

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВЯЗОК АЛМАЗНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ

А.В. ОЗОЛИН

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2;
электронная почта: ozolinml@yandex.ru*

Рассмотрены теоретические предпосылки и результаты экспериментальных исследований по получению фасонных алмазных инструментов с адгезионно-активными металлическими связками, обеспечивающими прочное удержание кристаллов алмазов. Целью исследования является выбор оптимальных компонентов металлической связки на основе изучения взаимодействия различных металлов с углеродом. В ходе исследования рассмотрены основные типы связи и классифицированы элементы по степени взаимодействия с углеродом и его аллотропными модификациями. В результате исследования выбраны элементы металлической связки: олово и медь в качестве легкоплавкой основы, обеспечивающей снижение температуры пайки, и порошковый кобальт в качестве адгезионно-активного наполнителя, не плавящийся при температуре пайки и повышающий вязкость композиционного припоя. Для увеличения прочности удержания алмаза в связке в ее состав целесообразно добавлять переходные металлы с большим химическим сродством к углероду, чем у кобальта.

Ключевые слова: алмаз, композиционная пайка, карбиды, металлическая связка, абразивные инструменты.

Алмазно-абразивный инструмент зарекомендовал себя как эффективный и перспективный инструмент для обработки твердых материалов. Однако существует проблема получения алмазосодержащих слоев на поверхности инструмента сложной формы ввиду низкой вязкости применяемых в настоящее время припоев, а также высокой температуры спекания и невысокой износостойкости получаемых металлических связок. [1]

Решением данной проблемы является использование композиционных припоев, состоящих из легкоплавкой матрицы и тугоплавкого наполнителя. Тугоплавкий наполнитель повышает вязкость припоя, препятствует его стеканию с покрываемых поверхностей. [2] Наличие легкоплавкой матрицы обеспечивает снижение температуры пайки.

Целью данного исследования является выбор элементов для создания металлической связки, способной прочно удерживать алмазные зерна на поверхности инструмента, имеющей температуру плавления ниже температур

деструкции и графитизации алмазов, обладающей высокой износостойкостью, прочностью и вязкостью.

Алмаз является одним из наиболее твердых веществ, а также обладает исключительной износостойкостью на истирание. В химическом аспекте алмаз представляет собой аллотропную модификацию углерода. В энергетическом отношении углерод и алмаз мало отличаются между собой, поэтому энергетические эффекты химических превращений этих веществ имеют близкие значения.

Тип возникающей между атомами углерода и металла химической связи зависит от свойств металла. В зависимости от условий углерод ($1s^2 2s^2 2p^2$) может быть либо донором валентных электронов, либо акцептором.

При взаимодействии с переходными металлами, имеющими вакансии на внешних подуровнях, углерод проявляет донорные свойства, отдавая часть электронов, т.е. образуя металлическую связь.

При взаимодействии углерода с элементами, имеющими внешний р-электрон на энергетическом подуровне с главным квантовым числом 2, 3 (бор, кремний), между элементами образуется ковалентная связь.

Таким образом, в зависимости от типа и величины сил связи, а также от характера протекающих процессов на границе металл – углерод, взаимодействие углерода с металлами можно классифицировать на четыре группы:

- образование прослойки новой карбидной фазы на границе раздела металл - углерод со сравнительно малым изменением составов и объемов фаз;
- растворение углерода в расплаве металлов. При этом металл не растворяется и не диффундирует в твердую фазу;
- взаимодействие за счет сил Ван-дер-Ваальса, неизменность поверхности раздела;
- диффузия и внедрение металла в решетку графита. Следует учесть, что для алмаза подобного вида взаимодействия не обнаружено.

По отношению к степени растворимости алмаза, все металлы могут быть разделены на две категории: образующие и не образующие карбид. Растворимость в металлах, не образующих карбид, зависит от предела растворимости углерода в металле при данной температуре и давлении. Следовательно, чем выше растворимость, тем выше скорость диффузии углерода, и, следовательно, тем выше скорость растворения алмаза. Для карбидообразующих элементов, если растворимость углерода мала, то скорость растворения практически равна скорости образования карбида на межфазной границе алмаза и металла. Поэтому карбидное «покрытие» защищает алмаз, т.к. скорость диффузии углерода через пленку карбида крайне мала. При высокой растворимости, скорость растворения является промежуточной между формированием карбида и диффузией углерода из границы карбида металла в твердый расплав.

