

7. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96. – К. : Госстандарт Украины, 1995. – 72 с.
8. Пат. на корисну модель № 99217, Україна, МПК СО1В 31/06 (2006.01). Спосіб видобування синтетичних алмазів / Г. Д. Ільницька, Н. О. Олійник, Г. А. Базалій та ін. – Опубл.25.05.2015; Бюл.№10.

Надійшла 04.07.16

УДК 621.891

**М. Н. Сафонова**, канд. техн. наук<sup>1</sup>; **А. С. Сыромятникова**, канд. физ.-мат. наук<sup>2</sup>;  
**А. А. Федотов**<sup>1</sup>; **В. А. Ким**, докт. техн. наук<sup>3</sup>; **П. П. Тарасов**, канд. техн. наук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск, Россия

<sup>2</sup>Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова, г. Якутск, Россия

<sup>3</sup>Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, Россия

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ПРИРОДНОГО АЛМАЗА НА МИКРОСТРУКТУРУ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ОЛОВЯНИСТОЙ БРОНЗЫ

*Исследовано влияние добавок ультрадисперсного порошка природного алмаза на физико-механические, триботехнические свойства и микроструктуру композитов абразивного назначения на металлической основе. При исследовании стандартной связки оловянистой бронзы (20% олова, 80% меди) с добавками 1–4 мас. % природных порошков алмаза размером 3/2; 7/5 мкм и ультрадисперсного порошка алмаза выявлено, что при добавлении 1–3 мас.% ультрадисперсных алмазных частиц в металлическую матрицу значительно повышаются физико-механические и эксплуатационные свойства композиционных материалов.*

**Ключевые слова:** ультрадисперсный природный алмаз, композиционный алмазосодержащий материал, композит, физико-механические свойства, границы зерен, зернограничное упрочнение.

### Введение

Несмотря на то что изучен широкий спектр наночастиц, различающихся как природой (металлы, неметаллы, химические соединения) и технологиями получения, так и свойствами частиц, ультрадисперсные алмазы (в том числе наноалмазы) являются, по нашему мнению, наиболее интересным объектом исследования [1, 2]. Важное преимущество использования алмаза в качестве упрочнителя состоит в том, что алмазу присущи высокая адсорбционная способность и наиболее низкая химическая активность из различных форм углерода. Высокая адсорбционная способность алмаза положительно влияет на композиционный материал, получаемый методами порошковой металлургии совместным спеканием с металлом путем поглощения образующихся при этом содержащихся в порошке металла газов. Кроме того, частицы ультрадисперсного и нанодиапазона характеризуются высокой поверхностной активностью, позволяющей осуществлять прочное сцепление с матрицей, а также низкой энергией Гиббса. С введением небольшого количества таких добавок повышаются прочность и износостойкость инструментальных материалов [3–5].

Цель настоящей работы – исследовать влияние добавок дисперсного алмаза на свойства композитов абразивного назначения на основе бронзы, содержащих порошки

природных алмазов двух уровней дисперсности – в качестве модифицирующей добавки и функциональной составляющей.

#### Методика исследования

В работе использовали стандартную связку оловянистой бронзы М1 (20% олова, 80% меди) с добавлением 1–4 мас.% природных порошков алмаза (ППА) размерами 3/2; 7/5 мкм и ультрадисперсный порошок алмаза (УДПА). Порошки получили из отходов гранильного производства посредством дробления на мельницах. Композиционный материал абразивного назначения (КАМ) на этой связке содержал 6 мас.% шлифпорошка из технических природных алмазов зернистостью 315/250. Спекание образцов осуществлялось в вакууме  $0,1 \cdot 10^{-3}$  Па в печи СНВЭ при температуре 575 °С. в течение 60 мин.

Микроскопический анализ зернового состава порошков осуществили с помощью микроскопа «Биолам» при увеличении  $\times 1350$ . Для более точного определения размера частиц УДПА методом низкотемпературной адсорбции прибором «Avtosorb» измеряли их полную удельную поверхность. В целях определения пористости спеченные образцы взвешивали на электронных весах и измеряли их линейные размеры. Твердость измеряли с помощью прибора «Equotip 3» фирмы «Proseco». Испытания на сжатие проводили согласно ГОСТ 25.503-97.

Триботехнические испытания проводили на машине трения СМЦ-2 при вращательном движении по схеме палец–диск с нагрузкой 300 Н. В качестве контртела была выбрана сталь марки 40 Х (термообработанная до HRC 50). Продолжительность испытаний составляла 10–20 мин, скорость вращения вала – 300 об/мин (50 м/с).

