых материалов. Температуру нагрева печи изменяли от 400 °С до 900 °С. После окисления порошка с помощью пробо-отборника хроматографа отбирали пробы газов и направляли их на колонку с активированным углем СКН. Объём отбираемой пробы составлял 1,7 мл; скорость потока – 30 мл/мин; температура колонки – 100 °С, температура детектора и испарителя – 100 °С; величина тока детектора – 100 мА. Начало окисления образца отмечали по началу выделения СО₂, которое фиксировалось хроматографическим методом.

Исследование абразивной способности полученных компактов проводили опосредствовано – с применением только порошкового материала: в лабораторных условиях были изготовлены образцы паст на органической мазеобразной основе:

из порошков композиционного компакта, изготовленного на основе порошков cBN марки КМ 3/2;

* Возможно также применение кварцевого U-образного реактора.

из смеси порошков композиционного компакта со стандартными микропорошками кубонита.

Основа пасты представляет собой сложную многокомпонентную систему, в которой действие одного компонента дополняет и усиливает действие других компонентов.

Состав основы пасты и процентное содержание отдельных компонентов приведены в табл. 2.

Таблица 2. **Массовая доля компонентов основы мазеобразной пасты типа «О» массой 1 кг при массовой доле технологических потерь 3 %**

Компонент	Массовая доля, %	Масса, ± 0.5 г
Стеарин	30	309,0
Вазелин	51	525,3
Олеиновая кислота	15	145,0
Атапол	4	41,2

В основе пасты стеарин выполняет основную структурообразующую функцию, вазелин – смазочную и структурообразующую, олеиновая кислота является одновременно и ПАВ и СОЖ, вязкостная присадка Атапол в композиционной системе способствует повышению термостабильности пасты, улучшению и стабильности структурно-механических свойств [3].

Испытания паст на абразивную способность и шероховатость обработанной пастами поверхности проводили в соответствии с требованиями ТУ У28.5-05417377-120-2004 «Пасты кубонитовые».

Испытания паст проводили на установке УАС-2М конструкции ИСМ. При этом использовались планшайба из высокотвёрдой керамики марки 22ХС и три образца в виде цилиндра из стали ШХ-15 твёрдостью HRC 60, которые подвергались истиранию.

Абразивная способность определяется по формуле

$$A = M_1 - M_2,$$

где M_1 и M_2 – масса блока с образцами до и после испытания, соответственно.

Результатом измерения абразивной способности пасты является среднее арифметическое двух испытаний.

3. Результаты исследований

Результаты экспериментов по окислению порошков композиционных материалов, полученных методом физико-химического синтеза, (так называемых компактов) в токе воздуха и определению термостойкости K_T шлифпорошков, изготовленных из этих компактов, приведены в табл. 3.

