

А.И. Лантев, Н.Н. Степанова, Н.И. Полушин, М.Н. Сорокин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АЛМАЗНОГО КАМНЕРЕЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

Аннотация. Проведено изучение химического взаимодействия между компонентами трех типов связок с различным химическим составом на основе кобальта, железа (V-21), а также меди и никеля (B-13) в процессе изготовления алмазного инструмента методом горячего прессования. Установлено, что давление интенсифицирует химическое взаимодействие основных компонентов связок кобальта и B-13 с алмазом. Наблюдаются активное растворение алмаза в кобальте и взаимодействие с твердым раствором на основе α -Fe с образованием карбидов железа Fe_3C (B-13). В области контакта алмаз–связка это активное химическое взаимодействие приводит к охрупчиванию связки и появлению трещин при изготовлении сколов. Добавка алмазного порошка AM 14/10 к связке V-21 и спекание при 860 °C в течение 9 мин не приводит к изменению параметров твердого раствора на основе железа, т.е. химическое взаимодействие связка–алмаз идет значительно медленнее и охрупчивания контактной зоны связка–алмаз не происходит.

Ключевые слова: связка алмазного инструмента, твердый раствор, химическое взаимодействие, горячее спекание.

CHEMICAL INTERACTIONS AT DRILL BITS DIAMOND TOOLS PRODUCTION STUDY

Abstract. The study of chemical interactions between the components of the three types of bundles with different chemical compositions based on Co, Fe (V-21), as well as copper and nickel (B-13) in the process of manufacturing a diamond tools by hot pressing. Found that the pressure intensifies the chemical interaction of the basic components of ligaments Co and B-13 with a diamond. Observed active dissolution of diamond in cobalt and interaction with the solid solution based on α -Fe to form iron carbides Fe_3C (B-13). In the contact-bond diamond is the active chemical interaction leads to embrittlement and cracking ligament in the manufacture of chips. The addition of diamond powder AM 14/10 to a bunch of V-21 and sintering at 860 °C for 9 min does not change the parameters of a solid solution of iron-based, that is, chemical interaction bunch-diamond is much slower and brittle contact zone ligament-diamond happens.

Keywords: a bunch of diamond tools, solid solution, chemical interaction, hot sintering.

В настоящее время наиболее часто применяемым методом изготовления алмазного камнерезущего инструмента является спекание под давлением в графитовых пресс-формах. Во время выдержки при высоких температурах алмазосодержащих элементов происходят различные физико-химические процессы: химическое взаимодействие компонентов связки между собой, остатками пластификатора и алмазным порошком. При этом связка приобретает требуемую прочность и твердость. Кроме механических свойств связки большое влияние на работоспособность инструмента имеет также изменение свойств алмазного порошка при спекании [1, 2]. Использование природных алмазов EMB 20/40 при спекании в матрицах на основе никеля приводит к потерям алмаза и кобальта до 1,61 – 4,59 % соответственно [1]. Результаты исследований фирмы De Beers приведены в работе [2]. Для изготовления инструмента из трех типов связок методом спекания в контролируемой атмосфере с последующим горячим прессованием при давлении 78,8 МПа были использованы синтетические алмазы SDA100 40/50 и определены потери их на графитизацию, окисление и за счет растворения в матричном материале. После спекания при 1000 °C убыль алмаза в связке на основе кобаль-

та составила 8 %. Спекание при температурах выше 900 °C приводит также к существенному снижению механических свойств алмазов SDA100. Поэтому изучение процессов химического взаимодействия, протекающих при спекании, важно для оптимизации режимов изготовления алмазосодержащих элементов.

Целью работы являлось изучение химического взаимодействия между компонентами связки в процессе изготовления алмазного камнерезного инструмента. Для изучения были выбраны три типа связок, широко применяемых в настоящее время для изготовления алмазного камнерезного инструмента с принципиально различным химическим составом: связка на основе кобальта (99,9 %) – Diacob-1400cobalt (extrafine), на основе железа – V-21 (Fe – 74 %, Co – 15 %, Cu – 9 %, Sn – 1 %, P – 1 %); на основе меди и никеля – B-13 (Cu – 42 %, Ni – 34 %, Fe – 12 %, Co – 0,5 %; W – 0,5 %; Sn – 6,5 %, Cr – 4 %). Изготовление алмазосодержащих (с добавками шлифпорошков алмазов SDB 1085 40/50 и микропорошков AM 14/10) и безалмазных образцов проводили методом спекания под давлением в графитовых пресс-формах на оборудовании фирмы Dr. Fritsch, Германия. Для повышения реакционной способности порошковых смесей проводили их обработку в плане-

тарной мельнице в течение 3 мин. Введение микропорошка алмаза проводили для увеличения контактной поверхности порошков связки с алмазами. За один цикл спекали 24 образца размером 5×7×24 мм. При спекании образцов из связки на основе кобальта варьировали температуру спекания при времени 3 мин, из связок V-21 и В-13 варьировали время спекания при температурах 860 и 880 °С соответственно. Изучение фазового и химического состава проводили методом рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа и с помощью полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии JED-2300F фирмы JEOL, Япония.

