

УДК 621.891

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-328-334

М. Н. Сафонова, канд. тех. наук; **А. А. Федотов**

*Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск, Россия,
ул. Кулаковского 42, Якутск, Респ. Саха (Якутия), Россия, 677007,
E-mail: marisafon_2006@mail.ru*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ С УПРОЧНИТЕЛЯМИ ИЗ ПОРОШКОВ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА

Основной проблемой металлической связки является выравнивание соотношения износа связки и износа абразива, при котором будет наблюдаться оптимальная работа абразивного инструмента. Решить эту проблему может модификация материала связки с помощью упрочнителей и добавок. На основании проведенного анализа была поставлена цель данной работы – исследование особенностей механизмов формирования структуры металломатричной композиции.

Ключевые слова: *связка, композит, упрочнитель, механизмы упрочнения*

Введение

Упрочнение дисперсно-композиционных материалов заключается в создании в них структуры, затрудняющей движение дислокации. Наиболее сильное торможение передвижению дислокаций создают дискретные частицы второй фазы, характеризующиеся высокой прочностью и температурой плавления [1, 2]. С учетом двухфазной структуры и высокой твердости получаемых материалов следует ожидать, что их износостойкость также будет выше, чем у обычных неупрочненных материалов матрицы связующего материала. Также для износостойкости композитов важным фактором является прочность границы раздела компонентов. Прочная адгезионная связь на границе раздела обеспечивает получение композита с большой жесткостью и более высокой статической прочностью [3, 4].

Еще одной характеристикой, определяющей связь армирующего наполнителя и матрицы, является температурный коэффициент линейного расширения. Для твердых веществ критерием термодинамического равновесия при постоянных давлении и температуре является минимум потенциала или энергии Гиббса – величины, показывающей изменение энергии в ходе химической реакции и возможность протекания химических реакций между компонентами материала [5]. Таким образом, минимум изменения энергии Гиббса соответствует устойчивому равновесию между компонентами системы (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что наиболее оптимальными свойствами обладает алмаз. У него достаточно малое значение изменения энергии Гиббса, самое большое значение микротвердости, но наименьшая температурная устойчивость. Важным преимуществом в использовании алмаза в качестве упрочнителя является то, что алмаз имеет большую адсорбционную способность и наименее химически активен из различных форм углерода.

На основании проведенного анализа была поставлена цель работы – исследование особенностей механизмов формирования структуры металломатричной композиции.

Исходя из вышеизложенного, обоснован выбор наполнителя в связке композиционного материала в пользу алмазных частиц для использования в качестве дисперсного упрочнителя.

Таблица 1. Физические характеристики основных типов наполнителей [6–8]

Вещество и состояние	$\Delta G^{\circ}_{обр.}, 298,15, \text{кДж/моль}$	Микротвердость, $10^2 \times \text{МПа}$	Температурная устойчивость, $^{\circ}\text{C}$
	Изменение энергии Гиббса образования		
1	2	3	4
C (к, алмаз)	2,377	1000	650–700
W (к)	0	258	3300–3400
Al ₂ O ₃ (к)	-1582,3	180–220	1500–1700
BN (к)	-226,8	800–900	1100–1300
SiC (к)	-60	300–320	1200–1300
BeO (к)	-579,9	152	2500
Be ₂ C (к)	-948	780	2150

Объекты исследования

В работе использовали стандартную связку – оловянистую бронзу М2-01 (20 % (мас.) олова, 80% меди) с добавками от 0,5–4 % (мас.) ультрадисперсного природного алмаза (УДПА), а также порошков природного алмаза зернистостей 3/2 мкм; 7/5 мкм; -40 мкм.

Методика получения порошков природного алмаза

Порошки природного алмаза (ППА) размерами 3/2 мкм; 7/5 мкм; -40 мкм и субмикropорошка (УДПА) получены из отходов алмазоперерабатывающей промышленности на предприятии ОАО «Сахадаймонд». Порошки изготавливались на соответствующем дробильно-классификационном оборудовании и вибростолах на оптимальных режимах. На рис. 1 показаны порошки на стадии их получения.