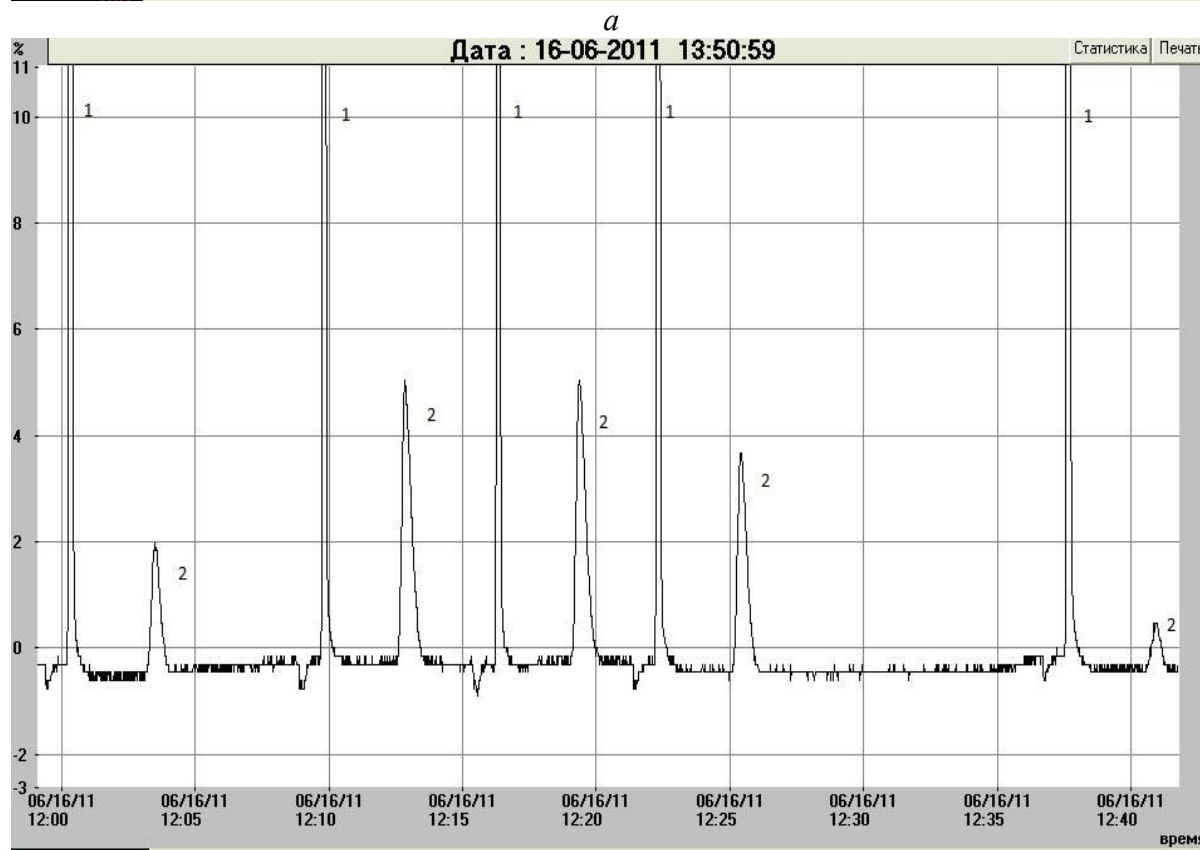
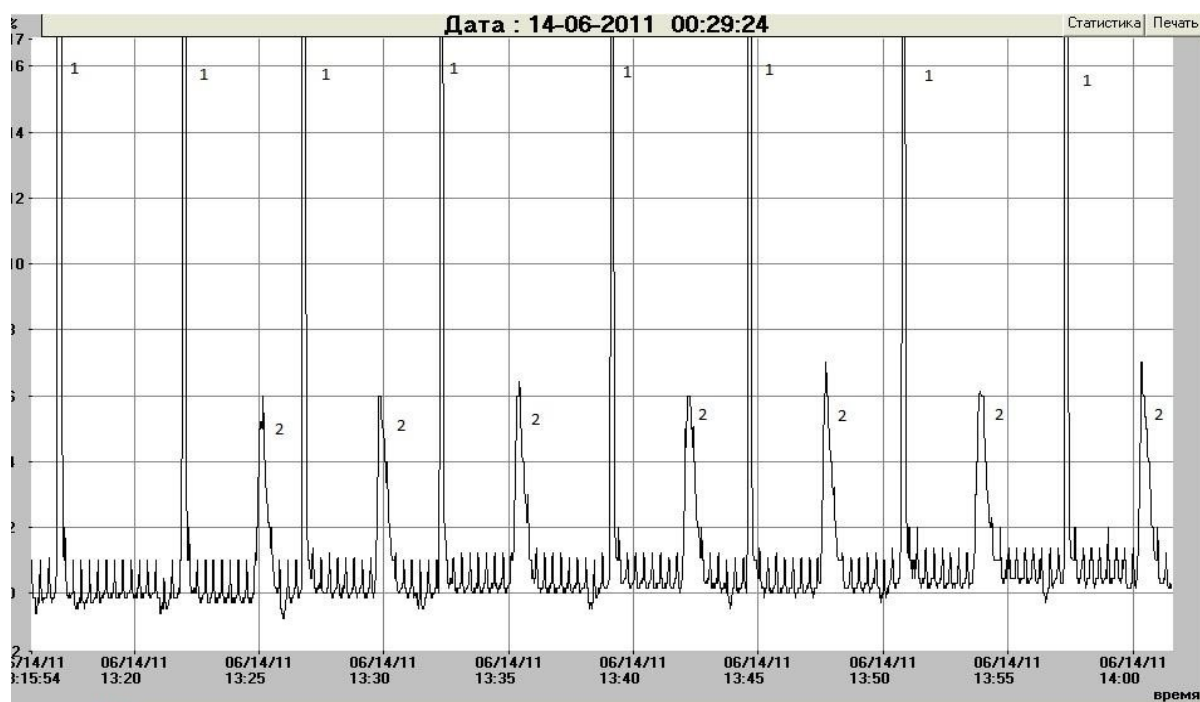
Эксперименты проводили согласно методике М 26.8-299:2010.