Результаты рентгенофазового изучения образцов на основе кобальта приведены в табл. 1. Из данных, представленных в табл. 1, следует, что для связки Со, измельченной в планетарной мельнице, наблюдается появление фазы СоО. По-видимому, это связано с адсорбцией кислорода при измельчении связки на основе кобальта.

При добавке алмазного порошка АМ к исходной связке Со и спекании при 1000 °С в течение 3 мин происходит полное исчезновение фазы Со-α. Возрастает параметр кристаллической решетки (А) Со-β с 3,540 до 3,550 Å. Увеличение параметра решетки кобальта характерно для образования твердого раствора на его основе и соответствует параметру соединения состава Со₁₉₇С₃ (3,551 Å). Параметр решетки алмаза соответствует эталонным данным (3,567 Å) и равен 3,5667 Å.

Для исследования на электронном микроскопе были приготовлены сколы полученных образцов. На рис. 1, а приведена фотография зоны с объемным, рельефным изображением зерна алмаза со стороны скола. На рис. 1, б показан химический состав этой же зоны, свидетельствующий о химической неоднородности зоны (снимок сделан в отраженных электронах). На

рис. 1, в, г приведены карты распределения углерода и кобальта. На рис. 2 приведены кривые распределения элементов С и Со по линии, графические зависимости: SE показывает рельеф поверхности вдоль линии; BSE показывает границы зон с разным химическим составом или границу фаз. На рис. 2 хорошо видна трещина между кристаллом и связкой. На графике SE это подтверждается падением интенсивности линии, а затем интенсивность резко возрастает, попадая на ребро кристалла.

Результаты рентгенофазового изучения образцов на основе связки V-21 приведены в табл. 2. Фазовый состав исходного и измельченного порошков в планетарной мельнице представлен медью, твердым раствором на основе меди и интерметаллидами железа (Fe₁₇Co₃). При размолу диаметр блоков областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз на основе меди практически не изменился, диаметр блоков Fe₁₇Co₃ уменьшился почти в 2 раза: с 65 до 32 нм.

В табл. 2 представлены результаты количественного анализа исходной связки, спеченной при 860 °С за 9 мин. Полностью исчезла фаза чистой меди. Присутствуют только твердые растворы на основе кристаллических решеток меди с параметром 3,687 Å и железа с параметром 2,869 Å. Размеры ОКР в процессе спекания порошка практически не меняются.

Для связки диабаза V-21, измельченной в планетарной мельнице и спеченной при 860 °С за 9 мин, наблюдаются изменения, характерные для спекания диабаза V-21 без дополнительного размолу. Параметр решетки твердых растворов не меняется. Диаметры блоков практически остаются неизменными в пределах ошибки расчета.

Добавка алмазного порошка АМ к исходной связке диабаза и последующее спекание при 860 °С в течение 9 мин приводит к некоторому снижению значений параметров кристаллической решетки твердых растворов с 3,687 до 3,662 Å для раствора на основе меди и с 2,869

Таблица 1

Фазовый состав образцов кобальта

Тип образцов	Фазовый состав	
	наименование фаз	количество, % *
Кобальт исходный	Со-β (A1, fcc, T > 400~C)	39
	Со-α (A3, hcp, T < 400~C)	61
Кобальт после спекания (1000 °C, 35 МПа, 3 мин)	Со-β (A1, fcc, T > 400~C)	33
	Со-α (A3, hcp, T < 400~C)	67
Кобальт после дополнительного размолу (3 мин) и спекания (1000 °C, 35 МПа, 3 мин)	Со-β (A1, fcc, T > 400~C)	14
	Со-α (A3, hcp, T < 400~C)	85,5
	СоО (type NaCl)	0,5
Кобальт + АМ 14/10 после спекания (1000 °C, 35 МПа, 3 мин)	Со-β (A1, fcc, T > 400~C)	77
	С (A4, diamond)	23

* Ошибка расчета количественного состава составляет ± 10–15 % фазы.