Для изучения микроструктуры исходные и деформированные сжатием образцы обработали на шлифовально-полировальном станке «Buehler Automet 250/ Ecomet 250» и протравили 3%-ным раствором хлорного железа. Далее образцы рассматривали при 1000-кратном увеличении с помощью оптического микроскопа. Полученные изображения обработали и проанализировали с помощью программы Image Pro Plus 5.1.

Микротвердость образцов исследовали с помощью твердомера HMV-AD Shimadzu по различным фазам микроструктуры на поверхности образца

В целях идентификации и определения характера распределения частиц упрочнителя в композиционном материале образцы исследовали методами рамановской спектроскопии с помощью атомного силового микроскопа «Ntegra Spectra».

#### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты морфометрического исследования с помощью прибора «DiaInspect OSM» показали, что в составе порошков алмаза преобладают зерна осколочной формы (рис. 1).

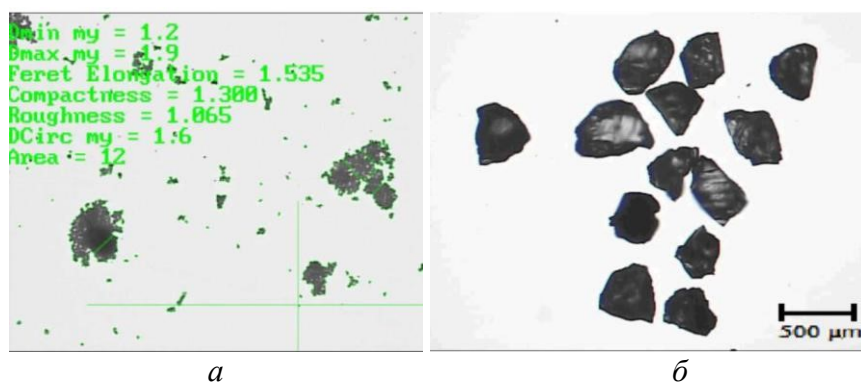


Рис. 1. DiaInspect-изображение ультрадисперсного порошка алмаза (а) и зерна природных алмазов зернистости 315/250 (б)

Такая форма зерен характерна для порошков природного алмаза. Идентификацию зернистости и зернового состава УДПА проводили методом компьютерного диагностического сита [6, 7]. В результате установили, что в зерновом составе исследуемого порошка алмаза преобладают фракции 1–0 и 0,5–0, средний размер частиц, рассчитанный по полной удельной поверхности частиц, составляет 300 нм.

Физико-механические и триботехнические свойства модифицированной связки приведены в табл. 1. (модуль упругости при сжатии определяли только для композиций, содержащих УДПА).

Таблица 1. Физико-механические и триботехнические свойства модифицированной связки

Зернистость (мкм) и мас. содержание добавки (%)	Остаточная пористость, %	Твердость НВ	Предел пропорциональности при сжатии, МПа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Относительный массовый износ, %	Модуль упругости при сжатии, МПа	
3/2	0	41,0	41	9,7	7560	9,65	
	1	29,0	43	11,0	7630	4,04	
	2	27,0	43	11,0	7710	4,41	
	3	25,0	47	10,0	7730	6,20	
	4	28,0	47	9,8	7720	6,58	
7/5	1	30,0	47	12,0	7620	4,76	
	2	28,0	43	12,0	7700	4,01	
	3	28,0	43	11,0	7720	5,20	
	4	28,0	42	10,0	7715	5,90	
UDDP	0	41,0	41	9,7	7560	9,65	5736
	1	28,0	48	12,0	7670	4,31	6771
	2	26,0	53	13,0	7750	4,36	6953
	3	26,0	53	12,0	7750	5,66	6580
	4	27,0	52	12,0	7745	6,04	6130

Микроструктура связки, содержащей УДПА, показана на рис. 2.