Таблица 3. Параметры термостойкости компактов и шлифпорошков, изготовленных из них, зернистости 400/315

№ обр.	Потеря массы, % при температуре Т, °С					Т, °С нач. окисл.	К _Т
	500°С	600°С	700°С	800°С	900°С		
1	–	–	–	–	0,2	900	0,98
2	–	–	–	0,1	0,3	800	0,98
3	–	–	0,2	0,5	0,7	800	0,97
4	–	0,1	0,7	1,2	1,3	800	0,94
5	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	730	0,90
6	0,1	0,6	1,1	1,7	2,3	750	0,90
7	0,5	4,1	4,7	5,3	6,4	800	0,93
8	0,4	0,8	3,3	5,1	7,2	740	0,91
9	0,3	0,8	1,5	1,8	3,0	760	0,91
10	0,1	0,4	1,2	2,8	3,1	760	0,91
11	0,1	0,2	0,9	1,5	1,8	780	0,93
12	0,1	0,3	1,2	2,5	2,8	750	0,92
13	0,1	0,4	1,4	2,6	2,7	750	0,92
14	0,1	0,7	1,4	2,7	2,9	750	0,91
15	0,1	0,9	1,5	2,7	3,0	780	0,91
16	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	750	0,95
17	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	800	0,96
18	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	780	0,96

Из данных табл. 3 следует, что температура начала окисления порошков – 700–800 °С. Термостойкость к окислению на воздухе композитов из исходных КМ 3/2 и КМ 3/1 выше, чем у компактов, изготовленных из других исходных материалов.

Примеры хроматограмм, снятых при окислении порошков композиционных материалов в токе воздуха (программа «Мик-регистратор»), показаны на рис. 1.



б

Рис. 1. Хроматограммы окисления образцов: а – № 4 (КМ 1/0), б – № 7 (КМ 3/1 – 25%+АС6 125/100 – 75%). Пики: воздух (1) и CO_2 (2)

На хроматограммах, снятых при окислении образцов 2 и б, выделение CO_2 не зафиксировано, что подтверждает данные термографических исследований термостабильности компактов, изготовленных из КМ 3/1.

При окислении образцов: 4 (КМ 1/0), 7 (КМ 3/1 + АС6 125/100) и 10 (КМ 3/2 + КВ 160/125) выделялось значительное количество CO_2 , что подтверждает более низкую термостойкость этих порошковых материалов.

Зависимости потери массы композиционных материалов на основе порошков сВN от температуры показаны на рис. 2–4.

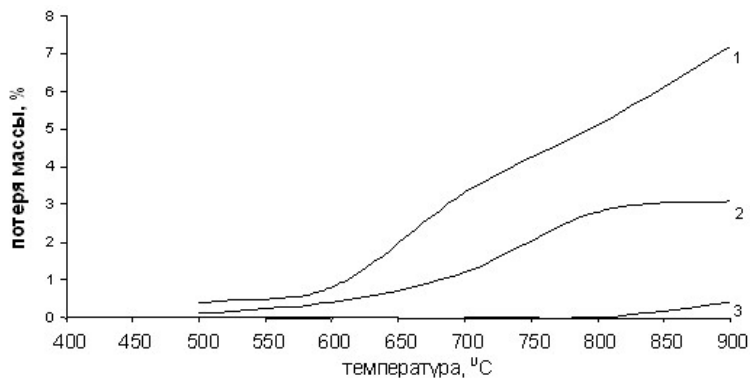


Рис. 2. Зависимости потери массы композиционных материалов от температуры: КМ 3/2 – 85% + АСМ 60/40 (1), КМ 3/2 (2), КМ 3/2 – 50% + КВ 160/125 (3)

