УДК 669.018.9
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-62-67

Влияние олова на структуру и твердость металлических связок алмазных инструментов, полученных композиционной пайкой

© 2015 г. **Е.Г. Соколов**

Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ), г. Краснодар

Статья поступила в редакцию 20.10.14 г., доработана 10.12.14 г., подписана в печать 16.01.15 г.

Соколов Е.Г. – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и автосервиса КубГТУ (350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2). E-mail: e_sokolov.07@mail.ru.

Исследовано влияние содержания олова на структуру и твердость сплавов Sn–Cu–Co и Sn–Cu–Co–W, применяемых в качестве связок алмазно-абразивных инструментов. Связки получали методом композиционной пайки: порошковые компоненты смешивали с органическим связующим и наносили на стальную основу. Спекание проводили при температурах 820–1100 °С. Строение металлических связок исследовали методами рентгенодифракционного и микрорентгеноспектрального анализа. Кроме того, измеряли микротвердость структурных составляющих и макротвердость связок. Установлено, что с увеличением содержания олова твердость металлических связок линейно возрастает вследствие повышения количества твердых интерметаллидных фаз в их структуре. Для связок Sn–Cu–Co–W определено оптимальное содержание олова, обеспечивающее высокую твердость (96–98 HRB) и отсутствие в их структуре легкоплавких высокооловянистых интерметаллидов.

Ключевые слова: алмазно-абразивный инструмент, металлическая связка, композиционная пайка, олово, интерметаллиды, твердость.

Для цитирования: *Соколов Е.Г.* Влияние олова на структуру и твердость металлических связок алмазных инструментов, полученных композиционной пайкой // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 62–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-62-67.

Sokolov E.G.

Influence of Tin on the Structure and Hardness of Metallic Binders of Diamond Tools Fabricated by Composition Soldering

The influence of the tin content on the structure and hardness of the Sn–Cu–Co and Sn–Cu–Co–W alloys, which are applied as bonds of diamond-abrasive tools, is investigated. Bonds were prepared by the compositional brazing: powder components were mixed with organic bond and deposited on a steel base. Sintering was performed at 820–1100 °C. The structure of metallic binders was investigated by the *X*-ray diffraction and electron probe microanalyses. In addition, microhardness of structural components and macrohardness of bonds were measured. It is established that the hardness of tin bonds linearly increases as the tin content increases due to an increase in amount of solid intermetallic phases in their structure. The optimal tin content, which provides high hardness (96–98 HRB) and absence of low-melting high-tin intermetallic compounds in the bond structure, is determined for the Sn–Cu–Co–W bonds.

Keywords: diamond-abrasive tool, metal bond, compositional brazing, tin, intermetallic compounds, hardness.

Citation: *Sokolov E.G.* Vliyanie olova na strukturu i tverdost' metallicheskikh svyazok almaznykh instrumentov, poluchennykh kompozitsionnoi paikoi. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt.* 2015. No. 3. P. 62–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-62-67.

Введение

В камнеобработке находят широкое применение алмазно-абразивные инструменты с металлическими связками. Их эксплуатационные свойства во многом зависят от стойкости металлической связки к абразивному износу и прочности удержания в ней алмазов. Повышение износостойкости связок достигается введением в их состав компонентов, образующих твердые структурные составляющие, а также наночастиц, обеспечивающих дисперсионное упрочнение [1, 2]. Прочность удержания алмазов в связке повышается при наличии в ее составе компонентов, адгезионно-активных по отношению к алмазу [1, 3].

Кобальт и сплавы на его основе обладают оптимальным сочетанием твердости, износостойкости и прочности удержания алмазов. Алмазно-абразивные инструменты с кобальтовыми связками

в основном получают прессованием и спеканием. В связи с тем, что порошок кобальта имеет высокую температуру спекания, в связку вводят оловянную бронзу, что позволяет проводить жидкофазное спекание при более низкой температуре и получить высокоплотные беспористые металлические связки [4].

Описанный метод прессования и спекания эффективен для производства алмазно-абразивных инструментов простой формы, таких как шлифовальные и отрезные круги, сверла, сегменты ленточных и канатных пил [1].

Некоторые виды инструментов с рабочими поверхностями сложной формы, например фасонные камнеобрабатывающие ролики, затруднительно получить прессованием в пресс-формах. Для их изготовления может быть использован метод композиционной пайки [5]. Суть его заключается в следующем. На корпус инструмента наносят пастообразную смесь алмазов и композиционного припоя. В состав последнего входят металлические порошки легкоплавкой матрицы, тугоплавкого наполнителя и органическое связующее. При нагреве заготовки в вакууме или защитной среде органическое связующее испаряется, припой оплавляется и смачивает алмазы и подложку. Тугоплавкий наполнитель, не расплавляющийся при пайке, повышает вязкость припоя и препятствует его стеканию с фасонных поверхностей изделия.

