

СИДОРЕНКО ДАРЬЯ АНДРЕЕВНА

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ОТРЕЗНЫХ
СЕГМЕНТНЫХ КРУГОВ И СВЕРЛ ПУТЕМ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ СВЯЗОК НА
ОСНОВЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА**

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Научно-учебном центре самораспространяющегося высокотемпературного синтеза Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Левашов Евгений Александрович

Официальные оппоненты:

Ножкина Алла Викторовна

доктор технических наук, профессор,
ОАО «ВНИИАЛМАЗ»,
заведующая лабораторией синтеза
алмазов и композиционных материалов

Полушин Николай Иванович

кандидат технических наук, доцент,
НИТУ «МИСиС»,
заведующий лабораторией
сверхтвердых материалов

Ведущая организация

Федеральное государственное
бюджетное научное учреждение
«Технологический институт
сверхтвердых и новых углеродных
материалов»

Защита диссертации состоится «21» декабря 2012 года. в 14-00 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан «21» ноября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время для проведения строительных и демонтажных работ, камнеобработке широко используется алмазный режущий инструмент, так как он обладает рядом преимуществ перед альтернативными методами обработки камня, железобетона, асфальта и других материалов: высокая производительность, низкий уровень пыли, шума и вибрации, поверхность обработанных с помощью алмазного инструмента отверстий гладкая и ровная, не требует дополнительной обработки.

Алмазный инструмент состоит из стального корпуса с закрепленным на нем алмазоносным слоем. Помимо характеристик самих алмазов на эксплуатационные свойства инструмента значительное влияние оказывают свойства связки. Сегменты чаще всего изготавливаются на металлической связке, которая обладает наилучшими физико-механическими свойствами, износостойкостью, а также обеспечивает алмазоудержание.

Ранее выполненные в НУЦ СВС МИСиС исследования показали принципиальную возможность повышения эксплуатационных характеристик алмазного режущего инструмента за счет упрочнения кобальтовой, железной и медно-никелевой связок наночастицами различных материалов. Однако не рассмотрены широко используемые при изготовлении алмазного инструмента медные и железно-медные связки, а также применение в качестве модифицирующих добавок углеродных наночастиц, успешно применяемых для упрочнения различных материалов.

Таким образом, работа по созданию связок на основе меди, железа, модифицированных наночастицами WC, ZrO₂ и углерода различной формы является актуальной.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- Государственный контракт № 02.513.11.3470 от «18» июня 2009 г. «Разработка нового поколения наноструктурированных композиционных материалов для резания особо прочного и высокоармированного бетона с участием научных организаций Китая» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы»;

- Грант Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ 2010 НШ-8322.2010.3 (научная школа академика Елютина Александра Вячеславовича) «Изучение кинетики и механизма синтеза алмазных поликристаллов при использовании специальных марок графитов и процесса наномодифицирования металлических связок, применяемых при производстве алмазного инструмента»;

- Государственный контракт № 16.513.11.3106 от «10» октября 2011 г. «Разработка кристаллических наноматериалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для энергоэффективных автоматизированных процессов порошковой металлургии нового поколения

инструмента из сверхтвердых материалов» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы».

- Проект-победитель конкурса проектов аспирантов, докторантов и молодых ученых программы развития НИТУ «МИСиС», направленных на проведение фундаментальных исследований в 2012-2013 году «Исследование влияния наночастиц на степень графитизации алмазного зерна при спекании со связкой на основе железа»

Цель работы

Разработка дисперсно-упрочненных наночастицами (WC, ZrO₂, фуллеренов, наноалмазов и углеродных нанотрубок) металлических связок на основе железа и меди, а также усовершенствование технологии получения алмазных отрезных кругов и сверл с повышенными эксплуатационными характеристиками для резки железобетона и камнеобработки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучить закономерности влияния наночастиц WC, ZrO₂, фуллеренов, наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок на процессы уплотнения при холодном прессовании и спекании связок на основе меди и железа;

- выявить зависимость физико-механических и трибологических свойств связки от природы и содержания нанодисперсных добавок для оптимизации их состава;

- определить оптимальные технологические режимы получения наномодифицированных алмазосодержащих сегментов;

- исследовать влияние наночастиц на степень графитизации алмазных зерен в контакте с металлической связкой на основе железа;

- провести сравнительные испытания наномодифицированных алмазных отрезных кругов и сверл, определить ресурс и скорость резания инструмента.

Научная новизна

1. Установлены особенности влияния наночастиц различных модификаций углерода (фуллеренов, наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок) на структуру и физико-механические свойства связки на основе железа, заключающиеся в том, что при концентрации 0,01-0,1% наночастицы преимущественно располагаются по границам зерен связки, блокируя рекристаллизацию при твердофазном спекании, что приводит к повышению механических свойств.

2. Установлены закономерности влияния наночастиц карбида вольфрама, оксида циркония и молибдена на степень графитизации алмазного зерна в контакте с металлическими связками на основе железа, заключающиеся в том, что при введении в связку наночастиц молибдена и оксида циркония степень графитизации возрастает до двух раз, в то время, как в присутствии наночастиц карбида вольфрама степень графитизации алмаза снижается на 25-30 %.

Практическая значимость

1. В условиях серийного производства ЗАО «Кермет» (г. Москва) изготовлены опытные партии алмазных отрезных кругов и алмазных сверл с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой, имеющих повышенный до двух раз ресурс без значительного увеличения стоимости и изменения технологической цепочки производства.

2. Разработана технологическая инструкция ТИ 42-11301236-2012 на производство алмазных сегментов с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой для изготовления алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых в процессах камнеобработки и резки железобетона

3. На алмазные сегменты нового поколения с дисперсно-упрочненной связкой разработаны и зарегистрированы во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» технические условия ТУ 3971-030-11301236-2012 (Сегменты алмазные с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой для алмазных отрезных сегментных кругов и сверл, используемых в процессах камнеобработки и резки железобетона).

4. Осуществлено внедрение новых типов металлических связок на основе железа и меди в серийное производство завода ЗАО «Кермет» (г. Москва) по выпуску алмазных отрезных сегментных кругов и сверл.

На защиту выносятся:

- установленные закономерности влияния наночастиц WC, ZrO₂, фуллеренов, наноалмазов и углеродных нанотрубок на процессы уплотнения при холодном прессовании и спекании металлических связок на основе меди и железа;

- результаты исследования влияния модифицирующих наночастиц (WC, ZrO₂, Mo, фуллеренов, наноалмазов и углеродных нанотрубок) на физико-механические и трибологические свойства связок;

- результаты испытаний алмазных отрезных кругов и сверл с наномодифицированными связками;

- технология получения алмазосодержащих сегментов с металлическими связками на основе меди и железа, модифицированных наночастицами WC, ZrO₂, фуллеренов, наноалмазов и углеродных нанотрубок.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих выставках и конференциях: 9-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», (Белоруссия, Минск, 2010 г.); 13-й Международной конференции "Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения", (Украина, п. Морское Судакского р-на, 2010 г); 12-ой ежегодной конференции "YUCOMAT 2010"

(Черногория, Херцег-Нови, 2010); 4-й Франко-русской конференции «Новые достижения в области материаловедения и экологии» NAMES'10 (Франция, Нанси, 2010 г.); 3-м Международном форуме по нанотехнологиям RusNanoTech 2010 (Россия, Москва, 2010 г.); Европейский конгресс и выставка по современным материалам и процессам “Euromat 2011” (Монпелье, Франция, 2011 г.); 4-ой Всероссийской конференции по наноматериалам, (Россия, Москва, 2011 г.); 19-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Россия, Волгоград, 2011 г.)

Публикации

По материалам диссертации имеется 12 публикаций, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, 6 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, 2 патента Российской Федерации.

Достоверность результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием современных аттестованных методов оптической, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, Оже - электронной спектроскопии. Физические, физико-механические и трибологические свойства порошков и компактных образцов определялись с помощью стандартных методик определения насыпной и гидростатической плотностей, твердости, предела прочности при трехточечном изгибе, коэффициента трения и приведенного износа.

Личный вклад автора

Автор непосредственно принимал участие на всех этапах выполнения работы по исследованию влияния наночастиц на свойства связки для алмазного инструмента, изучению их физико-механических, трибологических, структурных свойств, разработке усовершенствованной технологии создания алмазного режущего инструмента с модифицированными связками, проведении стендовых испытаний нового инструмента.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 6 приложений. Диссертация имеет объем 156 страниц, включая 17 таблиц, 44 рисунка список использованных источников из 141 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены основные принципы разработки связок для алмазного инструмента, их типы и требования, предъявляемые к ним. Показана взаимосвязь физико-механических свойств связки и алмазоудержания с эксплуатационными характеристиками инструмента. Приведен анализ современной теории дисперсного упрочнения металлических матриц наноразмерными частицами, а также особенности создания композиционных материалов, упрочненных углеродными нанотрубками, фуллеренами и наноалмазами.