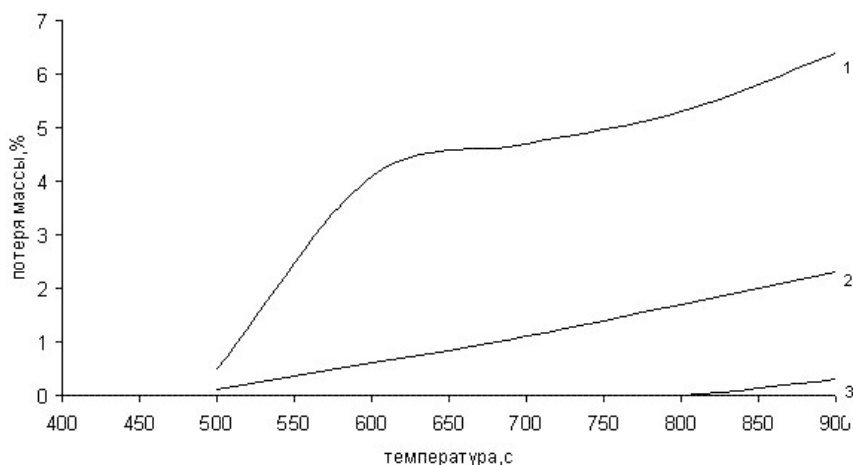


Рис. 3. Зависимости потери массы композиционных материалов: от температуры: КМ 3/1 – 25% + АС6 125/100 (1), КМ 3/1 (2), КМ 3/1 – 50% + КВ 125/100 (3)

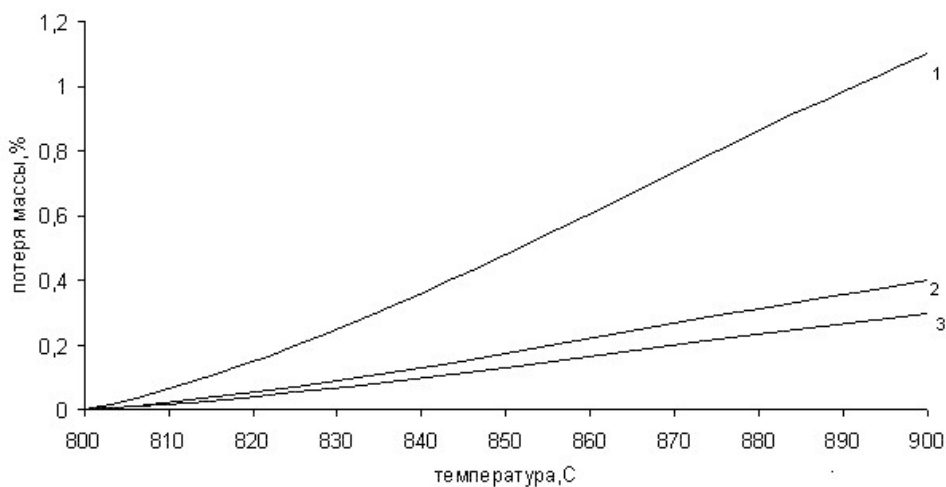


Рис. 4. Зависимости потери массы компактов из исходных материалов: от температуры: КМ 0.5/0 (1), КМ 3/2 (2), КМ 3/1 (3)

Из представленных данных следует, что максимальной термостойкостью при окислении на воздухе обладают композиты на основе порошков КМ 3/1 и КМ 3/2. Минимальная термостойкость отмечена у композитов на основе порошков КМ 0.5/0. Добавление в исходную смесь (на основе сBN) алмазных порошков марки АС6 125/100 и кубонитовых порошков марки КВ 160/125 приводит к незначительному снижению термостойкости композитов, но при этом существенно повышается их термопрочность (см. табл. 3).