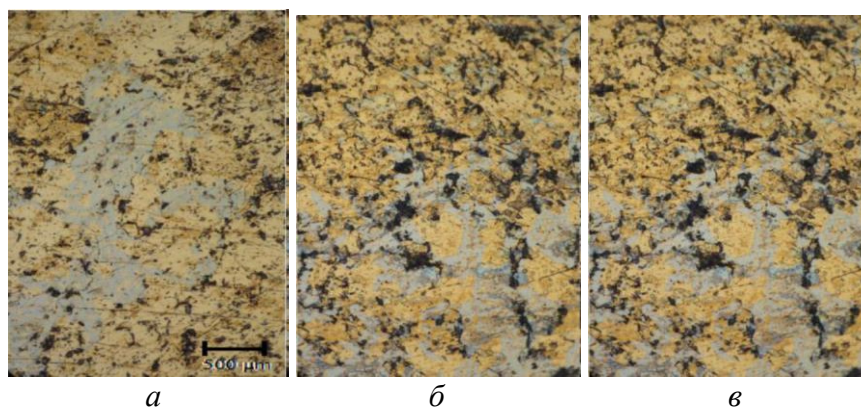
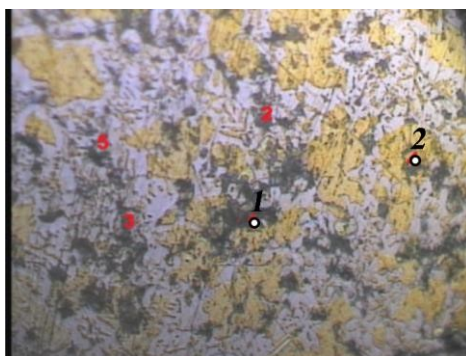


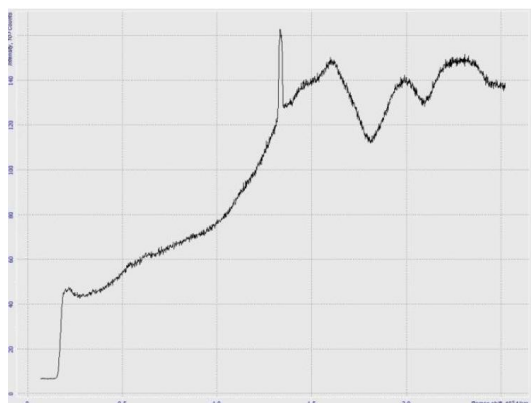
Рис. 2. Изображение сплава МК-01, содержащего УДПА (оптическая микроскопия): а – 1%; б – 2%; в – 3%

Результаты сравнения физико-механических свойств связки, модифицированной алмазным порошком различной зернистости и различного содержания, показали, что с уменьшением размера наполнителя свойства повышаются; при этом наилучшие показатели имеют образцы с наполнителем из УДПА. В то же время при добавлении более 2% частиц УДПА физико-механические свойства снижаются.

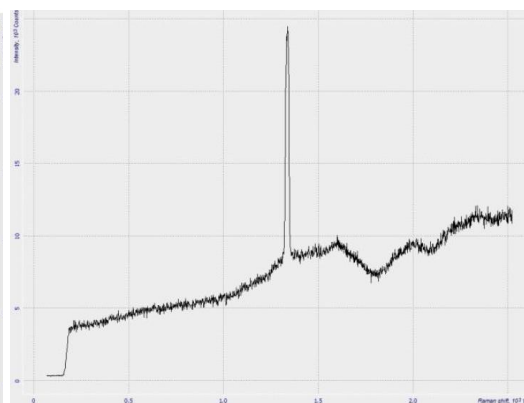
В целях идентификации и определения характера распределения частиц упрочнителя в композиционном материале на поверхности образцов выбрали несколько характерных точек и сделали их спектрограммы (рис. 3).



а



б



в

Рис. 3. Изображение поверхности исследуемого образца М2-01 с содержанием УДПА 2% (а) и спектрограммы характерных точек на поверхности (б – точка 1; в – точка 2)

Характер распределения частиц упрочнителя показан на рис. 4. Как видим, частицы упрочнителя образуют на поверхности материала дисперсную структуру

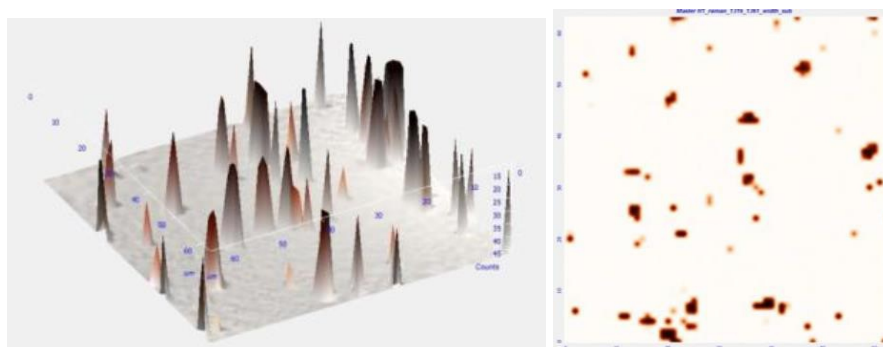


Рис. 4. Изображение распределения частиц упрочнителя на поверхности образца в области 50×50 мкм