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о перспективности работ по дальнейшему улучшению эксплуатационных характеристик алмазного режущего инструмента. Задачу увеличения ресурса и производительности алмазного инструмента можно решить повышением качества применяемых алмазов, а также увеличением уровня физико-механических свойств связки и алмазоудержания. Перспективным методом повышения физико-механических свойств связки и алмазоудержания является применение в качестве связок новых композиционных материалов, содержащих нанодисперсные упрочняющие добавки. В работах НУЦ СВС МИСиС рассмотрено упрочнение кобальтовой, железной и медно-никелевой связок для алмазного режущего инструмента наночастицами карбидов и оксидов. Показано, что введение в связки нанодисперсного WC приводит к увеличению ресурса инструмента более, чем в 2 раза без снижения режущей способности. Однако не рассмотрены широко распространенные связки на основе меди и возможность упрочнения углеродными наноматериалами, которые успешно используются для повышения свойств различных материалов.

Во второй главе описаны характеристики исходных материалов, приведены методики проведения экспериментов и исследования свойств.

В работе использовали распространенные промышленные порошковые смеси, применяемые в качестве связки для изготовления алмазного режущего инструмента, характеристики которых представлены в таблице 1.

В качестве модифицирующих добавок использовали нанопорошки, характеристики которых приведены в таблице 2.

При изготовлении алмазосодержащих сегментов использовались порошки синтетических алмазов марки SDB 1085 производства Element Six (Люксембург), размер фракций 297-420 и 420-590 мкм.

Таблица 1 – Характеристики использованных в работе связок для алмазного инструмента

Наименование связки	Состав, массовая доля, %	Средний размер частиц исходной связки, мкм	Назначение инструмента
Связка на основе железа (DiabaseV21), производство Dr. Fritsch, Германия	Fe – 74 Co – 15 Cu – 9 Sn – 1 P – 1	1,6	производство сегментов для резки высокоабразивных материалов – среднеармированного железобетона, керамики, твердых сортов гранита и др.
Связка на основе меди (К), производство ЗАО «Кермет», Россия	Cu – 59,5 Fe – 20 Sn – 10,5 Co – 10	Br – 23 Co, Fe – 1,6	производство сегментов для резки высокоармированного железобетона
Связка на основе меди и железа (MX 1660), производство Eurotungstene, Франция	Fe – 35 Cu – 30 WC – 20 Co – 15	2,5	производство сегментов для резки гранита и железобетона

Таблица 2 – Свойства и метод получения нанопорошков, использованных в качестве модифицирующих добавок

Тип наночастиц	Свойства и метод получения наночастиц				
	Средний размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Насыпная плотность, не более, г/см ³	Содержание примесей, %	Метод получения, производитель
Mo	80 – 100	6-12	1,6	до 1%	Азотно-водородное восстановление парамолибдата аммония, ОАО «Гиредмет», Россия
ZrO ₂	10 – 40	10 – 14	0,5	0,1-0,05	Плазмохимический, ФГУП СХК, Россия
WC	20 – 100	6 – 9	2,4	до 5 %	Плазмохимический, ИМЕТ РАН, Россия
УДА	4 – 6	260	0,36	до 3%	Детонационный, ФГУП НПО «Алтай», Россия
MD20	20	223	0,5		Дробление синтетического алмаза, Tomei Diamond Inc., Ltd, Япония
MD50	50	89		0,05	
МУНТ	d=50-80 l=10000-25000	125	0,21		Каталитический пиролиз, ФГБОУ ВлГУ, Россия
C60	20-25			0,5	Синтез в электрической дуге постоянного тока, ЗАО «Фуллерен-центр», Россия
П804Т	0,2	15	0,3		Печной, ЗАО "ЭЗТУ", Россия

Смешивание исходных связок с наночастицами ZrO₂ и WC проводили в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки МПП-1 (ООО «ТТД», Россия), с Mo, углеродными наноматериалами осуществляли в ПЦМ марки Pulverisette 5 (Dr. Fritsch, Германия). Изготовление

безалмазных и алмазосодержащих сегментов проводили методом горячего прессования на автоматизированной технологической линии фирмы Dr Fritsch, Германия. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания с использованием аналитических весов GR-202 фирмы AND, Япония, а также методом металлографии. Измерения твердости выполнены на твердомере Роквелла модели 600 MRD, Instron Wilson&Wolpert, США. Испытания на трехточечный изгиб проводились на универсальной испытательной машине марки LF-100, Walter+Bai AG, Швейцария. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием монокроматического Co-K_α излучения. Трибологические свойства образцов исследовали с помощью трибометра фирмы CSM Instruments, Швейцария, по стандартной схеме испытания «стержень – диск». Фрактографическое исследование бороздки износа (трека) образца проводили на оптическом профилометре марки Wyko NT1100 (Veeco, США). Исследования исходных углеродных нанотрубок и шихты после разного времени смешения выполнены с помощью сканирующего ионного микроскопа марки Strata 201 SIMSmapIIIxP фирмы FEI, США. Химический состав фаз и распределение элементов в связке определяли методом электронной Оже-спектроскопии на ЭОС модели «PHI-680» фирмы «Physical Electronics», США. Исследование микроструктуры горячепрессованных образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» (Япония) с энергодисперсионным спектрометром «Thermo Scientific Ultra Dry». Изучение процесса графитизации алмазных зерен, контактирующих со связкой, проводилось на спектрометре TRIAX 552 (Jobin Yvon, Франция). Стендовые испытания алмазного инструмента различного назначения (сверла, алмазные отрезные сегментные диски) для определения эксплуатационных характеристик проводили на предприятии ЗАО «Кермет» на автоматизированных установках «АЛМАЗ-3» (установка для испытания АОСК, Россия) и сверлильной установке dm28 (фирма Eurodima, Австрия).

В третьей главе приведены результаты исследования влияния наночастиц на свойства связки на основе железа V21 (Fe – 74%, Co – 15%, Cu – 9%, Sn – 1%, P – 1%).

Исследован характер распределения многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) по объему шихты при различных временах обработки смеси в ПЦМ. Показано, что оптимальное время смешения в условиях эксперимента составляет 30 минут.

С целью определения параметров горячего прессования изучено влияние углеродных нанотрубок на процессы уплотнения при холодном прессовании и спекании. Установлено, что введение МУНТ и обработка связки в ПЦМ не оказывает значительного влияния на пористость прессовок при холодном прессовании (пористость возрастает на 2-3%).

Зависимости плотности материала от температуры спекания (при $t_{\text{выд}} = 30$ мин) и времени спекания (при $T = 850^\circ\text{C}$) представлены на рисунке 1. Образцы из порошка, обработанного в планетарной мельнице (V21 «0» здесь и далее - образцы исходной связки, обработанной в планетарной мельнице), обладают большей плотностью по сравнению с исходной связкой, что, по-

видимому, связано с активацией процесса спекания за счет увеличения дисперсности порошка и дефектности кристаллической решетки материала. При добавлении МУНТ плотность образцов несколько снижается в связи с затруднением припекания металлических частиц при наличии нанотрубок на границах зерен металла. Однако характер кривых не меняется, значительного снижения плотности не наблюдается. Поэтому для проведения горячего прессования был выбран стандартный режим для связки V21: $P=350\text{ кг/см}^2$, $T=850^\circ\text{C}$, $t_{\text{выд}}=3\text{ мин}$.