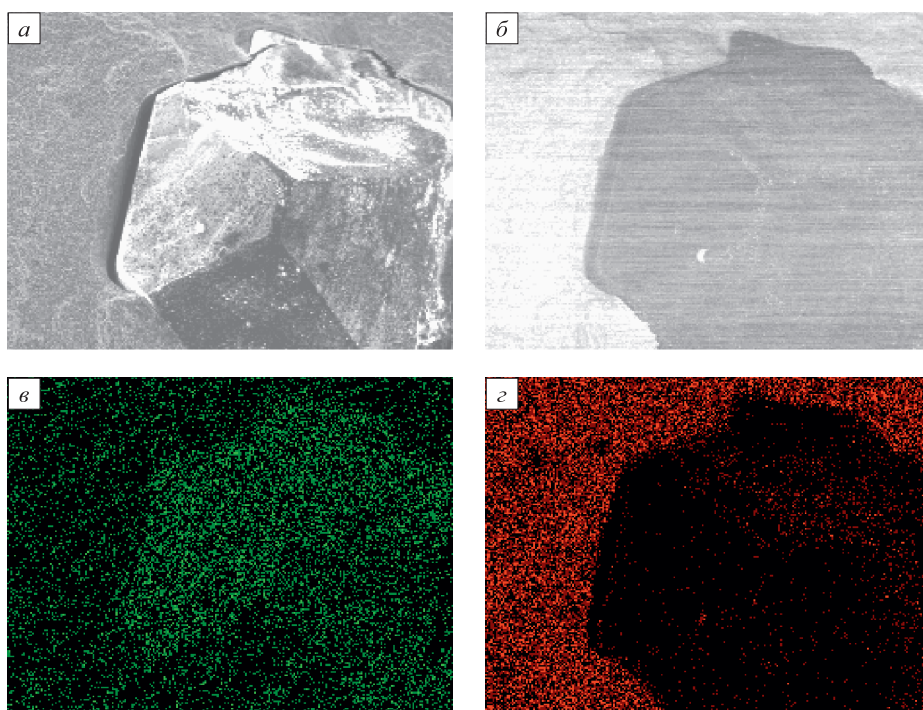


Рис. 1. Фотографии скола связки Co с алмазами SDB 1085 40/50, $\times 100$:
а – SE, 255; б – BSE, 255; в – CKa, 6; г – CoKa, 6

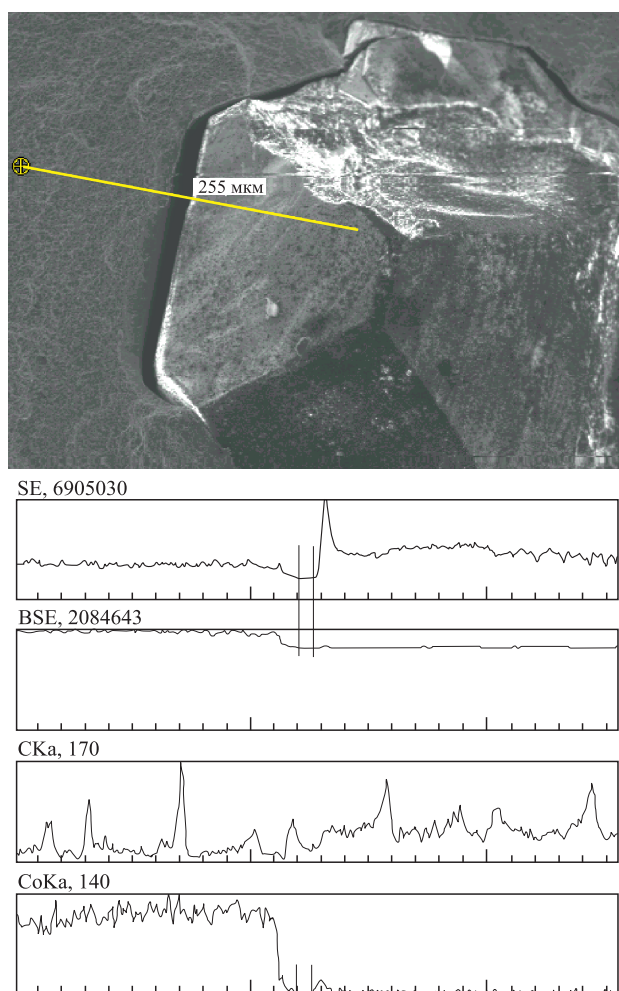


Рис. 2. Распределение элементов в зоне кобальт–алмаз, $\times 200$

до 2,866 Å для раствора на основе железа. Добавка алмазного порошка АМ к измельченной в мельнице связке диабаз и последующее спекание при 860 °С в течение 9 мин не влияет на параметры твердого раствора на основе железа. Параметр твердого раствора на основе меди снижается с 3,687 до 3,658 Å.