Результаты испытания на сжатие свидетельствуют о снижении относительной деформации образцов с добавлением частиц ультрадисперсного алмаза по сравнению с исходными (табл. 1). Максимальная твердость достигается при введении в состав сплава 2–3 мас.% УДПА, что обусловлено корреляцией предела упругости и твердости.

На микроструктурах бронзовой матрицы, в состав которых были введены алмазные порошки, на границах зерен и раздела фаз видны колонии точечных микрообъектов, образующие дисперсную систему агрегатного типа. Точечные микрообъекты содержатся также внутри зерен, образуя дисперсную субструктуру. При наличии на границах раздела микрочастиц алмаза повышается их развитость с увеличением длины периметра микроструктурных объектов. Количественно степень развитости границ можно оценить по средней плотности границ, которую вычисляют по формуле [8]:

$$q_{cp} = \frac{P_{cp}}{F_{cp}} = \frac{\sum P_i}{\sum F_i}$$

где  $P_{cp}$  – средний периметр по всем зернам;  $F_{cp}$  – средняя площадь по всем зернам.

С повышением концентрации алмазного наполнителя развитость границ раздела возрастает. При повышении развитости границ прочность материала должна повышаться вследствие повышения потенциальной способности блокировки дислокаций. Это наглядно демонстрирует зависимость средней плотности границ как функции концентрации алмазного наполнителя (рис. 5 а).

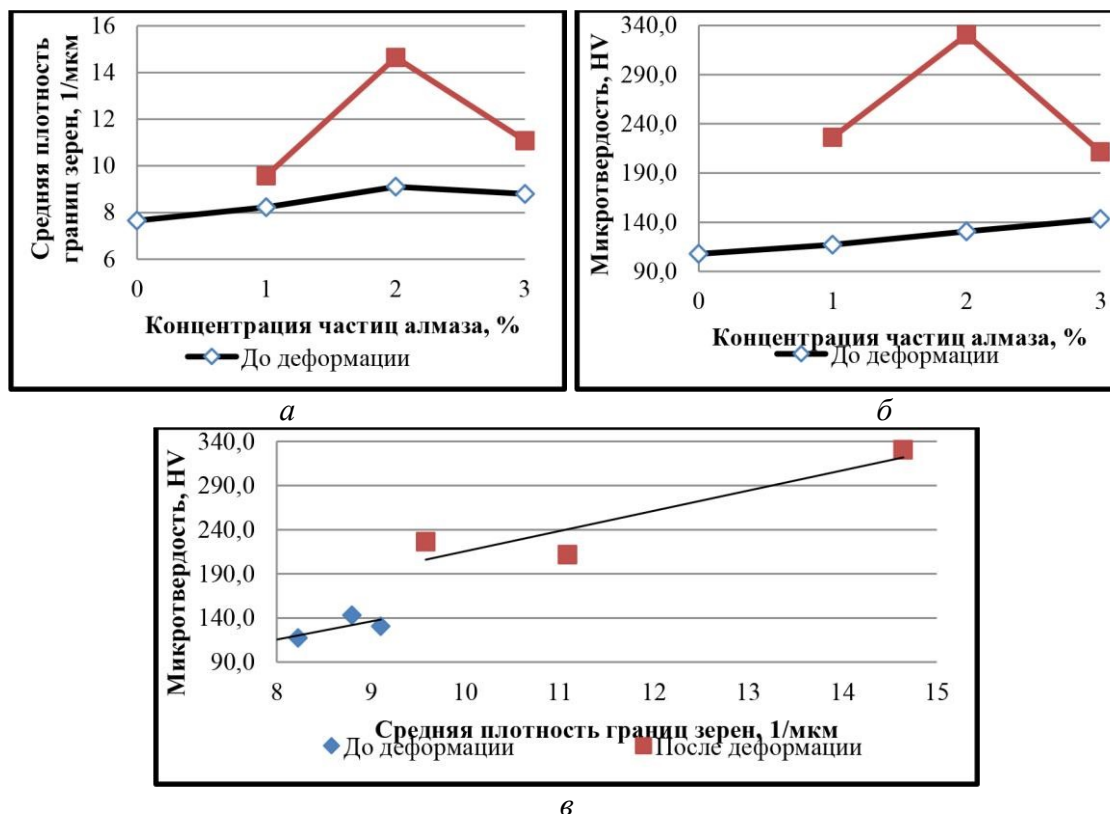


Рис. 5. Зависимости от концентрации частиц алмаза средней плотности границ зерен (а) и микротвердости (б), микротвердости от средней плотности границ зерен (в) образцов до и после деформации