Растворимость алмаза зависит только от диффузионных процессов и эффектов смачивания, происходящих в металле и карбиде. Известно, что имеется значительная разница в скорости диффузии углерода в карбидах и металлах: коэффициенты диффузии углерода в карбидах на 10^{-4} - 10^{-5} порядков меньше, чем металлов. [3] С другой стороны, устойчивость пленок карбида к растворению в наполнителях и в легкоплавкой матрице металла также зависит, в некоторой степени, от предела растворимости углерода в обоих материалах. Во всех случаях растворения алмаза, диффузионные процессы между компонентами всех начальных фаз в связках и образующихся фаз являются факторами, определяющими растворение алмаза.

Смачивание алмаза расплавами металлов зависит от их химической активности к углероду. По активности к углероду можно разделить металлы на несколько групп.

Выделяют инертные к алмазу элементы. К ним относятся металлы побочных групп Б-подгрупп IV – VI периодов. При взаимодействии с алмазом они не образуют стойких карбидов. Расплавы этих металлов растворяют малое

количество углерода (10^{-3} – 10^{-1} ат.%), не нарушая при этом целостность алмазных зерен, но и не смачивая их.

Взаимодействие углерода с карбидообразующими непереходными металлами, такими как кремний, алюминий, бор, обеспечивает образование ковалентной связи между углеродом и металлом.

При взаимодействии углерода с переходными металлами наблюдается либо растворение углерода в металле, либо образование карбидов. Это обусловлено различиями в их адгезионной активности. Интенсивность взаимодействия на границе металл – углерод зависит от степени дефектности *d*- и *f*-подуровней металла.

С повышением дефектности *d*-полосы переходного металла при движении справа налево вдоль четвертого - шестого периодов периодической системы активность взаимодействия углерод – металл растет, что способствует увеличению растворимости углерода в жидком металле, при этом возрастает и адгезионная активность металла (переход Ni – Mn). При дальнейшем повышении *d*-эффекта увеличение прочности связи углерод – металл приводит к появлению устойчивых фаз – карбидов, что сопровождается снижением концентрации углерода в расплавленном металле. На рисунке 1 показан кристалл алмаза после спекания с порошком Zr при температуре 1000° C в течение 5 часов в вакууме. На поверхности алмаза виден карбидный слой значительной толщины.

При повышении химического сродства металла к углероду происходит изменение характера контактного взаимодействия металла с поверхностью графита и алмаза – переход от растворимости к карбидообразованию с дальнейшим ростом адгезионной активности металла. Можно составить следующий ряд переходных металлов по убывающей адгезионной активности к графиту (алмазу): для четвертого периода – Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni; для пятого периода – Zr, Nb, Mo, Pd; для шестого периода – W, Pt.

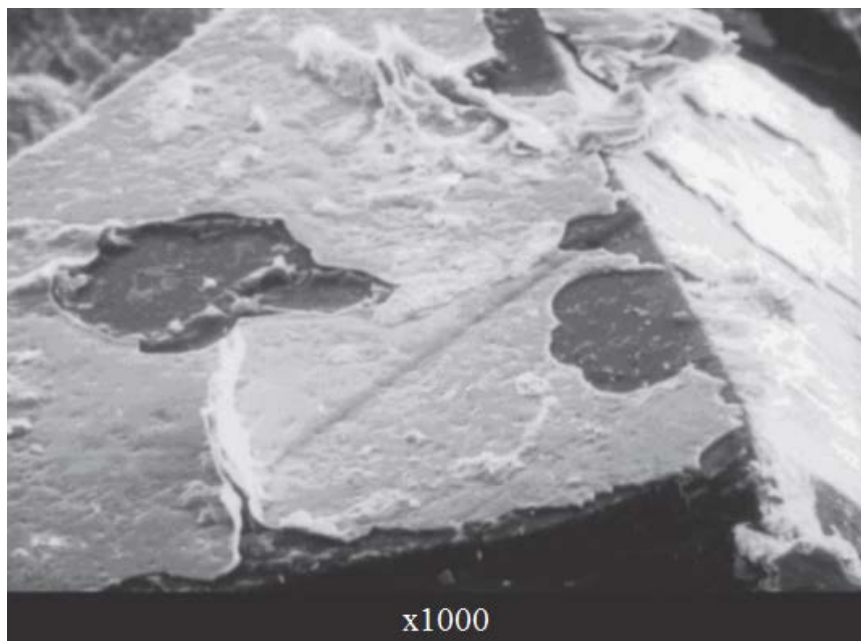


Рис. 1. Эпитаксиальная пленка карбида Zr на алмазе

Кроме того, значительному увеличению степени смачивания алмаза и графита расплавами металлов способствует повышение температуры, в отличие от непериодических металлов побочной подгруппы Б периодической системы элементов. Таким образом, смачивание в этих системах определяется химическим взаимодействием на межфазной границе твердое – жидкое.