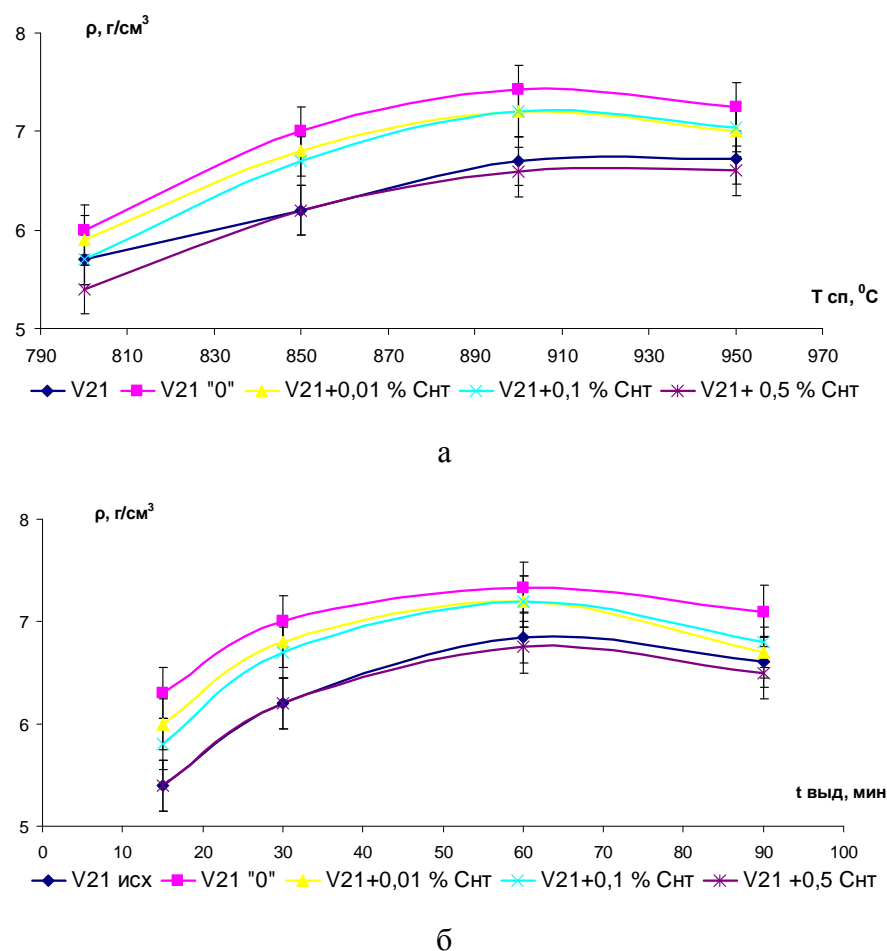


Рисунок 1 – Зависимость плотности образцов от температуры спекания (а) и времени изотермической выдержки (б)

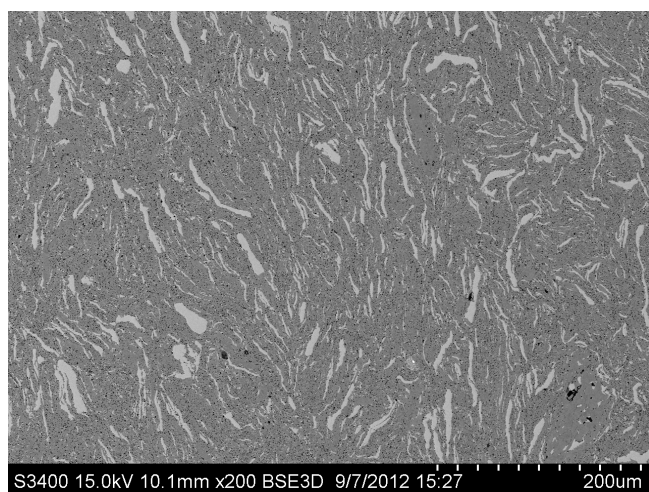
По стандартной программе горячего прессования на автоматизированной технологической линии ЗАО «Кермет» были изготовлены безалмазные сегменты с различным содержанием углеродных нанотрубок для определения оптимального состава, обладающего наилучшим комплексом физико-механических свойств. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.

Обработка в ПЦМ приводит к повышению твердости на 9 HRB, прочности – на 100 МПа. Углеродные нанотрубки вводились в количестве от 0,01 % до 1 %. Оптимальная концентрация МУНТ не превышает 0,1 % (0,4 %об), так как дальнейшее увеличение содержания нанотрубок приводит к снижению механических свойств из-за роста остаточной пористости.

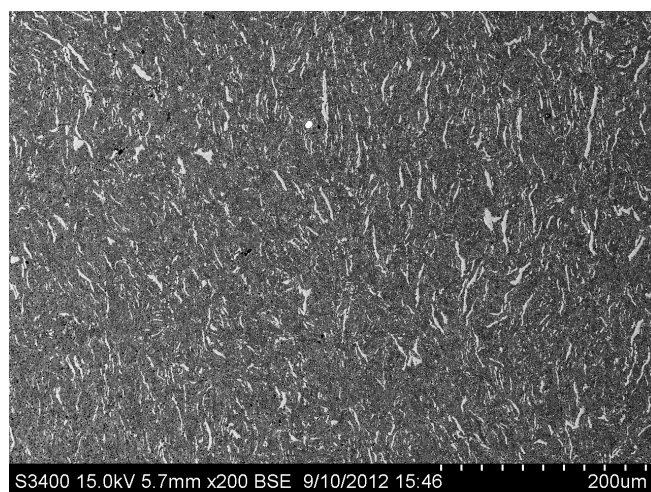
Таблица 3 – Зависимость механических свойств образцов связки V21, полученных методом горячего прессования, от содержания МУНТ

Количество вводимой добавки, %	Пористость, %	Твердость HRB	Предел прочности при изгибе, МПа
0*	3	89	890
0	4	98	990
0,005	4	98	1000
<u>0,01</u>	<u>4</u>	<u>103</u>	<u>1220</u>
0,05	5	102	1110
0,08	6	105	1020
0,1	7	102	1050
0,2	7	100	890
0,5	8	98	640
1 %	10	97	430
* Образцы исходной связки без обработки в планетарной мельнице			

Микроструктуры шлифов компактных образцов связки V21 «0» и V21+0,01 % МУНТ, представленные на рисунке 2, представляют собой смесь фаз на основе меди (светлые области) и на основе железа (темные области). Зерна вытянуты преимущественно перпендикулярно направлению горячего прессования.



а



б

Рисунок 2 – Микроструктуры образцов после горячего прессования:
а) V21 «0»; б) V21+0,01 % МУНТ

Микроструктура связки, содержащей 0,01 % МУНТ, более мелкозернистая по сравнению с исходной связкой, обработанной в планетарной мельнице, наночастицы преимущественно располагаются по границам зерен фазы на основе железа, что видно из рисунка 3. Это объясняет

возросший уровень механических свойств связки, модифицированной углеродными нанотрубками.

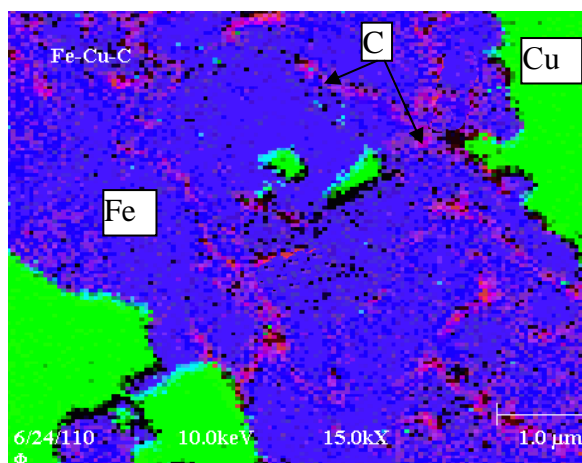


Рисунок 3 – Характерное распределение углеродных нанотрубок по границам зерен

Помимо углеродных нанотрубок в качестве упрочняющей фазы исследовались другие углеродные материалы, такие как, фуллерены C₆₀, ультрадисперсные алмазы (УДА), полученные методом детонационного синтеза, а также наноалмазы марки MD производства компании Tomei Diamond (Япония), полученные дроблением синтетических монокристаллов алмазов, и технический углерод (сажа) марки П804Т. Результаты исследования физико-механических свойств модифицированных связок представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства связки V21, содержащей углеродные материалы

Вид вводимой добавки	Количество вводимой добавки, %	Пористость, %	Твердость HRB	Предел прочности при изгибе, МПа
-	0*	3	89	890
	0	3	98	990
C ₆₀	0,01	3	100	940
	0,1	3	100	790
	0,5	3	102	600
	1	4	101	570
УДА	<u>0,01</u>	<u>3</u>	<u>101</u>	<u>1060</u>
	0,1	4	101	900
MD20	<u>0,01</u>	<u>3</u>	<u>99</u>	<u>1170</u>
	0,1	3	98	920
MD50	<u>0,01</u>	<u>3</u>	<u>98</u>	<u>1180</u>
	0,1	3	98	930
С (П804Т)	0,01	4	101	900
	0,1	4	102	870
* Образцы исходной связки без обработки в планетарной мельнице				

При введении в состав связки фуллеренов C₆₀ происходит снижение прочности, причем тем большее, чем выше концентрация фуллеренов в связке. При использовании в качестве модификатора УДА твердость связки увеличивается на 3 HRB, прочность возрастает на 70 МПа относительно связки V21 «0» и на 170 МПа, 12 HRB относительно исходного сплава. Помимо порошка ультрадисперсных алмазов, представляющих собой алмазные зерна размером 4-6 нм, окруженные оболочкой неалмазного углерода, также исследовали влияние нанодисперсных алмазных монокристаллических узкофракционных порошков марки MD. Содержание в связке наноалмазов MD20 и MD50 в концентрации 0,01 % приводит к повышению прочности на 280-290 МПа относительно исходного сплава.