Термостойкость порошков композиционных сверхтвёрдых материалов (КСТМ), предназначенных для изготовления матрицы рабочих элементов шлифовального инструмента, изучали термогравиметрическим методом. Установлено, что максимальной термостойкостью обладают следующие композиционные материалы:

КМ 3/1 – 25% + АС 125/100 – 75%, КМ 3/2 – 50% + КВ 160/125 – 50%,
 КМ 40/28 – 25% + К 200/160 (исх. КМ 3/2) – 75%,
 АС6 125/100 – 50% + КМ 2/1 – 50%, АС20 125/100 – 50% + КМ 1/0 – 50%,
 АС50 125/100 – 50% + КМ 1/0 – 50%, природный алмаз + КМ 1/0;

а также композиты на основе сBN и других соединений бора:

B_4C + КМ 3/1, TiB_2 + КМ 3/1.

Результаты испытаний паст из смеси порошка сBN различной зернистости и шлифпорошка композиционного компакта КП 63/50, изготовленного из КМ 3/1, приведены в табл. 4.

Таблица 4. Абразивная способность паст из смесей порошков сBN и шлифпорошка компакта; шероховатость обработанной пастами поверхности.

№ обр.	Состав абразива	Доля абразива в пасте, % масс.	Масса изготовл. пасты, г	Консистенция пасты, дел-я пенетро метра	Абразивная способность пасты, мг		Шероховатость, мкм	
					Тест	ТУ	Тест	ТУ
1	КМ 40/28 + КП 63/50	20	50	300	71	50	0,230	0,250
2	КМ 28/20 + КП 63/50	15	100	280	64	45	0,180	0,200
3	КМ 20/14 + КП 63/50	15	120	280	55	42	0,140	0,160
4	КМ 14/10 + КП 63/50	15	120	280	52	40	0,100	0,125
5	КМ 10/7 + КП 63/50	10	160	260	40	27	0,080	0,100
6	КМ 3/2 + КП 63/50	10	50	260	9,4	–	0,050	0,063

Примечание: ТУ – ТУ У28.5-05417377-120-2004 «Пасты кубонитовые».

Как следует из полученных данных, абразивная способность паст из смеси порошков выше, чем абразивная способность паст из стандартных кубонитовых порошков, изготовленных согласно ТУ «Пасты кубонитовые», в 1.3–1.5 раза, а шероховатость поверхности, обработанной пастами из смеси порошков улучшается на класс.

Некоторые эксплуатационные показатели паст, содержащих композиционный компакт КП 80/63 в смеси со стандартным порошком КМ 40/28, приведены в табл. 5. Соотношение композиционного компакта и кубонита в смеси изменялось от 0 до 100%. Соотношение абразивной части (смеси порошков) и основы пасты оставалось постоянным – 20% абразива и 80% основы.

Таблица 5. Эксплуатационные характеристики паст типа «О», содержащих 20% порошкового абразива и 80% основы, абразив которых состоит из смеси порошков кубонита КМ 40/28 и композиционного компакта КП 80/63 в различных соотношениях

№ п/п	Марка и зернистость порошков (КМ+КП) в пасте ПОМ		Абразивная способность пасты, мг	Шероховатость обработанной поверхности Ra, мкм
	КМ 40/28, % масс.	КП 80/63, % масс.		
1	100	0	52,3	0,250
2	90	10	51,2	0,225
3	75	25	49,1	0,187
4	50	50	42,7	0,125
5	25	75	23,1	0,062
6	0	100	13,3	0,050

Из данных следует, что по мере уменьшения содержания cBN в смеси порошков и увеличения содержания композиционного компакта, абразивная способность паст снижается незначительно: от 52,3 мг до 42,7 мг (соотношение в смеси 1:1). Дальнейшее повышение содержания композиционного компакта в смеси абразива приводит к снижению абразивной способности пасты.

В то же время шероховатость обработанной пастами поверхности снижается при увеличении содержания композиционного компакта в смеси, что свидетельствует об улучшении качества обработанной поверхности.

Результаты лабораторных исследований абразивной способности паст подтверждаются испытаниями в производственных условиях завода «Прогресс» (Запорожье).