Метод позволяет получать равномерные алмазосодержащие покрытия толщиной до 3 мм на инструментах сложной формы. Металлические связки на основе сплавов Sn—Cu—Co, прочно удерживающие алмазные зерна, также могут быть получены этим способом [3, 5]. В композиционных припоях Sn—Cu—Co порошок олова служит для создания легкоплавкой матрицы, смачивающей частицы тугоплавкого наполнителя. Твердость чистого олова невелика и составляет около 5 HB, однако с медью и кобальтом оно образует твердые растворы и интерметаллидные фазы, обладающие достаточно высокой твердостью [6, 7].

Цель настоящей работы — установить влияние содержания олова на структуру и твердость металлических связок Sn—Cu—Co и Sn—Cu—Co—W, полученных композиционной пайкой.

Методика исследований

Исследовали два вида металлических связок: сплавы Sn—Cu—Co, содержащие 2—10 мас.% Sn (табл. 1), и Sn—Cu—Co—W с 16—22 мас.% Sn (табл. 2).

Для приготовления композиционных припоев использовали порошки технически чистых олова, меди, кобальта и вольфрама. Частицы порошков имели равноосную форму и следующие размеры, мкм: олово — 17÷30, медь — 45÷70, кобальт — 2÷5, вольфрам — 6÷20. В качестве связующего вещества в смесь вводили 5 %-ный водный раствор поливинилового спирта в количестве 12 % от массы металлических порошков. Полученные пастообразные припои наносили слоем толщиной 2,5 мм на ролики из стали Ст3 диаметром 20 мм. Образцы высушивали и подвергали спеканию.

Сплавы Sn—Cu—Co—W спекали в вакууме при t = 820 °C, τ = 40 мин, а Sn—Cu—Co — в аргоне при t = 1100 °C, τ = 20 мин. Газовая среда в последнем случае была необходима для того, чтобы уменьшить испарение олова, так как в вакууме этот металл начинает интенсивно испаряться при t = 823÷922 °C [8].

Структуру сплавов и распределение в них элементов после спекания исследовали методом электронной микроскопии с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6480LV фирмы

Таблица 1. **Состав связки Sn—Cu—Co**

№ обр.	Содержание компонентов, мас.%		
	Sn	Cu	Co
1	0	20	80
2	2	18	80
3	4	16	80
4	6	14	80
5	8	12	80
6	10	10	80

Таблица 2. **Состав связки Sn—Cu—Co—W**

№ обр.	Содержание компонентов, мас.%			
	Sn	Cu	Co	W
1	16	47	30	7
2	18	45	30	7
3	20	43	30	7
4	22	41	30	7

Рис. 1. Структура сплава Sn—Cu—Co, содержащего 6 мас.% Sn (***а***), и карты распределения его компонентов (***б***)
1 – частицы кобальта; ***2*** – легкоплавкая матрица

«Jeol». Фазовый состав образцов изучали рентгенодифракционным анализом с использованием дифрактометра D8 DISCOVER фирмы «Bruker»[1].

Микротвердость (*HV*) структурных составляющих измеряли вдавливанием четырехгранной алмазной пирамидки при нагрузке 10 г с помощью твердомера DuraScan80 фирмы «EmcoTest». Макротвердость сплавов определяли по методу Роквелла (шкала «B») на твердомере ТК-2М.

Результаты и их обсуждение

Структура и твердость связок Sn—Cu—Co

Металлографические исследования показали, что структура связок Sn—Cu—Co после спекания состоит из частиц кобальта и закристаллизовавшейся между ними легкоплавкой матрицы (рис. 1, *а*). На рис. 1, *б* представлены карты распределения элементов в сплаве, на которых темным цветом обозначены участки поверхности шлифа, обогащенные соответствующим компонентом. Микротвердость частиц кобальта составляет 121—148 HV.

Легкоплавкая матрица во всех исследованных сплавах состоит из интерметаллидных фаз. При содержании 2 мас.% Sn в ней присутствуют $Cu_{10}Sn_3$ и $Cu_{13,7}Sn$ с большей долей последней. Микротвердость легкоплавкой матрицы в данном образце находится в пределах 206—233 HV. Однако с повышением концентрации олова количество фазы $Cu_{10}Sn_3$ в структуре матрицы растет, и при 6 мас.% Sn она полностью состоит из интерметаллида $Cu_{10}Sn_3$ (см. рис. 1). Микротвердость в этом случае достигает 234—290 HV. Результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о достаточно большой растворимости кобальта в интерметаллидной фазе $Cu_{10}Sn_3$ (табл. 3).