Поскольку частицы УДА и наноалмазов MD в связке достаточно сложно наблюдать методами электронной микроскопии, и кроме того, существует вероятность графитизации алмаза в процессе горячего прессования, для выявления вклада алмазной модификации в данной работе проведены сравнительные эксперименты, в которых в качестве модификатора использовали сажу. Из таблицы 2 видно, что образцы с добавкой сажи обладают низкими прочностными свойствами по сравнению с УДА и наноалмазами, что свидетельствует о перспективности применения именно наноалмазов в качестве модификаторов связок.

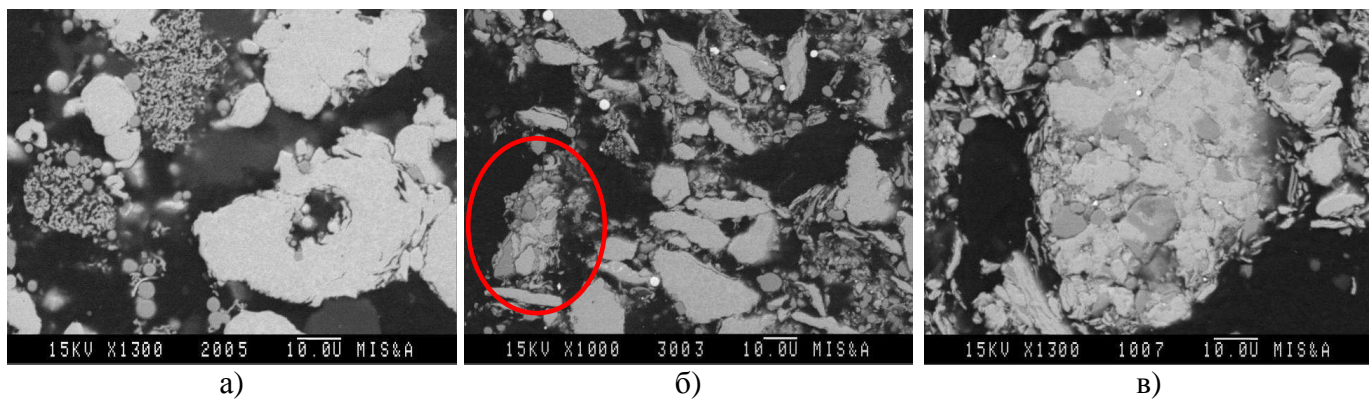
В четвертой главе приведены результаты исследования влияния упрочняющих наночастиц на свойства связки на основе меди К (59,5%Cu – 20%Fe – 10,5%Sn – 10%Co), применяемой для производства сегментов для резки высокоармированного железобетона.

Для определения оптимального времени смешения шихты в ПЦМ с помощью СЭМ исследовали морфологию порошка в зависимости от времени обработки в ПЦМ. (Рисунок 4).

Из представленных фотографий видно, что после обработки в ПЦМ в течение трех минут частицы порошка измельчаются. При этом начинают образовываться агломераты из частиц разного состава (выделено овалом). При увеличении времени обработки в ПЦМ до 10 минут шихта представляет собой агломераты равномерно перемешанного порошка. Для изготовления образцов было выбрано время смешения 10 минут.

Для определения оптимальных параметров горячего прессования проводили исследование влияния природы и концентрации наночастиц, а также обработки в ПЦМ на уплотняемость шихты при холодном прессовании и спекании. Зависимости пористости прессовок от давления холодного прессования представлены на рисунке 5.

Образцы К «0» (К «0» здесь и далее - образцы исходной связки, обработанной в планетарной мельнице), имели повышенную на 5-10% пористость по сравнению с образцами исходной связки без обработки в ПЦМ, что может быть связано с наклепом частиц связки и образованием оксидов в процессе обработки шихты в мельнице. Введение наночастиц несколько снижает пористость образцов. По-видимому, наночастицы играют роль твердой смазки при холодном прессовании.



а) без обработки в ПЦМ; б) время обработки в ПЦМ 3 мин, в) время обработки в ПЦМ 10 мин

Рисунок 4 – Морфология порошка связки Кермет после различного времени смешения

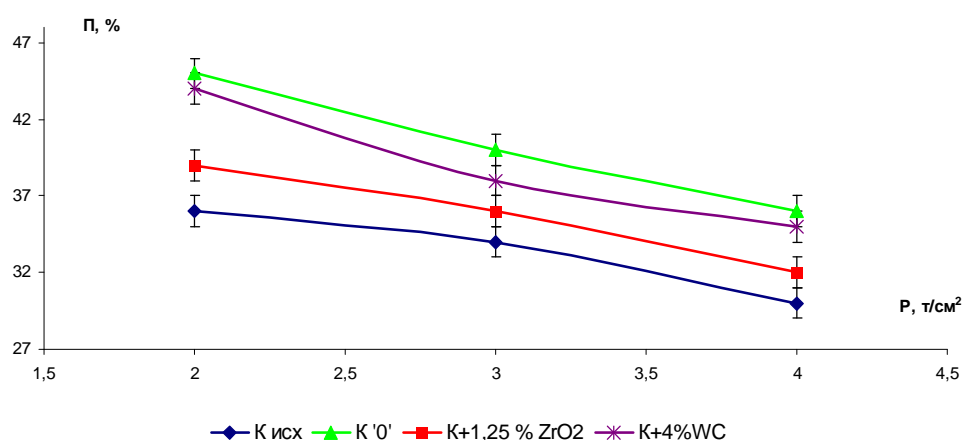


Рисунок 5 – Зависимость пористости прессовок со связкой К от давления холодного прессования

Для определения оптимальной температуры горячего прессования проводили исследование уплотняемости связки при спекании. Результаты представлены на рисунке 6.

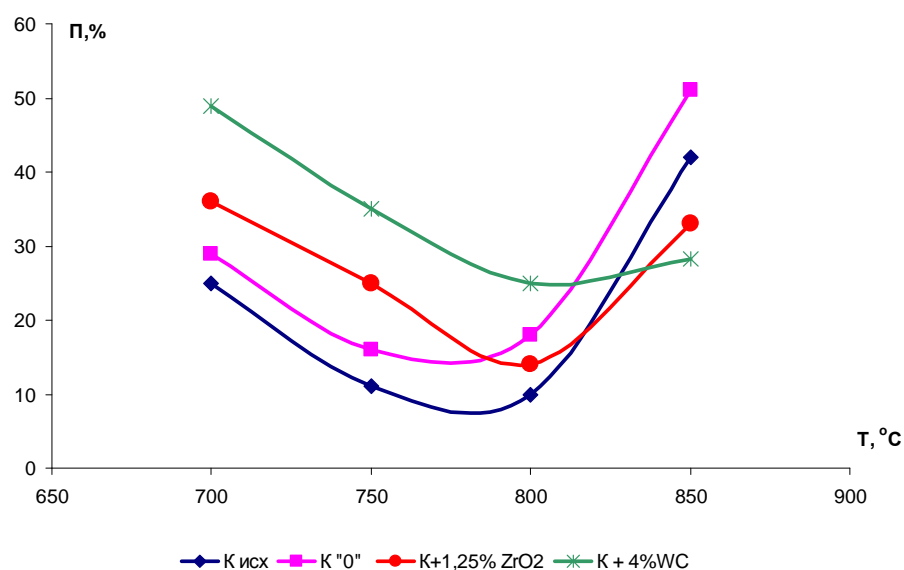


Рисунок 6 – Зависимость остаточной пористости образцов от температуры спекания

Кривые спекания имеют экстремум. Повышение пористости при повышении температуры спекания выше 800 °С, скорее всего, связано с различием коэффициентов гетеродиффузии компонентов связки, вследствие чего возникает диффузионная пористость. Некоторое снижение этого эффекта у образцов, содержащих наночастицы, связано с затруднением процессов взаимодиффузии металлов из-за блокировки наночастицами межчастичной контактной поверхности.

Ввиду отсутствия значительных отличий в характере зависимостей пористости от давления холодного прессования и от температуры спекания исходной и модифицированных связок для получения горячепрессованных образцов был выбран режим $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=350\text{ кг/см}^2$, который является стандартным для изготовления сегментов со связкой К.

С целью определения оптимального состава связки проводили эксперимент по варьированию концентрации упрочняющих частиц в безалмазных сегментах, изготовленных методом горячего прессования. Основные результаты представлены в таблице 5. Наилучшим комплексом свойств обладают составы К + 4%WC и К + 2,5 % ZrO_2 : твердость образцов возрастает на 5 HRB. Прочность при изгибе образца, содержащего 4%WC, снижается на 30 МПа, что объясняется возросшей пористостью, тогда как, прочность безалмазного сегмента с 2,5 % ZrO_2 повышается на 50 МПа.