Выводы

1. Установлено, что при окислении порошковых композиционных материалов на основе cBN, полученных методом физико-химического синтеза (компактов), окислению подвергается углеродная связующая, образовавшаяся при синтезе в углеродсодержащей среде (CH₄). Продуктом первичной реакции окисления является преимущественно диоксид углерода (CO₂). Выделение монооксида углерода (CO) незначительно.

2. Термостойкость компактов изучали методами термогравиметрии и хроматографии. Максимальной термостойкостью обладают компакты, изготовленные из порошковых материалов КМ 3/2, КМ 3/1, В₄С + КМ 3/1, TiB₂ + КМ 3/1, природ.алмаз + КМ 1/0. Температура начала окисления этих компактов – 740–800 °С.

3. Установлено, что полученные композиционные компакты обладают высокой абразивной способностью.

В рамках виконання комплексу робіт з отримання шліфпорошків з компактів, виготовлених методом фізико-хімічного синтезу при низьких тисках, проведено дослідження термостійкості та абразивності нового композиційного матеріалу. Встановлено, що ці порошки мають високу термостійкість та високу абразивну здатність.

Ключові слова: кубоніт (cBN), композиційний матеріал, компакти, шліфпорошки, фізико-хімічний синтез, термостійкість, абразивні властивості.

As a part of a range of works for production of grinding powders from compacts produced by physical-chemical synthesis at low pressures the studies of thermal stability and abrasivity of new composite material have been carried out. It has been ascertained that produced powders have high thermal stability as well as high abrasive ability.

Key words: *cubonit (cBN), composite material, compacts, grinding powders, physical-chemical synthesis, thermal stability, abrasive properties.*

Литература

1. Структурно-морфологические характеристики строения и элементный состав композиционных компактов кубонита и порошков из них, полученных методом физико-химического синтеза. / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырёва, Ю. И. Никитин и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч тр.– К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 109–114.
2. Спосіб виготовлення інструментального композиційного надтвердого матеріалу / В. Г. Полторацький, Г. П. Богатирьова, Г. С. Грищенко та ін. // Пат. України № 63614. – Опубл. 10.10.2011; Бюл. № 2.
3. Абразивна паста / М. В. Новіков, Г. П. Богатирьова, В. Г. Полторацький та ін. // Патент України № 4940. – Опубл. 10.02.2005; Бюл. № 2.

Поступила 08.05.13

УДК 621.921.343

Л. П. Стасюк, канд. техн. наук; **В. М. Ткач**, д-р. фіз-мат. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ АЛМАЗНО-ТВЕРДОСПЛАВНИХ ПЛАСТИН З ПІДВИЩЕНОЮ ВИСОТОЮ АЛМАЗНОГО ШАРУ

Методами растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального аналізу досліджено структуру розроблених в ІНМ НАН України АТП з висотою алмазного шару 1,7 мкм. Показано роль евтектики Co–WC в формуванні алмазовмісного шару.

Ключові слова: *алмазно-твердосплавні пластини; високі тиски – високі температури; структура; евтектика Co–WC.*

Алмазно-твердосплавні пластини (АТП) широкого використовують у нафтовидобувній, гірничовидобувній, металообробній, деревообробній та інших галузях. Одним з перших дослідників, які описали процеси, що протікають при виготовленні PCD (закордонний аналог АТП), були науковці з фірми «General Electric Company» R.H. Wentorf, R.C. DeVries, F.P. Bundy [1]. Представниками фірми «De Beers» (на даний час «Element Six»), які займаються розробкою PCD типу «Syndrill» є P. A. Vex, L. R. Shafto [2, 3]. Відомі роботи японських вчених Akaishi M., Kanda H.[4], Uechara K., Yamaya S. [5], які привели до створення PCD «Sumidia» фірми «Sumitomo Електрік». Теоретичні основи створення вітчизняних АТП, описані в роботі О. О. Шульженко, В. Г. Гаргіна та інших [6], а технічні вимоги до серійних АТП виробництва ІНМ НАНУ, викладені в ТУ88 України 90.1244-91 «Пластини алмазно-твердосплавні для режущего інструмента». Всі дослідники позитивно описують роль кобальта в формуванні спеченого алмазовмісного шару, називаючи його розчинником вуглецю, що сприяє утворенню міжзеренних зв'язків алмаз-алмаз і каталізує