Максимум при концентрации 2 мас.% свидетельствует о том, что вводить большое количество алмазного наполнителя нецелесообразно.

Зависимость микротвердости матрицы от концентрации алмазного наполнителя (рис. 5 б) отражает суммарное влияние дисперсионного и зернограничного механизмов торможения дислокаций. Зависимости микротвердости от содержания алмазного наполнителя (рис. 5 б) и от средней плотности границ (рис. 5 в) убедительно подтверждают ранее высказанное предположение.

Максимальная средняя плотность границ зерен деформированных образцов выше, чем исходных. При деформировании образующиеся в материале дислокации концентрируются на границах зерен и расширяют их, вследствие чего границы зерен деформированных образцов при травлении проявляются четче.

Микротвердость деформированных образцов выше по сравнению с исходными. Это обусловлено механизмом дисперсионного упрочнения материала, при котором частицы алмаза, не осадившиеся на границах зерен и находящиеся внутри зерен, работают при деформировании согласно механизму Орована. При этом микротвердость и средняя плотность границ зерен коррелируют в зависимости от концентрации алмазных порошков (рис. 5 а и 5 б)

Упрочнение путем введения в материал матрицы порошков природного алмаза рассчитывают по уравнению Орована:

$$\zeta_N = \frac{Gb}{2\pi\lambda} k_0 \ln \frac{\lambda}{2b}$$

где  $\lambda$  – расстояние между ближайшими частицами;  $G$  – модуль сдвига матрицы;  $b$  – вектор Бюргерса;  $k_0$  – коэффициент, характеризующий тип взаимодействующих атомов с дислокацией.

Прирост предела текучести вследствие дисперсионного упрочнения, рассчитанный по уравнению Орована, приведен в табл. 2.

Таблица 2. Среднее расстояние между частицами (мкм) и дисперсионное упрочнение матрицы при введении порошков природного алмаза, МПа

Зернистость частиц	7/5			3/2			-40			УДПА		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Содержание частиц, %												
$\lambda$ , 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
$\zeta_N$ , 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

Согласно расчетам наибольшее упрочнение достигается при введении в матрицу УДПА, что в целом подтверждают экспериментальные данные.

Повышение прочности материала за счет механизма зернограничного упрочнения рассчитывают по эмпирическому соотношению Холла-Петча:

$$\Delta\sigma_T = kd^{-1/2},$$

где  $\sigma_0$  – некоторое напряжение трения, которое необходимо для скольжения дислокаций в монокристалле;  $k$  — коэффициент Холла-Петча;  $d$  – размер зерна.

Коэффициент Холла-Петча был взят применительно к меди и согласно [9] является величиной переменной, зависит от такого параметра как средний размер зерна и варьируется в пределах  $0,01-0,24 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$

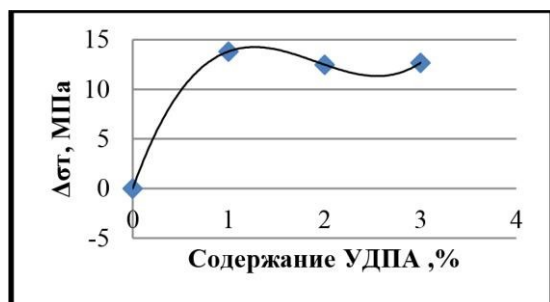


Рис. 6. Зависимость прироста предела текучести от содержания УДПА

Максимальный расчетный предел текучести достигается при содержании наполнителей 1% (рис. 6).

Результаты анализа спектрограмм микрообъектов на поверхности показывают, что пик большинства исследуемых точек наблюдается в области частот  $1300 \text{ см}^{-1}$  и это свидетельствует о том, что большинство из них – частицы упрочнителя распределенного в объеме материала.