При взаимодействии углерода со щелочными, щелочно-земельными и рядом редкоземельных металлов между элементами образуется ионная связь. Также известно, что при контакте с углеродом щелочные металлы образуют поликарбиды, а при длительном взаимодействии с графитом разъедают его поверхность.

На основании изложенного выше, можно выбрать элементы композиционного припоя, обеспечивающие смачивание алмазов при пайке и прочное удержание алмазных зерен в связке. С этой целью в припой необходимо вводить адгезионно-активные элементы, но необходимо учесть, что карбидообразующие элементы, стоящие в ряду адгезионной активности одними из первых, могут образовывать толстые карбидные слои вокруг алмаза, существенно уступающие по механическим свойствам алмазным зернам.

Также предпочтительна низкая температура плавления элементов, т.к. высокая температура плавления припоя приведет к деструкции алмазов. При нагреве до 1100°C в низком вакууме (порядка 10^{-2} — 10^{-5} мм рт. ст.) под воздействием остаточного кислорода на поверхности алмаза образуется черная плотная пленка графита, твердость и износостойкость которой существенно ниже алмаза.

В качестве основы связки целесообразно использование оловянно-медного сплава. Такие сплавы обладают сравнительно низкой температурой плавления, при кристаллизации в них образуются интерметаллиды высокой твердости, обеспечивающие износостойкость связки. Из литературы известно, что оловянно-медные сплавы не смачивают и не растворяют алмаз. [4]

Легирование связки с целью повышения адгезионной активности целесообразно проводить кобальтом. Расплавленный кобальт растворяет порядка 12% (ат.) углерода при температуре 1320°C , образует с ним метастабильные карбиды Co_3C и Co_2C . [5] Кроме того, жидкий кобальт хорошо смачивает поверхность графита и образует на ней краевой угол, близкий к нулю. Связки, содержащие Co, образуют химические связи с поверхностью алмаза, но при этом не наблюдается карбидизация алмазных зерен. [6] На рисунке 2 показан излом алмазосодержащего слоя со связкой следующего состава, (% масс.): 20 Sn, 43 Cu, 30 Co, 7 W. Материал получен при температуре пайки 820°C с выдержкой 40 минут в вакууме. На рисунке видно, что карбидные слои на поверхности кристалла алмаза отсутствуют. Прочность соединения алмазов с исследуемой связкой можно оценить по характеру излома алмазосодержащего слоя. На изломе видно, что алмазы хорошо охвачены металлической связкой за счет их смачивания в процессе пайки. Наличие остатков припоя на поверхности алмаза свидетельствует о высокой прочности связи на границе «припой-алмаз», т.к. разрушение происходило не только по поверхности раздела, но и по самой металлической связке. Также при пайке сохранились режущие грани кристалла алмаза, что, очевидно, способствует повышению его режущих свойств.