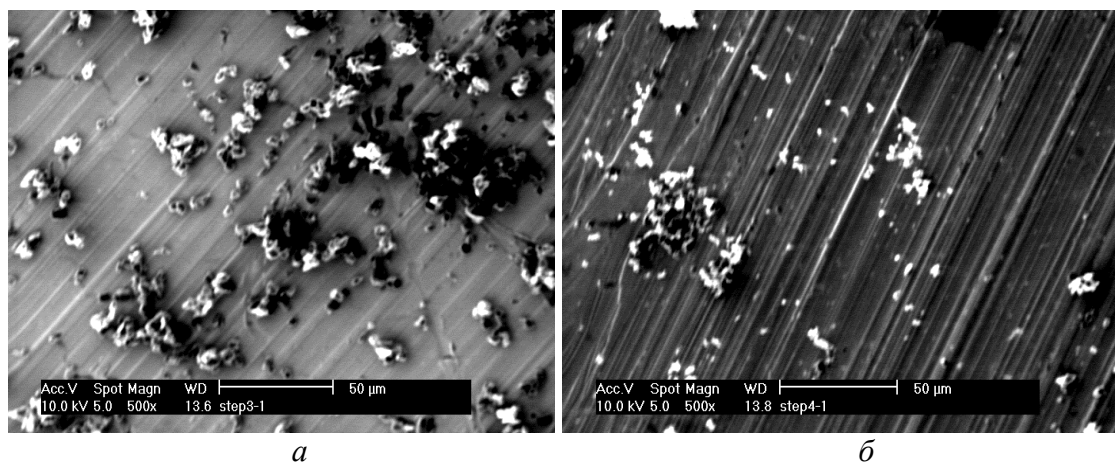


Рис. 1. РЭМ-фотографии: а – мелкозернистые порошки от 7 мкм и менее; б – субмикropорошки

Для классификации алмазных порошков по зернистости применены вибросита.

Упрочнение за счет введения в материал матрицы порошков природного алмаза можно рассчитать согласно уравнению Орована:

$$\zeta_N = \frac{Gb}{2\pi\lambda} k \ln \frac{\lambda}{2b} \quad (1)$$

где, λ – ближайшее расстояние между частицами; G – модуль сдвига матрицы; b – вектор Бюргерса; k – коэффициент, характеризующий тип взаимодействующих атомов с дислокацией.

Выбраны значения для $G = 0,367 \cdot 10^5$ МПа для бронзы, $b = 3,608$ Å как период

кристаллической решетки бронзы, значения коэффициента приняли $k = 0,85$.

Ближайшее среднее расстояние между частицами было рассчитано по формуле:

$$\lambda = \left[\left(\frac{200 + L_H}{1.91L_H} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] d \quad (2)$$

где L_H – весовая доля наполнителя; d – диаметр или толщина частиц наполнителя.

Расчеты среднего расстояния между частицами в зависимости от содержания и размера частиц наполнителя приведены в табл. 2.

Таблица 2. Ближайшее среднее расстояние между частицами в зависимости от содержания и размера частиц наполнителя для дисперсионного упрочнения матрицы при введении частиц алмаза

Зернистость частиц	7/5			3/2			-40			УДПА		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
λ, мкм	125,3 ±1,25	98,19 ±0,9	85,02 ±0,8	52,19 ±0,5	40,91 ±0,4	35,42 ±0,3	417,56 ±4	327,30 ±0,3	283,40 ±3	6,26± 0,06	4,91± 0,05	4,25± 0,04
ζ _N , МПа	0,17 ±0,01	0,69± 0,007	0,78± 0,008	1,22± 0,01	1,52± 0,01	1,74± 0,02	0,18± 0,002	0,23± 0,002	0,26± 0,003	8,24± 0,08	10,23± 0,1	11,63± 0,1

Расчетные данные были подставлены в уравнение Орована, и тем самым было определено упрочнение за счет введения в материал матрицы частиц алмазных порошков (табл. 2).

Согласно расчетам, наибольшее упрочнение достигается при введении в матрицу УДПА, что в целом подтверждается экспериментальными данными.

На рис. 2 представлены снимки микроструктур деформированных образцов. Образцы были подвергнуты сжатию на прессах с целью определения модуля упругости и предела пропорциональности до относительной деформации равной 15–16% при скорости нагружения 0,2 кН/с.