Таблица 5 – Механические свойства безалмазных сегментов связки К, полученных методом горячего прессования, от содержания наночастиц

Вид вводимой добавки	Количество вводимой добавки, %	Время обработки в ПЦМ, мин	Пористость, %	Твердость, HRB	Прочность при изгибе σ_b , МПа
-	0	0	1	94	720
	0	10	1	97	860
	0	30	2	97	780
WC	2	10	2	97	620
	4	10	3	100	690
	6	10	4	100	650
ZrO_2	0,5	10	2	96	650
	1,25	10	2	100	740
	2,5	10	1	100	770
Mo	0,1	10	1	94	730
	1	10	2	98	700
МУНТ	0,01	30	2	94	720
	0,05	30	2	99	680
	0,1	30	2	94	730
	0,5	30	3	92	530

На рисунке 7 представлена микроструктура горячепрессованного безалмазного сегмента состава К + 4% WC. С помощью Оже- спектроскопии изучен состав структурных составляющих: светло-серая матрица – это твердый раствор Cu-Sn; темно-серые вытянутые включения второй фазы - фаза на основе Fe; округлые светлые зерна третьей фазы - WC.

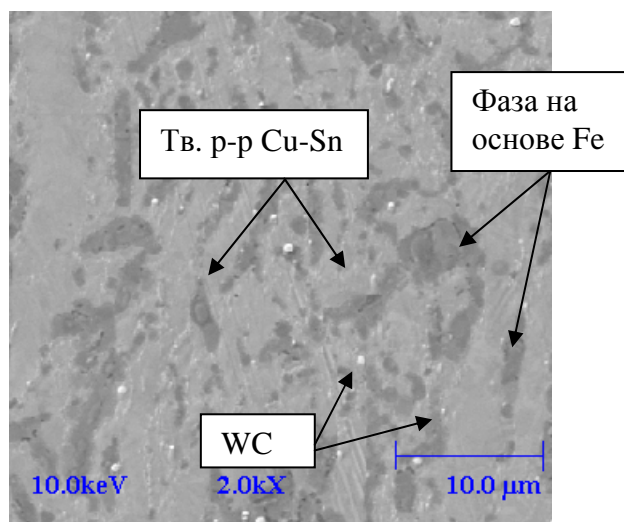


Рисунок 7 – Микроструктура связки К + 4%WC после горячего прессования

Для оценки уровня износостойкости дисперсно-упрочненных связок проводились трибологические испытания горячепрессованных образцов. (Условия испытания: контртело - шарик Al_2O_3 диаметром 3 мм; нормальная нагрузка - 2Н; линейная скорость - 10 м/с; пробег L = 300 м.)

Значения приведенного износа образцов представлены на рисунке 8.

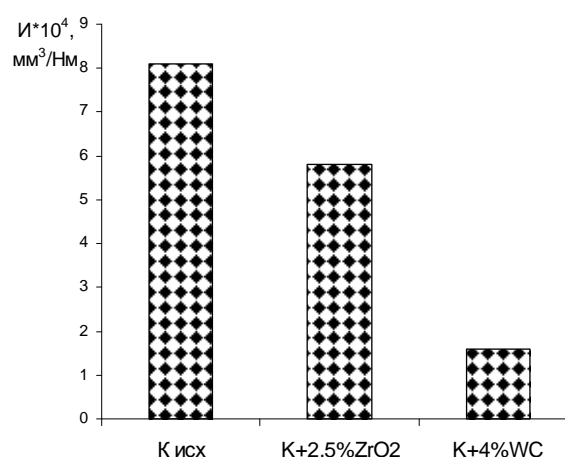
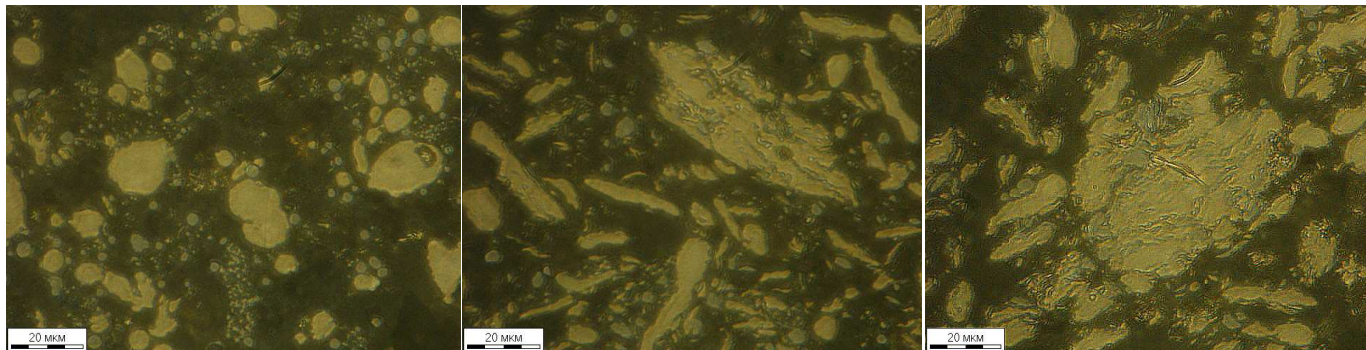


Рисунок 8 – Приведенный износ связки К с нанодобавками

Наименьшим износом по результатам испытаний обладает образец состава Кермет+4%WC, приведенный износ снижается в 5 раз по сравнению с исходной связкой. Введение наночастиц оксида циркония приводит к снижению износа на 30%.

В пятой главе приведены результаты исследования влияния наночастиц на свойства связки MX1660 (35%Fe – 30%Cu – 20%WC – 15%Co), предназначенной для производства сегментов для резки гранита и железобетона. Связка MX1660 является промышленно выпускаемой и представляет собой смесь 60% NEXT100 + 20 % Fe+20 % WC, где NEXT100 предварительно сплавленная связка состава 25 % Co+25 % Fe+50 % Cu производства Eurotungstene (Франция).

Для определения оптимального времени смешения изучали влияние обработки шихты в ПЦМ на морфологию частиц связки. (Рисунок 9). Видно, что после обработки в течение 3 минут предсплавленные частицы NEXT100 приобретают вытянутую форму, образуются агломераты. При увеличении времени обработки в мельнице размер агломератов возрастает. В противоположность связке К, образование агломератов которой в процессе смешения оказало положительное влияние, в случае связки MX 1660 при изготовлении компактных образцов из шихты, обработанной в ПЦМ в течение 6 минут, наблюдалось значительное снижение прочности, обусловленное повышением пористости (Таблица 6). Поэтому для изготовления образцов использовали время смешения, равное 3 минутам.



а) исходная

б) 3 мин.

в) 6 мин.

Рисунок 9 – Влияние времени смешивания в ПЦМ на морфологию связки MX 1660

Таблица 6 – Влияние времени обработки в ПЦМ на физико-механические свойства связки MX1660

Время обработки в ПЦМ, мин	Пористость, %	Твердость, HRB	Прочность при изгибе, МПа
0	4	105	1260
3	5	107	1060
6	7	110	910

Как было показано выше, введение наночастиц в порошковую смесь МХ повлияло на ее уплотняемость при холодном прессовании. На рисунке 10 приведены зависимости пористости прессовок от давления холодного прессования.

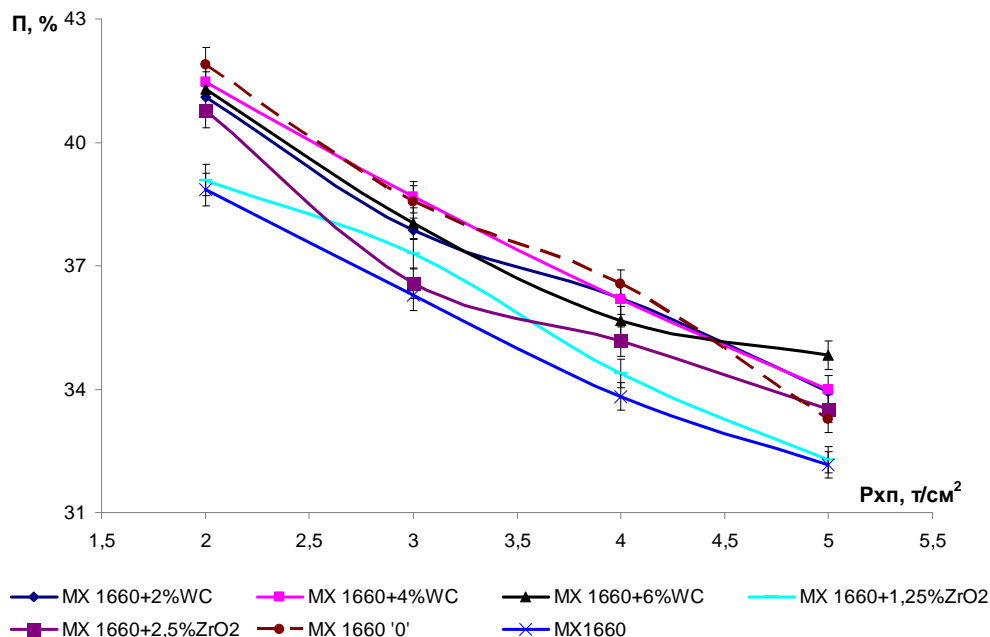


Рисунок 10 – Зависимость пористости прессовок от давления холодного прессования

Обработка смеси в планетарной мельнице приводит к росту пористости, что связано с ухудшением прессуемости в результате нагартовки частиц. Введение наночастиц приводит к некоторому снижению пористости образцов по сравнению со связкой без добавок, обработанной в ПЦМ в течение 3 минут. По-видимому, наличие наночастиц в зоне контакта частиц связки снижает межчастичное трение при упругопластической деформации, то есть наночастицы в данном случае выступают в роли твердой смазки.