Сколы полученных образцов были исследованы на электронном микроскопе. На рис. 3, а приведена фотография зоны с объемным, рельефным изображением области скола. На рис. 3, б показан химический состав этой же зоны, свидетельствующий о химической неоднородности зоны. На рис. 3, в – е приведены карты распределения элементов в этой же зоне. Анализируя карты распределения элементов можно видеть, что все элементы, за исключением углерода, достаточно равномерно распределены в матрице. Об этом свидетельствуют и кривые распределения элементов С, Fe, Co, Cu, Sn, Р по линии (рис. 4). Также показаны графические зависимости SE и BSE. Приведенные данные четко согласуются с данными по карте распределения элементов.

Результаты рентгенофазового изучения образцов, полученных путем различной обработки в планетарной мельнице и спекания при 880 °С в течение 9 мин на основе связки В-13 приведены в табл. 3. Согласно рентгенофазовому анализу, в данной связке присутствуют следующие фазы: никель, α -Fe и твердый раствор на основе меди. Фазы чистого хрома не обнаружено. На уровне фона видны рефлексы очень малой интенсивности, которые трактовались как сверхструктурные. Возможно они принадлежат фазам $\text{Ni}_{(\text{твр.})}$, $\text{Cu}_{17}\text{Sn}_3$ и CrB_2 .

Таблица 2

Фазовый состав образцов V-21

Тип образцов	Фазовый состав	
	наименование фаз	количество, %
Порошок исходный V-21	Cu ($A = 3,614 \pm 0,001 \text{ \AA}$)	2
	Cu ($A = 3,668 \pm 0,001 \text{ \AA}$)	17
	Fe ₁₇ Co ₃ ($A = 2,865 \pm 0,001 \text{ \AA}$)	81
Порошок V-21 после дополнительного размола (3 мин)	Cu ($A = 3,618 \pm 0,001 \text{ \AA}$)	5
	Cu ($A = 3,665 \pm 0,001 \text{ \AA}$)	17
	Fe ₁₇ Co ₃	78
V-21 после спекания (860 °C, 35 МПа, 9 мин)	Cu ($A = 3,687 \pm 0,001 \text{ \AA}$)	16
	Fe- α (A2, bcc, $T < 900\sim\text{C}$) $A = 2,869 \pm 0,00002 \text{ \AA}$	84
V-21 после дополнительного размола (3 мин) и после спекания (860 °C, 35 МПа, 9 мин)	Fe- α (A2, bcc, $T < 900\sim\text{C}$) $A = 2,87 \pm 0,00002 \text{ \AA}$	81
	Cu ($A = 3,6871 \pm 0,0001 \text{ \AA}$)	19
V-21 + AM после спекания (860 °C, 35 МПа, 9 мин)	Fe- α (A2, bcc, $T < 900\sim\text{C}$) $A = 2,8656 \pm 0,00003 \text{ \AA}$	45
	Cu ($A = 3,662 \pm 0,0003 \text{ \AA}$)	13
	C (A4, diamond)	42
V-21 после дополнительного размола (3 мин) + AM 14/10 после спекания (1000 °C, 35 МПа, 3 мин)	Fe- α (A2, bcc, $T < 900\sim\text{C}$) $A = 2,8664 \pm 0,00003 \text{ \AA}$	51
	Cu ($A = 3,6576 \pm 0,0003 \text{ \AA}$)	14
	C (A4, diamond)	35