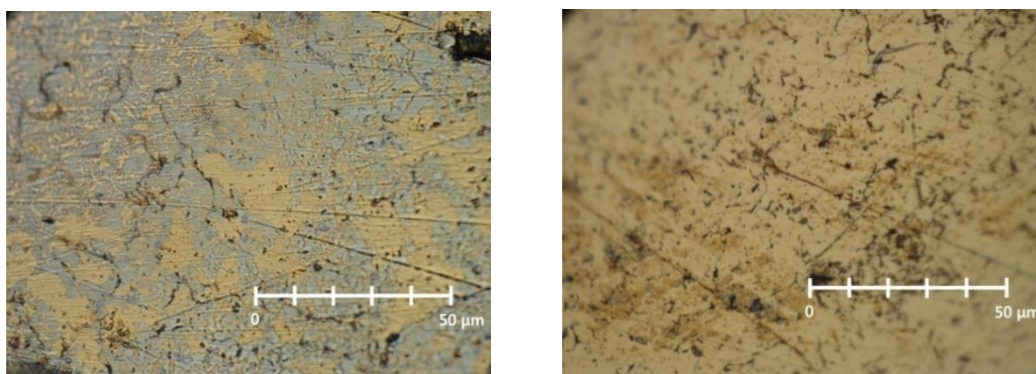


Рис. 2. Снимки шлифованной поверхности деформированного образца с добавлением 2% частиц алмазных порошков при увеличении $\times 1000$

При изменении геометрии зерна за счет агломерации частиц наполнителей на границах раздела в материале уместнее всего рассчитать изменение свойств материала согласно теории зернограницного упрочнения.

С целью определения количественного увеличения прочности материала при

добавлении частиц алмазных порошков за счет зернограничного упрочнения были проведены соответствующие расчеты по эмпирическому соотношению Холла-Петча:

$$\Delta\sigma_T = kd^{-1/2} \quad (3)$$

где k – коэффициент Холла-Петча для данного материала; d – размер зерна.

Для расчетов были взяты образцы, показывающие наибольшее увеличение прочности согласно теории Орована. Расчеты выполнены согласно данным, полученным по итогам обработки снимков микроструктуры поверхности с помощью специальной программы.

Напряжение трения принималось равным справочному значению предела текучести оловянистой бронзы с заданным составом (80 % меди и 20 % олова).

Коэффициент Холла-Петча зависит от среднего размера зерна, и для меди варьируется в пределах 0,01–0,24 МПа·м^{1/2}.

Согласно расчетам, наибольшее упрочнение будет при введении в материал матрицы порошков ультрадисперсного природного алмаза, что в целом подтверждается экспериментальными данными.

Средний размер зерна был рассчитан согласно проведенным металлографическим исследованиям поверхности образцов:

$$d = \sqrt{\frac{4\left(\frac{S_{\text{общ}}}{N_{\text{общ}}}\right)}{\pi}} \quad (4)$$

где $S_{\text{общ}}$ – общая площадь объектов; $N_{\text{общ}}$ – количество объектов.

При значении среднего размера зерен порядка 0,1 мкм коэффициент Холла-Петча равен примерно 0,01 МПа·м^{1/2}.

Расчеты показали, что размер зерен у образцов с добавлением порошков природных алмазов меньше по сравнению с исходными. Этот факт можно объяснить тем, что частицы порошков алмаза, оседая на границах зерен материала, меняют геометрическую форму и уменьшают среднюю площадь зерна.

Расчеты, согласно соотношению Холла-Петча (рис. 3), свидетельствуют об увеличении предела текучести материала при добавлении частиц порошков природного алмаза. Максимального расчетного значения предел текучести достигает при содержании наполнителей 1 % (рис. 3).

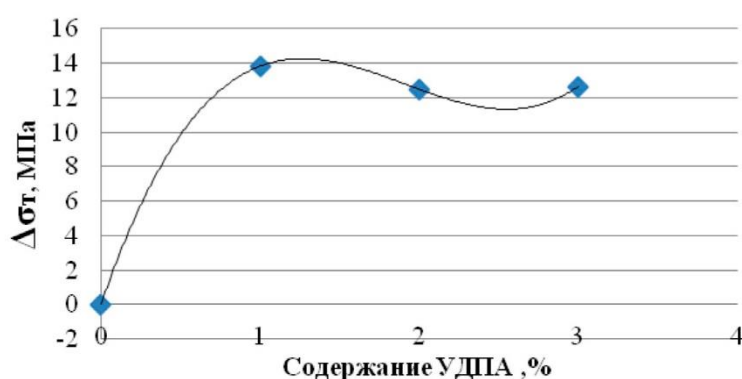


Рис. 3. Зависимость предела текучести от содержания УДПА

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 25.503-97 «Расчеты и испытание на прочность. Методы механических испытаний на сжатие» Методика основывается на законе Гука, т.е. предположении, что деформации пропорциональны напряжениям.