Для определения оптимальной температуры горячего прессования исследовали уплотняемость связки МХ1660 при спекании. На рисунке 11 приведены зависимости относительной плотности от температуры спекания образцов связки МХ1660 с различным содержанием наночастиц. Время изотермической выдержки при спекании составляло 30 минут для всех составов.

После спекания образцы связки МХ1660 «0» (МХ1660 «0» здесь и далее это образцы, полученные из смеси, предварительно обработанной в ПЦМ) имеют плотность большую, чем образцы исходной связки за счет повышения дефектности структуры в процессе обработки, что приводит к активированию процесса спекания. Напротив, добавка наночастиц карбида вольфрама и оксида циркония способствует снижению относительной плотности образцов. Это является следствием наличия тугоплавких частиц в местах контакта припекаемых частиц, а также наличием адсорбированных газов на поверхности наночастиц.

Поскольку характер кривых одинаков для всех изученных составов, использовали параметры горячего прессования для стандартной связки MX1660: $P=350\text{кг/см}^2$, $T=850^\circ\text{C}$, $t_{\text{выд}} = 3 \text{ мин.}$

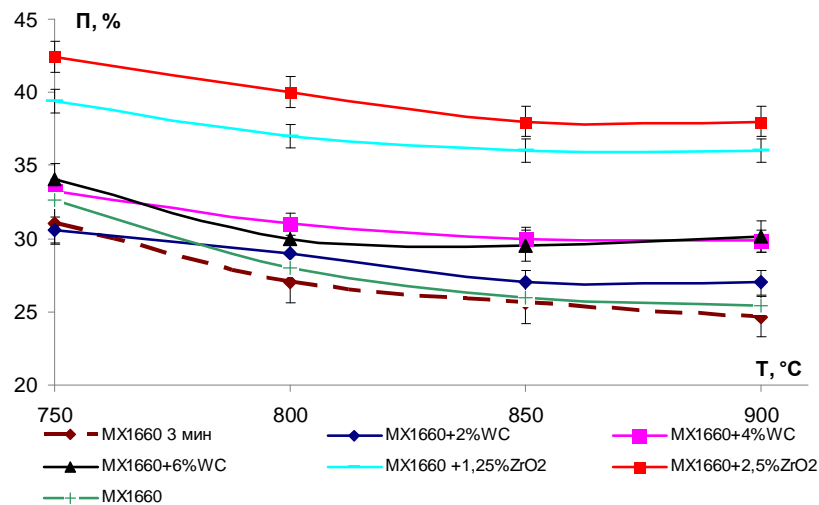


Рисунок 11 – Зависимость относительной плотности образцов от температуры спекания

В связи с тем, что физико-механические свойства связки коррелируют с эксплуатационными свойствами алмазного режущего инструмента исследовали влияние наночастиц на свойства безалмазных сегментов, изготовленных по технологии горячего прессования. Данные по влиянию типа и содержания наночастиц в связке на физико-механические свойства связки MX1660 представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Механические свойства безалмазных сегментов связки MX1660, полученных методом горячего прессования

Вид вводимой добавки	Количество вводимой добавки, %	Время обработки в ПЦМ, мин	Пористость, %	Твердость, HRB	Прочность при изгибе, МПа
-	0	0	4	105	1260
-	0	3	5	107	1060
WC	2	3	6	105	1050
	4	3	5	108	1050
	6	3	6	107	900
ZrO ₂	0,5	3	5	109	1000
	1,25	3	6	108	1260
	2,5	3	6	110	980
Mo	0,1	10	1	94	720
-	0	30	8	113	820
МУНТ	0,01	30	9	112	780
	0,1	30	11	112	260
	0,5	30	11	112	280

Наилучшим сочетанием свойств обладают составы MX1660 + 4% WC и MX1660 + 1,25% ZrO₂. Введение углеродных нанотрубок приводит к снижению физико-механических свойств. Это связано с тем, что для равномерного распределения МУНТ в связке (по аналогии со связкой V21) необходима обработка в ПЦМ в течение 30 минут. Столь длительная обработка приводит к сильному увеличению пористости образцов, в результате чего ухудшаются показатели прочности. Данный эффект связан с наклепом во время обработки в ПЦМ, что подтверждается возросшими значениями твердости (112 HRB) .

Приведенный износ образцов со связкой MX1660 после трибологических испытаний по схеме «шарик-диск» представлен на рисунке 12. (Условия испытания: контртело - шарик Al₂O₃ диаметром 3 мм; нормальная нагрузка - 2Н; линейная скорость - 10 м/с; пробег L = 300 м.)

Видно, что наночастицы WC способствуют 2-х кратному снижению приведенного износа. В тоже время добавка ZrO₂ не столь эффективна и дает прирост износостойкости только на 25%.

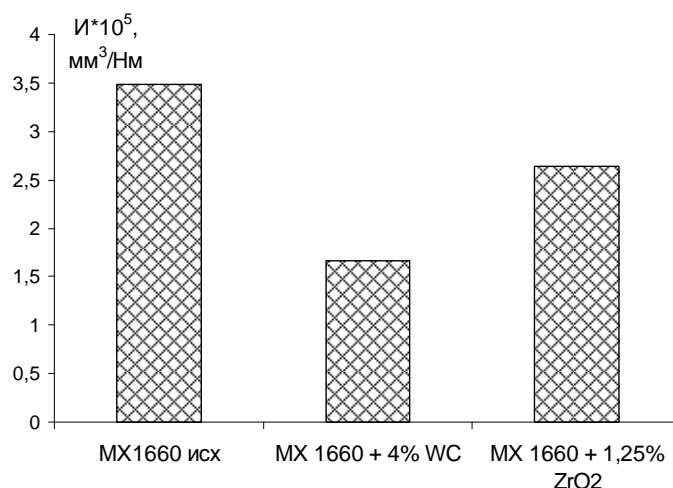
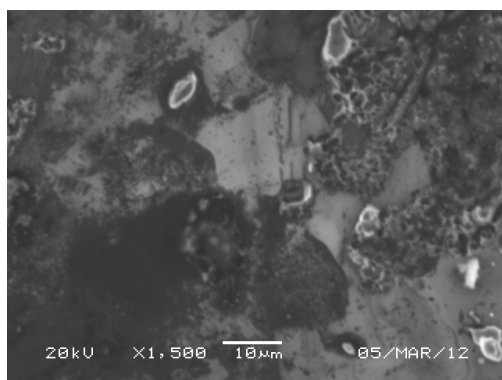


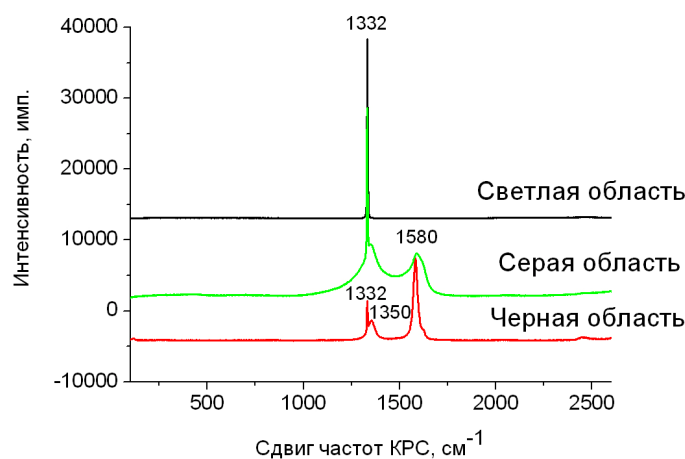
Рисунок 12 – Приведенный износ связки MX1660

В шестой главе приведены результаты исследования влияния нанодобавок WC, ZrO₂ и Mo на процесс графитизации алмаза с помощью микрорамановской спектроскопии поверхности алмазных зерен, контактировавших со связкой. Степень графитизации определялась по отношению интенсивностей интенсивности линий алмаза к G-линиям графита.