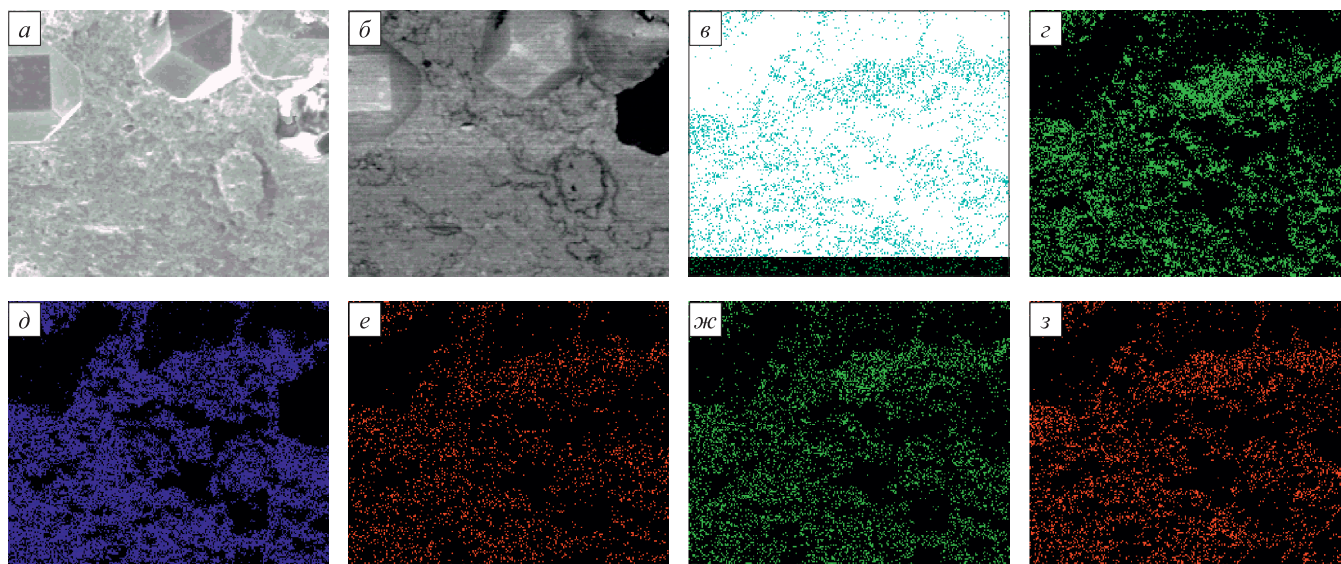
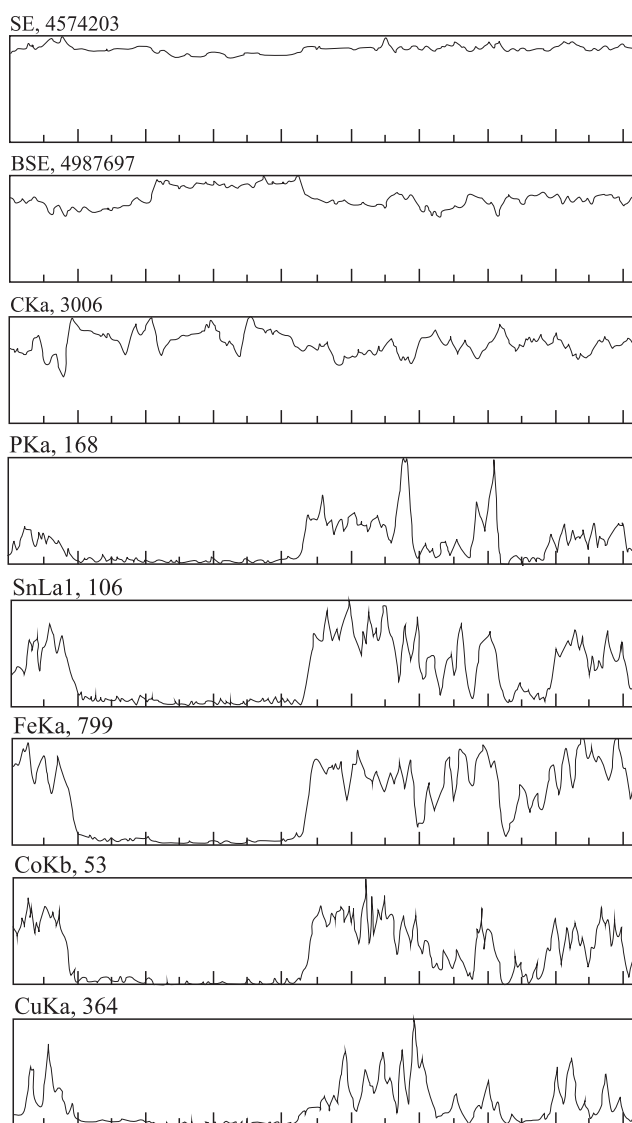
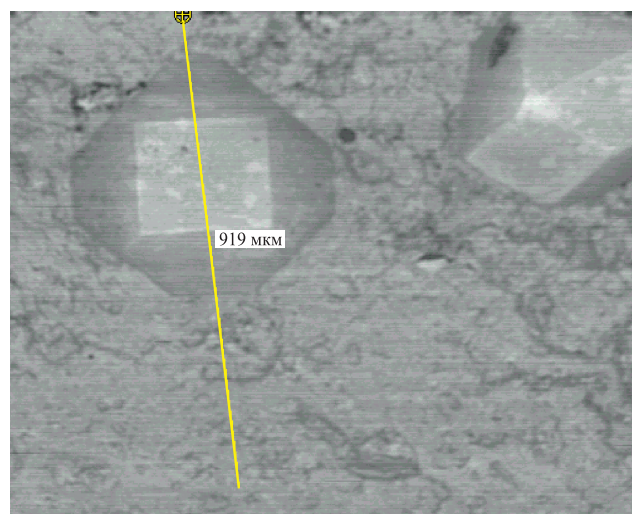