У образцов предварительно были измерены диаметр и высота. Испытания проводились на испытательной машине ИП-1250М с автоматизированным управлением.

Образцы нагружали со скоростью 0,2 кН/с до приобретения ими бочкообразной формы, не допуская при этом разрушения. Для того чтобы испытания были достоверными, образцы располагали таким образом, чтобы они имели минимальный эксцентриситет. Автоматизированная цифровая система измерений отправляет данные с прессы на компьютер

и строит несколько графиков – деформаций в зависимости от нагрузки и времени и нагрузки от времени (рис. 4).

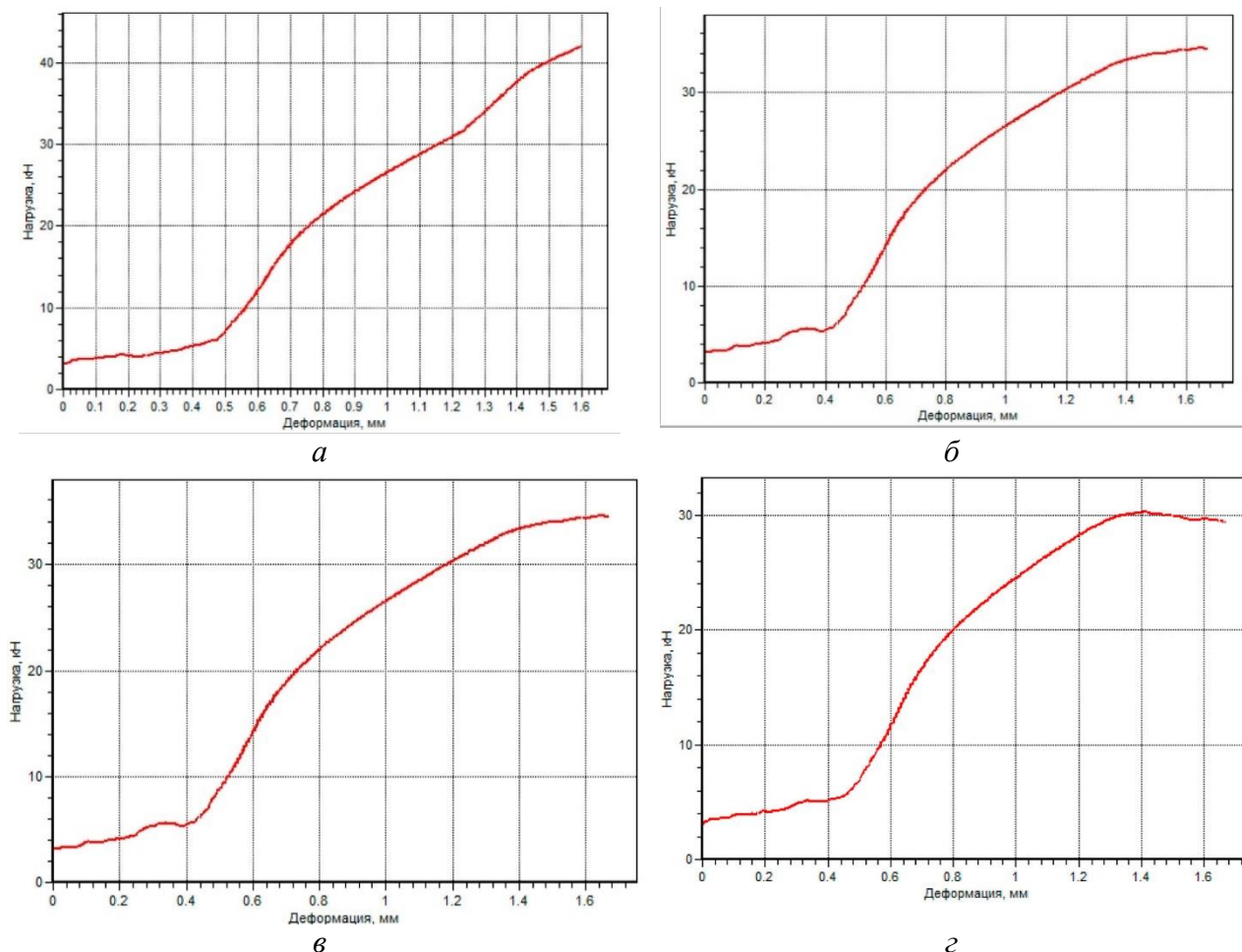


Рис. 4. Графики зависимости деформаций от нагрузок для образцов: а – без добавки УДПА; б – с добавлением 1 % УДПА; в – с добавлением 2 % УДПА; г – с добавлением 3 % УДПА

На полученных графиках четко видны три зоны: две зоны упругой деформации и одна зона пластической. Предельному значению нагрузки, при котором еще выполняется закон Гука, будет соответствовать напряжение, равное пределу пропорциональности материала.

Наличие двух зон упругой деформации может объясняться влиянием остаточной пористости. В первой зоне упругой работы материала происходит деформация участков вокруг присутствующих в объеме пор, т. е происходит изменение формы пор вплоть до их минимума под действием нагрузки.

Во второй зоне упругой деформации материал, из-за уменьшения объема и количества пор, работает как гомогенный и практически беспористый до некоторого предела. Этим может объясняться замедленный рост деформаций в зависимости от нагрузок во второй зоне упругости.

Обсуждение результатов

Частицы алмаза, оседая на границах зерен материала, вызывают уменьшение среднего размера зерен, тем самым способствуя развитию геометрии границ между ними и повышая потенциальную способность материала сопротивляться пластической деформации за счет

образования барьеров для дислокаций. При изготовлении исследуемого материала происходит процесс жидкофазного спекания – т. е. спекания при температуре, обеспечивающей появление жидкой фазы. Появление жидкой фазы при нагреве связано с плавлением более легкоплавкого компонента или структурной составляющей спекаемого материала, а также с «контактным» плавлением, когда жидкая фаза возникает при температуре, более низкой, чем температура