На процесс графитизации алмаза большое влияние оказывает состав материала, находящегося в контакте с алмазом. В случае связки V21 графитизация алмазного зерна неравномерна: степень графитизации участка алмаза, прилегающего к фазе на основе железа, будет выше, чем в случае зерен на основе меди, так как металлы группы Fe являются катализаторами перехода алмаз-графит. Данное предположение подтверждается исследованиями поверхности алмаза и спектрами КРС. На рисунке 13 показан участок монокристалла алмаза и спектры КРС разных областей.



а



б

Рисунок 13 – Микрофотография участка монокристалла алмаза, контактировавшего со связкой V21 (а) и спектры КРС (б)

Видно, что поверхность алмаза неоднородна и содержит светлые, серые и черные области. В спектре от светлых областей преобладает линия алмаза (1332 см^{-1}). В спектре от серой и черной областей видна линия алмаза (1332 см^{-1}), линии графита в области 1350 см^{-1} (D- линия) и 1590 см^{-1} (G- линия). Линия алмаза сильнее в серой области, в черной – линии графита уширены и имеют примерно одинаковую интенсивность, что свидетельствует о малом размере кластеров (менее 5 нм). Различия в спектре КРС от серой и темной областей можно объяснить тем, что серая область представляет собой более тонкий срез черной области на границе с алмазом.

В случае связки, содержащей добавки нанопорошка оксида циркония, степень графитизации алмаза выше, чем у зерен, извлеченных из базовой (без добавок) связки: отношение интенсивностей линий алмаза к G-линиям углерода снижается в два раза по сравнению с исходной связкой. Кроме того, в спектрах имеются линии, принадлежащие оксидам металлов, входящим в состав связки, а также карбидам циркония нестехиометричного состава. Наблюдаемая графитизация алмаза в контакте с наночастицами оксида циркония может быть связана с негативной ролью кислорода. При легировании связки нанопорошком WC соотношение интенсивностей алмазных пиков к G-линиям графита увеличивается на 25-30 % по сравнению с базовой связкой. Это свидетельствует о меньшей степени графитизации алмаза и, соответственно, меньшей концентрации графита на поверхности алмазного зерна. Одним из объяснений положительного влияния наночастиц WC является снижение поверхности контакта между α -Fe связки и алмазом, что приводит к уменьшению степени графитизации алмаза и, как следствие, к росту алмазоудержания.

В седьмой главе представлены результаты испытаний алмазного режущего инструмента с модифицированными связками, выполненные в ЗАО «Кермет» (г. Москва). Сравнительные

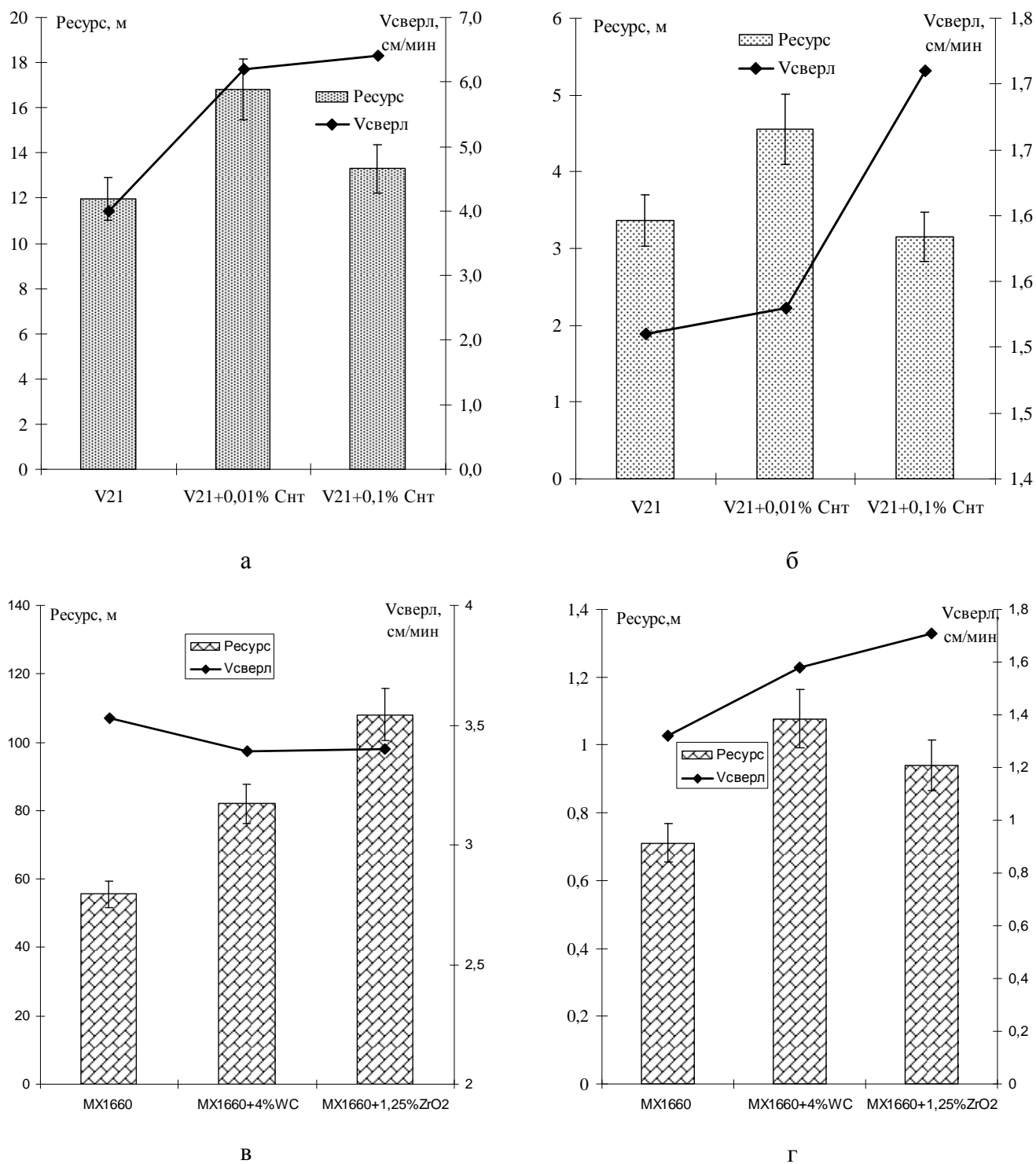
испытания алмазных кольцевых сверл проводили на сверлильной установке dm28 (фирма Eurodima). Исследовались алмазосодержащие сегменты со стандартными (V21 и MX1660) и модифицированными углеродными нанотрубками и наночастицами WC, ZrO₂ связками. По технологии горячего прессования изготовлены алмазосодержащие сегменты с 35 %-ой концентрацией алмазов. Полученные сегменты напаивались на сверло диаметром 100 мм. Далее проводилось сверление армированного бетона марки М400 (наполнитель гранитный). Железобетонная плита имела области с низким (~2%) и высоким (~10%) процентом армирования, что позволило исследовать рабочие характеристики сегментов в зависимости от степени армирования железобетона. Основные параметры сверления: нагрузка по току – 8 А, Частота вращения сверла – 700 мин⁻¹ (для 2 % армирования), 300 мин⁻¹ (для 10 % армирования), охлаждение водой, 10 л/мин.

Все исследованные сверла работали в режиме самозатачивания и не требовали дополнительного вскрытия алмазного слоя в процессе сверления. Качество сверления оценивалось визуально по ровности просверленных отверстий и для всех исследованных сегментов признано как «хорошее». Результаты стендовых испытаний сверл представлены на рисунке 14.

В результате испытаний алмазных кольцевых сегментных сверл со связкой V21 (Рисунок 14, а-б) установлено, что введение 0,01%МУНТ приводит к увеличению ресурса сверл до 40% при одновременном повышении производительности до 50%. При повышении содержания МУНТ до 0,1% наблюдается снижение ресурса относительно состава с 0,01% МУНТ при близких скоростях резания, что можно объяснить увеличением пористости и, как следствие, снижением прочности и износостойкости связки.

При испытании алмазных кольцевых сегментных сверл со связкой MX1660 (Рисунок 14, в-г) при сверлении низкоармированного бетона наибольшим ресурсом обладает инструмент со связкой, содержащей наночастицы ZrO₂ (увеличение в 2 раза относительно исходного состава), а в случае высокого процента армирования – WC (повышение ресурса на 50 %). При этом не происходит снижения скорости резания, а в случае высокого армирования имеет место ее повышение на 20-30%.

Для анализа эксплуатационных характеристик алмазосодержащих сегментов со связкой К были проведены стендовые испытания дисков Ø500 мм на автоматизированной установке «АЛМАЗ 3» (установка для испытания АОСК, Россия). Обрабатываемый материал: монолитный бетон марки М400 с гранитным наполнителем и средним армированием 5,0-5,5 % об. Основные параметры резания были одинаковы для всех исследованных АОСК: глубина реза за проход – 120 мм, частота вращения – 1500 мин⁻¹, нагрузка по току – 8 – 10 А, охлаждение водой, 10 л/мин.