Рис. 3. Фотографии скола связки V-21 с алмазами SDB 1085 40/50, $\times 50$:
а – SE, 255; б – BSE, 255; в – CKa, 4; г – CuKa, 7; д – FeKa, 13; е – CoKb, 3; ж – SnLa, 1,5; з – PKa, 5

При спекании образцов из исходной связки В-13 при 880 °C в течение 9 мин твердый раствор на основе α -Fe (твердый раствор I) более однороден по составу, чем твердый раствор на основе Cu (твердый раствор II). Состав образцов связки можно предста-

вить как смесь твердых растворов с одними и теми же компонентами, но разным массовым соотношением. При этих условиях спекания еще присутствует остаточная фаза никеля, находящаяся в дисперсном состоянии. При спекании образцов из исходной связ-

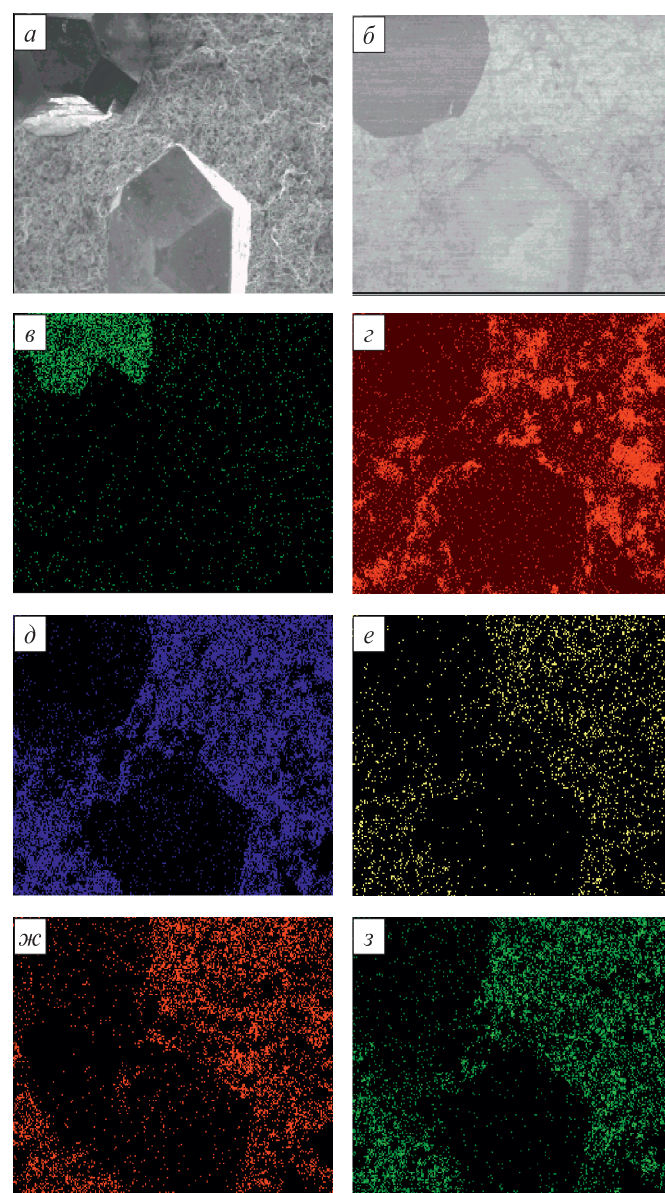
Рис. 4. Распределение элементов в зоне V-21–алмаз, $\times 50$

ки В-13, предварительно измельченной в планетарной мельнице, произошла гомогенизация твердого раствора II и возросла его доля в количественном соотношении твердых растворов I и II. Фаза никеля

вошла в твердый раствор II. При этом наблюдается уменьшение размеров ОКР для твердого раствора I с 12 до 23 нм.

Для исследования на электронном микроскопе были приготовлены сколы полученных образцов.