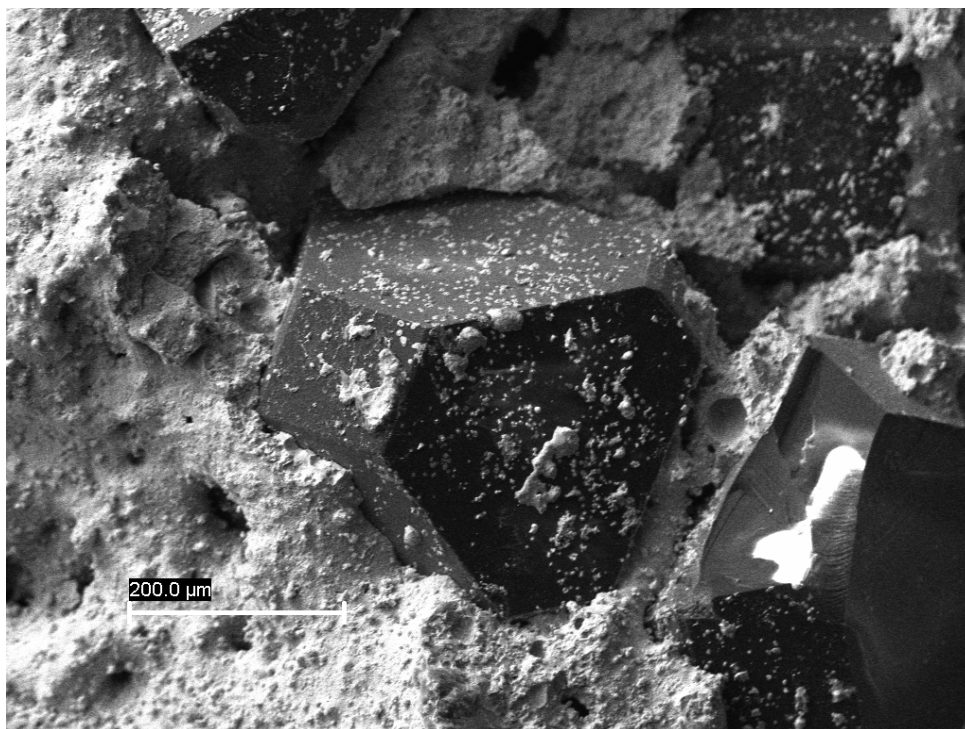


Рис. 2. Поверхность излома алмазосодержащего слоя со связкой Sn-Cu-Co-W

Таким образом, для фасонного алмазно-абразивного инструмента целесообразно применять связку Sn-Cu-Co, где Sn-Cu является легкоплавкой основой, а Co – неплавящимся наполнителем. Для увеличения адгезионной активности связки к алмазу целесообразно введение в ее состав элементов ряда переходных металлов: Ti, Cr, V, Mn, Fe, Zr, Nb, Mo, Pd, W, Pt.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коломиец, В.В. Алмазный инструмент фасонного профиля / В.В. Коломиец, Б.И. Полупан, О.В. Химач. – Киев: Наукова думка, – 1992. – 176 с.
2. Соколов, Е.Г. Вязкость композиционных припоев кобальт–олово–медь–вольфрам, применяемых при пайке фасонных алмазно-абразивных инструментов / Е.Г. Соколов // Технология металлов. – 2015. – №6. – С. 28-32.
3. Sekulic, D.P. Advances in brazing / D.P. Sekulic – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, – 2013.
4. Найдич Ю.В. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов / Ю.В. Найдич [и др.]. – Киев: Наукова думка, – 1977. – 188 с.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, – 1997. – 1024 с.

6. Артемьев, В.П. Исследование взаимодействия композиционных припоев с алмазом / В.П. Артемьев, Е.Г. Соколов, А.Д. Козаченко // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2013. № 6. – С. 28-31.

REFERENCES

1. Kolomic, V.V. Almaznyj instrument fasonnogo profilja / V.V. Kolomic, B.I. Polupan, O.V. Himach. – Kiev: Naukova dumka, – 1992. – 176 s.
2. Sokolov, E.G. Vjazkost' kompozicionnyh pripoev kopal't–olovo–med'–vol'fram, primenjaemyh pri pajke fasonnyhalmazno-abrazivnyh instrumentov / E.G. Sokolov // *Tehnologija metallov.* – 2015. – №6. – S. 28-32.
3. Sekulic, D.P. Advances in brazing / D.P. Sekulic – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, – 2013.
4. Najdich Ju.V. Pajka i metallizacija sverhtverdyh instrumental'nyh materialov / Ju.V. Najdich [i dr.]. – Kiev: Naukova dumka, – 1977. – 188 s.
5. Ljakishev N.P. Diagrammy dvojnyh metallicheskih sistem: Spravochnik: V 3 t.: T.2. / Pod obshh. red. N.P. Ljakisheva. – M.: Mashinostroenie, – 1997. – 1024 s.
6. Artem'ev, V.P. Issledovanie vzaimodejstvija kompozicionnyh pripoev salmazom / V.P. Artem'ev, E.G. Sokolov, A.D. Kozachenko // *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov.* – 2013. № 6. – S. 28-31.

PHYSICO-CHEMICAL SUBSTANTIATION OF ELECTRICAL TOOLS SELECTION OF COMPONENTS OF METAL CONNECTIONS

A.V. OZOLIN

*Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072,
e-mail: ozolinml@yandex.ru*

Theoretical premises and experimental studies on the preparation of shaped diamond tools with adhesion-active mechanical bonds providing a strong retention of diamond crystals are considered. The aim of the study is to select the optimal components of a metal bond based on the study of the interaction of various metals with carbon. In the course of the study, the main types of connection were considered and the elements were classified according to the degree of interaction with carbon and its allotropic modifications. As a result of the study, the elements of the metal bond were chosen: tin and strand as a low-melting base, which reduces the soldering temperature, and cobalt powder as an adhesive active filler, which does not melt at the soldering temperature and increases the viscosity of the composite solder. To increase the strength of diamond retention in a binder in its composition, it is expedient to add transition metals with a greater chemical affinity to carbon than cobalt.

Key words: diamond, composite soldering, carbides, metal bond, abrasive tools.