Результаты триботехнических испытаний КАМ приведены в табл. 3. Наилучшие показатели продемонстрировали образцы, модифицированные УДПА с содержанием 2–2,5 %.

Таблица 3. Триботехнические характеристики абразивного композита

УДПА, мас. %	Относительное уменьшение массы, %
0	9,7
0,5	7,5
1	3,9
1,5%	3,9
2%	3,0
2,5%	2,9
3%	4,2
3,5	7,3
4	8,8

### Выводы

При использовании мелкодисперсных алмазных частиц в виде добавок 1–3% в образцы металлической матрицы качество получаемых композиционных материалов повышается. В результате повышаются их плотность и твердость, снижается пористость материала, повышается износостойкость, относительный массовый износ, что позволяет прогнозировать улучшение эксплуатационных показателей работы алмазного инструмента.

Прочностные характеристики композиционного материала повышаются вследствие механизмов дисперсного и зернограничного упрочнения, а также повышения плотности материала.

*Досліджено вплив добавок ультрадисперсного порошку природного алмазу на фізико-механічні, триботехнічні властивості і мікроструктуру композитів абразивного призначення на металевій основі. При дослідженні стандартної зв'язки олов'янистої бронзи (20% олова, 80% міді) з добавками 1–4 мас. % природних порошків алмазу розміром 3/2; 7/5 мкм і ультрадисперсного порошку алмазу виявлено, що при додаванні 1–3 мас.% ультрадисперсних алмазних частинок в*

металеву матрицю значно зростають фізико-механічні та експлуатаційні властивості композиційних матеріалів.

**Ключові слова:** ультрадисперсний природний алмаз, композиційний алмазовміщуючий матеріал, композит, фізико-механічні властивості, границі зерен, зернограничне зміцнення.

#### STUDY OF INFLUENCE OF ULTRAFINE POWDER OF NATURAL DIAMOND ON THE MICROSTRUCTURE OF THE MATRIX ON THE BASIS OF TIN BRONZE

*Influence of ultrafine powders of natural diamond on physico-mechanical properties of the matrix of diamond tools of tin bronze have been researched. It was determined that adding particles of ultradisperse diamond as reinforcer improves the physical-mechanical properties of the matrix.*

**Key words:** *ultradispersed diamond, composite material with diamonds, composite material, physical and mechanical properties, grain boundary, grain boundary strengthening*

#### Литература

1. Novikov N. V., Bogatureva G. P. The static and detonation synthesis nanocarbons and prospect of their application // Superhard materials. – 2008. – N 2. – P. 3–12.
2. Dolmatov V. Ju. Ultradispersed diamonds of detonation synthesis. Reception, properties, application. – SPb.: Publishing house of SpbSU, 2003. – 344 p.
3. Safonova M. N., Tarasov P. P., Syromyatnikova A. S., Fedotov A. A. Effect of additives of nano-dispersed diamond on the properties of a bronze-based composite material // Metallurgical science and thermal processing of metals. – 2013. – N 5 (695). – P. 3–6.
4. Сафонова М. Н., Сыромятникова А. С., Тарасов П. П., Федотов А. А. Влияние упрочняющей фазы на структуру и свойства оловянистой бронзы // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – 14. – № 1(2). – С. 582–584.
5. Сафонова М. Н., Федотов А. А., Сыромятникова А. С., Тарасов П. П. Исследование рабочей поверхности материала на основе оловянистой бронзы, упрочненной ультрадисперсными порошками природного алмаза // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – 80. – № 11. – С. 54–58.
6. Safonova M. N., Petasyuk G. A., Syromyatnikova A. S., Fedotov A. A. The study of grain size distribution and morphometric characteristics of synthetic and natural diamond grinding powders// Journal of Superhard Materials. – 2011. – 33. – P. 274–282.
7. Сафонова М. Н., Петасюк Г. А., Сыромятникова А. С. Компьютерно-аналитические методы диагностики эксплуатационных характеристик алмазных порошков и композиционных материалов на их основе. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. – 222 с.
8. Основы количественной и компьютерной металлографии: учеб. пособие / В.А. Ким, О.В. Башков, А.А. Попкова и др. – Комсомольск-На-Амуре: ФГБОУ ВПО «КНАГТУ», 2013. – 133 с.
9. Козлов Э. В, Жданов А. Н., Конева Н. А. Барьерное торможение дислокаций. Проблема Холла-Петча // Физ. мезомех. – 2006. – 9. – № 3. – С. 81–92.

Поступила 13.06.16