На рис. 5, а приведена фотография зоны с объемным, рельефным изображением зерна алмаза со стороны скола. На рис. 5, б показан химический состав этой же зоны, свидетельствующий о ее химической неоднородности (снимок сделан в отраженных электронах). На нижних рисунках приведена карта распределения элементов в этой же зоне. Часть алмазов на сколе имеет покрытие, элементный состав которого, по данным спектрального анализа, соответствует составу связки. Из этого факта можно заключить, что ал-

Рис. 5. Фотографии скола связки В-13 с алмазами SDB 1085 40/50, $\times 50$:

а – SE, 255; б – BSE, 255; в – C Kα, 7; г – Fe Kα, 10; д – Ni Kα, 8; е – Cu Kβ, 3; ж – Sn Lα1, 1,5; з – Cr Kα, 7

Таблица 3

Фазовый состав образцов В-13

Тип образцов	Фазовый состав	
	наименование фаз	количество, %
Порошок исходный В-13	Fe- α ($A2$, bcc, $T < 900^{\circ}\text{C}$) $A = 2,866 \pm 0,004 \text{ \AA}$	24
	Ni ($A = 3,523 \pm 0,002 \text{ \AA}$)	32
	Cu ($A = 3,679 \pm 0,001 \text{ \AA}$)	56
Порошок В-13 после дополнительного размола (3 мин)	Fe- α ($A2$, bcc, $T < 900^{\circ}\text{C}$) $A = 2,8663 \pm 0,004 \text{ \AA}$	25
	Ni ($A = 3,5234 \pm 0,002 \text{ \AA}$)	31
	Cu ($A = 3,7017 \pm 0,001 \text{ \AA}$)	49
В-13 после спекания (880 °С, 35 МПа, 9 мин)	Ni ($A = 3,5746 \pm 0,004 \text{ \AA}$)	15
	Fe- α ($A2$, bcc, $T < 900^{\circ}\text{C}$) $A = 2,8683 \pm 0,0003 \text{ \AA}$	20
	Cu ($A = 3,6358 \pm 0,0002 \text{ \AA}$)	65
В-13 после дополнительного размола (3 мин) и после спекания (880 °С, 35 МПа, 9 мин)	Fe- α ($A2$, bcc, $T < 900^{\circ}\text{C}$) $A = 2,871 \pm 0,00008 \text{ \AA}$	23
	Cu ($A = 3,6378 \pm 0,0003 \text{ \AA}$)	77
В-13 + АМ после спекания (880 °С, 35 МПа, 9 мин)	Fe- α ($A2$, bcc, $T < 900^{\circ}\text{C}$) $A = 2,8749 \pm 0,0003 \text{ \AA}$	9
	Cu ($A = 3,6413 \pm 0,0003 \text{ \AA}$)	59
	C ($A4$, diamond)	26
	Fe ₃ C (type $L'''3$)	6
В-13 после дополнительного размола (3 мин) + АМ 14/10 после спекания (1000 °С, 35 МПа, 3 мин)	Fe- α ($A2$, bcc, $T < 900^{\circ}\text{C}$) $A = 2,8709 \pm 0,0002 \text{ \AA}$	18
	Cu ($A = 3,6341 \pm 0,0002 \text{ \AA}$)	43
	C ($A4$, diamond)	32
	Fe ₃ C (type $L'''3$)	7