плавления указанных составляющих порошкового тела. В присутствии жидкой фазы существенно облегчается перемещение твердых частиц относительно друг друга, способствуя заполнению пор веществом. Эффект агломерации частиц упрочнителя на границах зерен можно объяснить тем, что элементы, понижающие поверхностное натяжение жидкой фазы, как правило, должны собираться на поверхности (в данном случае на границах зерен). Частицы алмаза не растворяются в жидкой фазе из-за более низкой температуры ее образования и, соответственно, являются элементами, понижающими поверхностное натяжение расплава. Предел текучести увеличивается примерно на 12–13 МПа, что коррелирует с расчетными данными, полученными при применении теории Орована для дисперсионного упрочнения. Для поликристаллического материала в принципе предел текучести увеличивается при уменьшении размеров зерен. Частицы алмаза при добавлении в объем матрицы меняют геометрию зерна, уменьшая их среднюю площадь и размер, тем самым увеличивая предел текучести.

Заключение

Расчетные данные показали увеличение упрочнения материала пропорционально количеству вводимых в объем частиц алмаза, что разнится с экспериментальными данными. Было сделано предположение, что модель упрочнения Орована не учитывает образование углерода и агломерацию алмазов в более крупные объекты в объеме матрицы при повышении количества вводимых алмазов.

Уменьшение количества пор при добавлении частиц УДПА в количестве 1–2 % можно объяснить высокими сорбционными свойствами наполнителя. При спекании компактов, полученных методом порошковой металлургии, частицы УДПА абсорбируют кислород, содержащийся в порошковой смеси, с образованием газов СО и СО₂, являющихся газами-восстановителями. Образующиеся газы разрушают окисную пленку, покрывающую частицы порошковой смеси, и препятствуют окислению при спекании, тем самым уменьшая общий объем газов в порошковой смеси. В то же время газы-восстановители ускоряют процесс спекания материала. Сочетание этих факторов в итоге уменьшает остаточную пористость в материале, что подтверждается расчетными данными. При увеличении количества частиц УДПА до 3 % происходит увеличение содержания углерода в материале и из-за этого частицы наполнителя полностью не окисляются, увеличивая тем самым количество пор в материале.