а,в) низкое армирование железобетона; б,г) высокое армирование железобетона

Рисунок 14 – Влияние наночастиц на удельный ресурс и скорость сверления алмазных кольцевых сегментных сверл

По технологии горячего прессования были получены алмазосодержащие сегменты составов К (исходная), К+4%WC, К+2,5%ZrO₂ с 35 %-ой концентрацией алмазов. Результаты испытаний представлены на рисунке 15.

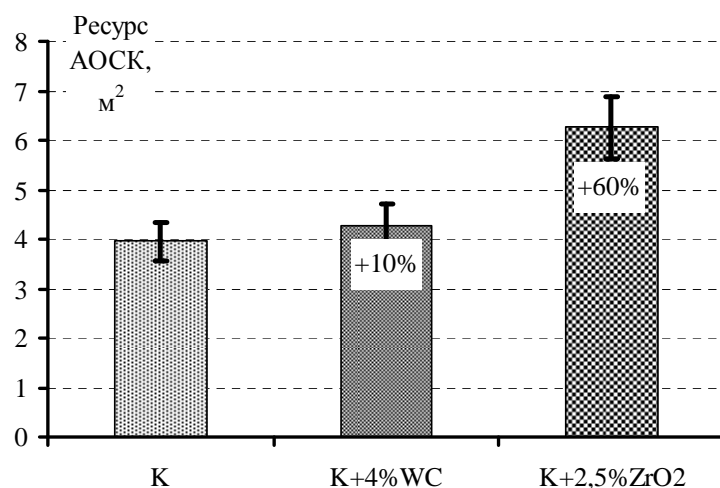


Рисунок 15 – Влияние наночастиц на ресурс АОСК

Упрочнение связки К наноразмерным карбидом вольфрама не дало заметного положительного эффекта (увеличение ресурса на 10% лежит в доверительном интервале измерений эксперимента). В тоже время упрочнение связки оксидом циркония привело к ощутимому росту ресурса круга на 60%. При этом не происходит снижения скорости резания. Все исследованные алмазные круги работали в режиме самозатачивания, качество реза, оцененное визуально, хорошее.

ВЫВОДЫ:

1. Разработаны новые составы связок в системе Fe-Co-Cu-Sn-P (V21) для алмазного инструмента, упрочненные углеродными наноматериалами (МУНТ, УДА, наноалмазы). Показано, что оптимальное содержание углеродных наноматериалов находится в диапазоне 0,01 – 0,1 % масс. При этом твердость возрастает на 10-20 HRB, предел прочности при изгибе – до 350 МПа.
2. Разработаны новые составы связок в системе Cu-Fe-Sn-Co для алмазного инструмента, упрочненные наночастицами WC и ZrO₂, обладающие повышенными физико-механическими и трибологическими свойствами: твердость возрастает на 6 HRB, прочность – до 50 МПа, износ снижается до 5-ти раз по сравнению с исходной связкой.
3. Разработаны новые составы связки в системе Fe-Cu-WC-Co для алмазного инструмента, упрочненные наночастицами WC и ZrO₂. Показано, что введение наночастиц приводит к увеличению твердости на 3-5 HRB, приведенный износ снижается до двух раз.
4. Исследовано влияние наночастиц молибдена, карбида вольфрама и оксида циркония на степень графитизации алмазов в связке. В случае карбида вольфрама графитизация алмаза уменьшается.
5. Проведены сравнительные испытания отрезных сегментных кругов и сверл с модифицированными наночастицами связками.
 - для связки состава V21-0,01%МУНТ происходит увеличение ресурса сверл до 40% при одновременном повышении производительности до 50%.
 - для связки MX 1660 при сверлении низкоармированного бетона наибольшим ресурсом обладает инструмент со связкой, содержащей 1,25 % ZrO₂ (увеличение в 2 раза относительно исходного состава), а в случае высокого процента армирования – 4%WC (повышение ресурса на 50 %). При этом не происходит снижения скорости резания, а в случае высокого армирования имеет место ее повышение на 20-30%.
 - При испытании АОСК со связкой Кермет, содержащей 2,5 % ZrO₂, установлено повышение ресурса на 60% относительно исходного сплава, без снижения скорости резания.
6. Разработана технологическая инструкция ТИ 42-11301236-2012 на производство сегментов алмазных с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой для изготовления алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых в процессах камнеобработки и резки железобетона
7. На алмазные сегменты нового поколения с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой разработаны и зарегистрированы во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» технические условия ТУ 3971-030-11301236-2012 на сегменты алмазные с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой для алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых в процессах камнеобработки и резки железобетона
8. Осуществлено внедрение новых связок в серийное производство ЗАО «Кермет» (г. Москва).

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

- 1 Зайцев А.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Андреев В.А., Рупасов С.И., Севастьянов П.И. Алмазный инструмент с дисперсно-упрочненной наночастицами связкой для резки высокоармированного бетона // Сверхтвёрдые материалы. – 2010. – Т. 32. – № 6. – с. 78 – 89
- 2 Сидоренко Д.А., Зайцев А.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Андреев В.А., Рупасов С.И., Севастьянов П.И. Влияние добавок углеродных нанотрубок на структуру и свойства металлических связок для алмазного инструмента // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – №1. – с. 38 – 43
- 3 Зайцев А.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Рупасов С.И., Андреев В.А., Севастьянов П.И. Разработка и применение дисперсно-упрочненной связки на основе сплава Cu–Ni–Fe–Sn для режущего инструмента из сверхтвёрдых материалов // Сверхтвёрдые материалы, 2012. – № 4. – с. 75-88
- 4 Токова Л.В., Зайцев А.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Сидоренко Д.А., Андреев В.А. Особенности влияния нанодисперсных добавок ZrO₂ и WC на свойства металломатричного композита // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – №3. – с. 37 – 41
- 5 Сидоренко Д.А., Зайцев А.А., Рупасов С.И., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Изучение влияния нанодобавок на физико-механические и эксплуатационные свойства связок для алмазного инструмента // Материалы докладов 9-й международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», Минск, Белоруссия, 29 – 30 сентября 2010 г., с. 166
- 6 Воробьёва М.В., Курбаткина В.В., Иванов В.В., Едренникова Е.Е., Сидоренко Д.А. Получение ультрадисперсных порошков молибдена высокой чистоты для изготовления дисперсно-упрочненных наночастицами связок на основе Fe – Co – Cu – Sn и Fe – Co – Cu – WC // Сборник научных трудов 13-й Международной конференции "Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения", п. Морское Судакского р-на, Крым, Украина, 19 – 25 сентября 2010 года, с. 436 – 441
- 7 A. Zaitsev, E. Levashov, V. Kurbatkina, S. Rupasov, D. Sidorenko, V. Andreev Metal-Matrix Composites Dispersion-Strengthened by Nanoparticles for Diamond Tools Application // Book of Abstracts, The Twelfth Annual Conference “YUCOMAT 2010” / Edited by Prof. Dr. Dragan P. Uskokovic’, Herceg Novi, Montenegro, September 6 – 10, 2010, p.40
- 8 E.A. Levashov, A.E. Kudryashov, E.I. Zamulaeva, V.V. Kurbatkina, V.A. Andreev, A.A. Zaitsev, D.A. Sidorenko Nanostructured Materials for Electrospark Deposition and Disperse-Strengthening

- by Nanoparticles Diamond Tools // Book of Abstracts, IV France-Russia Conference «New Achievements in Materials and Environmental Sciences» (NAMES'10), Nancy, France, October 26 – 29, 2010, p. 13 – 14
- 9 Сидоренко Д.А., Зайцев А.А., Рупасов С.И., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Исследование влияния упрочняющих нанодобавок на свойства связок для режущего алмазного инструмента // Сборник материалов 4-ой Всероссийской конференции по наноматериалам, Москва, 1 – 4 марта, 2011, с. 73
 - 10 Зайцев А.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Рупасов С.И. О влиянии химической природы наночастиц на структуру и свойства алмазосодержащих материалов с дисперсно-упрочненной металлической матрицей // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, том 2: Химия и технология материалов, включая наноматериалы, Волгоград, 25 – 30 сентября, 2011 г., с. 48
 - 11 Левашов Е.А., Андреев В.А, Курбаткина В.В., Зайцев А.А., Сидоренко Д.А., Рупасов С.И. Связка на основе меди для алмазного инструмента // Патент РФ № 2432247 МПК В24D 3/06, 27.10.2011
 - 12 Левашов Е.А., Андреев В.А, Курбаткина В.В., Зайцев А.А., Сидоренко Д.А., Рупасов С.И. Связка на основе меди для алмазного инструмента // Патент РФ № 2432249 МПК В24D 3/06, 27.10.2011