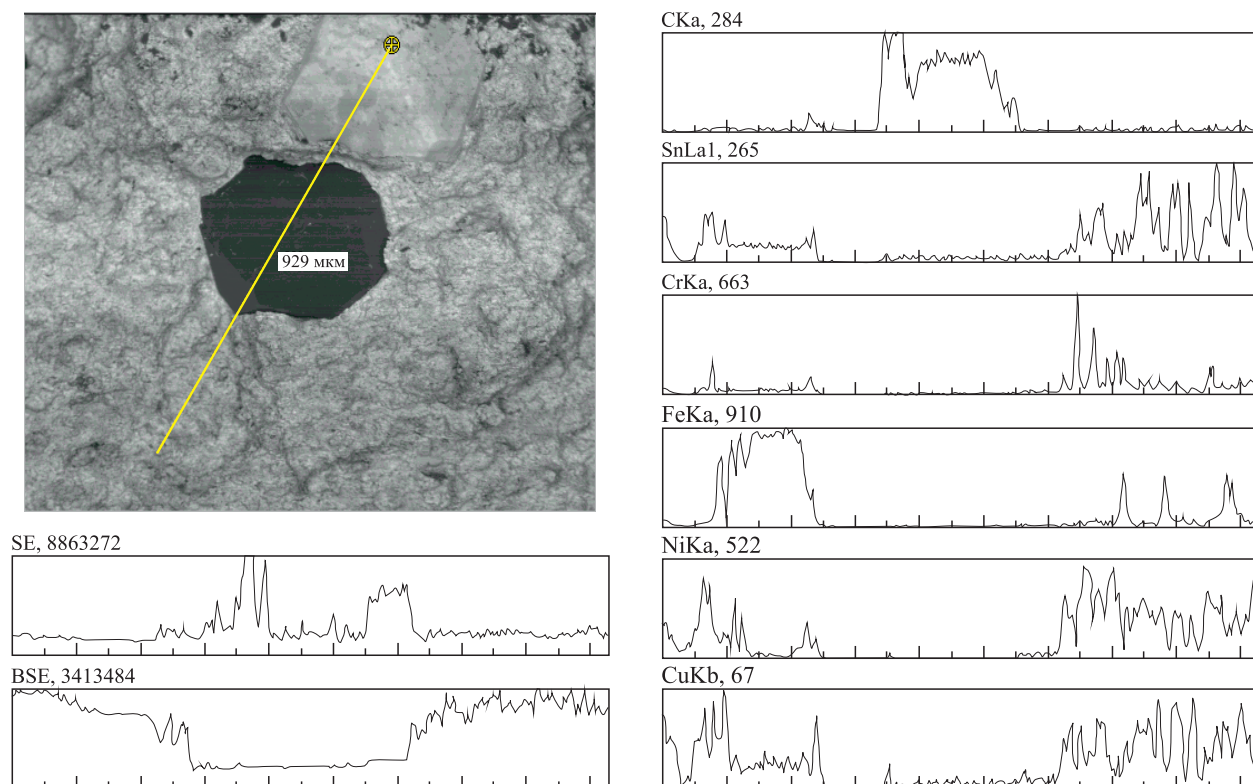
мазы в связке В-13, в отличие от связок на основе Со и V-21, имеют не только механическое, но и адгезионное закрепление.

На рис. 6 приведены кривые SE , BSE и распределения элементов С, Fe, Ni, Cu, Sn, Сг по линии.

На кривой распределения углерода в зоне, где располагается кристалл алмаза без покрытия, интенсивность линий значительно выше, чем в области связки, где интенсивность практически равна нулю. Также в зоне его расположения видны кривые небольшой интенсивности, принадлежащие меди и олову. Максимальная интенсивность линий Fe, Ni, Сг наблюдается в области связки и практически отсутствует в зоне расположения кристалла алмаза. При изучении кривых распределения элементов С, Fe, Ni, Cu, Sn, Сг по линии, проходящей через связку и два кристалла, при этом один из них покрыт связкой, было установлено, что кривые распределения полностью соответствуют

данным рис. 6. Это также доказывает, что кристалл покрыт связкой, т.е. связка плотно прилегает к алмазу и является химически активной по отношению к нему. Также нужно заметить, что в области поверхности алмаз–связка наблюдаются трещины, что свидетельствует о недостаточной пластичности связки в этой зоне.

Выводы. При изучении взаимодействия компонентов трех типов связок с различным химическим составом (Со, V-21, В-13) с алмазом при спекании под давлением установлено, что давление интенсифицирует химическое взаимодействие основных компонентов связок Со и В-13 с алмазом. Наблюдаются активное растворение алмаза в кобальте и взаимодействие с твердым раствором на основе α -Fe с образованием карбидов железа Fe₃C (В-13). В области контакта алмаз–связка это активное химическое взаимодействие приводит к охрупчиванию связки на

Рис. 6. Распределение элементов в зоне В-13–алмаз, $\times 50$

поверхности кристалла алмаза и появлению трещин при изготовлении сколов. Добавка алмазного порошка АМ 14/10 к связке V-21 и спекание при 860 °С в течение 9 мин не приводит к изменению параметров твердого раствора на основе железа, т.е. химическое взаимодействие связка–алмаз идет значительно медленнее и охрупчивания контактной зоны связка–алмаз не происходит.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Young B. // Industrial diamond review. 1966. Vol. 26. No. 312. P. 483 – 488.
2. Bullen G.J. // Industrial diamond review. 1975. No. 10. P. 363 – 365.

© 2013 г. А.И. Лаптев, Н.Н. Степарева,
Н.И. Полушин, М.Н. Сорокин
Поступила 17 января 2013 г.