Основною проблемою металевої зв'язки є вирівнювання співвідношення зносу зв'язки і зносу абразиву, при якому буде спостерігатися оптимальна робота абразивного інструменту. Вирішити цю проблему може модифікація матеріалу зв'язки за допомогою зміцнювачів та добавок. На підставі проведеного аналізу була поставлена мета даної роботи – дослідження особливостей механізмів формування структури металоматричної композиції.

Ключові слова: зв'язка, композит, зміцнювач, механізми зміцнення

M. N. Safonova, A. A. Fedotov

North-Eastern Federal University in Yakutsk, Russia

THE SPECIFICS OF HARDENING MECHANISMS IN METALLIC MATRIX COMPOSITION

The main problem of the metal ligament is the alignment of the ratio of wear of the ligament and abrasive wear, which will result in the optimal operation of the abrasive tool. This problem can be solved by modifying the material of the ligament with the help of hardeners and additives. On the basis of the conducted analysis the purpose of the given work – research of features of mechanisms of formation of structure of metall-matrix composition – was set.

Key words: bond, composition material, hardeners, hardening mechanisms

Литература

1. Емельянова М. А., Романов Г. Н., Ноев И. И., Формирование абразивного материала на основе медь–титан–алмаз // Вестник ЯГУ. – 2010. –7. – № 1. – С. 64–70.
2. Иванов Д. А., Ситников А. И., Шляпин С. Д. Дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы: учебное пособие – М.: Изд-во МАТИ РГТУ, 2009. – 306 с.
3. Кудасов Г. Ф. Абразивные материалы и инструменты. – Ленинград: Машиностроение, 1967. – 159 с.
4. Сычев Ю. И., Берлин Ю. Я. Шлифовально-полировальные и фрезерные работы по камню: учебник для средних проф.-тех.училищ – М.: Стройиздат, 1985. – 312 с.
5. Браутман Л., Крок Р., Крейдер К. Композиционные материалы: в 4-х т. Т. 4. Пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1978. – 503 с.
6. Бабичев А. П., Бабушкина А. М. и др. Физические величины: Справочник. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мелихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с..
7. Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К. П. Мищенко и А. А. Равделя, – Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
8. Donald J. Weidner, Yanbin Wang, Michael T. Vaughan Strength of Diamond // Science. – 1994. – Vol. 266. – P. 419–422.

Поступила 28.05.19

References

1. Yemelianova, M. N., Romanov, G. N., & Noev I. I. (2010). Formirovanie abrazivnogo materiala na osnove med-titan-almaz [The formation of abrasive material based on copper-titanium-diamond]. *Vestnik YaGU –Annals of Yakut State University, Vol.7, 7, 64–70* [in Russian].
2. Ivanov, L. N., Sitnikov, A. I. & Shlyapin, S. D. (2009). *Dispersnouprochnennye, voloknistye i sloistye neorganicheskie kompozitsionnye materialy [Dispersion-reinforced, fibrous and layered inorganic composite materials]*. Moscow: Izdatelstvo MATI RGTU [in Russian].
3. Kudasov, G. I (1967) *Abrazivnye materialy i insrtumenti [Abrasive materials and tools]*. Leningrad: Mashinostroenie [in Russian].
4. Sychev, Yu. I., Berlin, Yu.Ya. (1985). *Shlifovalno-polirovalnye i frezernye raboty po kamnyu [Grinding, polishing and milling stone work]*. Moscow: Stroyizdat [in Russian].
5. Brautman, L., Crock, R., Creider, C. (1970) *Kompozitsionnye materialy [Composite Materials]*. Moscow: Mashinostroenie.
6. Babichev, A. P., Babushkina, A. M., et al. (1991). *Fizicheskiye velichiny: Spravochnik [Physical quantities: Handbook]*. I.S. Grigoriev, E.Z. Melikhova (Ed.). Moscow: Energoatomizdat.
7. Mishchenko, K. P., Ravdel, A. A. (Eds.) (1974.). *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Quick reference of physical and chemical quantities]*. Leningrad: Khimiya [in Russian].
8. Weidner, D. J., Wang, Ya., Vaughan M. T. (1994). Vaughan Strength of Diamond. *Science, V. 266, 419–422*.