Структура связок Sn—Cu—Co, по-видимому, формируется следующим образом. В процессе нагрева композиционного припоя в первую очередь расплавляются частицы олова, имеющего $t_{пл} = 232$ °C [6], после чего начинается растворение меди и кобальта в жидком олове. При достижении температуры 1100 °C образуется однородная жидкая матрица, содержащая в своем составе Sn, Cu и Co, хорошо смачивающая нерастворенные частицы Co-порошка. В этих условиях происходит перекристаллизация кобальта через жидкую фазу, состоящая в растворении его мелких частиц и осаждении Co на более крупных [9].

Таблица 3. **Результаты рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов сплава Sn—Cu—Co, содержащего 6 мас.% олова**

Фазы	Химический состав фаз, мас.%		
	Sn	Cu	Co
α-Co, β-Co	–	2	98
$Cu_{10}Sn_3$	34	60	6

[1] Исследования методами электронной микроскопии и фазового анализа проведены в Центре коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Рис. 2. Влияние содержания олова на твердость металлических связок Sn–Cu–Co

В сплаве, представленном на рис. 1, размер частиц кобальта до спекания составлял 2—5 мкм, а в результате выдержки 20 мин при 1100 °С и интенсивной перекристаллизации через жидкую фазу они достигают величины 30—50 мкм. При последующем охлаждении матрица кристаллизуется с выпадением кристаллов интерметаллидных фаз, содержащих некоторое количество растворенного кобальта.

С увеличением концентрации олова возрастает количество более твердых интерметаллидов в структуре матрицы, в результате чего повышается общая твердость сплава. Как видно на рис. 2, зависимость между содержанием олова в связках Sn—Cu—Co и их твердостью близка к линейной.

Структура и твердость связок Sn—Cu—Co—W

Структура, характерная для связок Sn—Cu—Co—W, и карты распределения соответствующих компонентов представлены на рис. 3.

При содержании 16—22 мас.% Sn сплавы Sn—Cu—Co—W имеют постоянный фазовый состав, приведенный в табл. 4.

Структура образцов Sn—Cu—Co—W отличается более мелкими размерами кобальтовых частиц по сравнению со сплавами Sn—Cu—Co. При температуре спекания 820 °С перекристаллизация кобальта через жидкую фазу протекает значительно менее интенсивно, чем при 1100 °С, поэтому рост Co-частиц в сплавах Sn—Cu—Co—W менее заметен. На рис. 3 они имеют размеры в пределах 3—8 мкм.

При спекании связок Sn—Cu—Co—W частицы вольфрама сохраняют свои первоначальную форму и размеры. Микрорентгеноспектральным анализом не обнаружено содержания W в интерметаллидных фазах, сформировавшихся из легкоплавкой матрицы (табл. 4). По-видимому, при температуре 820 °С растворимость вольфрама в легкоплавкой матрице практически отсутствует.

В сплавах Sn—Cu—Co—W микротвердость частиц кобальта и вольфрама составляет 124—157 и 342 HV соответственно.

Таблица 4. **Результаты фазового и микрорентгеноспектрального анализов сплава Sn–Cu–Co–W, содержащего 20 мас.% олова**

Фазы	Химический состав фаз, мас.%			
	Sn	Cu	Co	W
α-Co, β-Co	–	3	97	–
$Cu_{13,7}Sn$	16	82	2	–
$Cu_{10}Sn_3$	34	63	3	–
β-W	–	–	2	98

Рис. 3. Структура сплава Sn–Cu–Co–W, содержащего 20 мас.% Sn (***а***), и карты распределения его компонентов (***б***)
1 – частицы кобальта; ***2*** и ***3*** – интерметаллидные фазы $Cu_{13,7}Sn$ и $Cu_{10}Sn_3$ соответственно; ***4*** – частицы вольфрама

Рис. 4. Влияние содержания олова на твердость металлических связок Sn–Cu–Co–W

Количественное соотношение фаз $Cu_{13,7}Sn$ и $Cu_{10}Sn_3$ зависит от содержания олова в сплаве: при его увеличении количество фазы $Cu_{10}Sn_3$, имеющей твердость 363—394 HV, возрастает, а $Cu_{13,7}Sn$ с твердостью 238—259 HV уменьшается. В результате макротвердость сплавов с повышением концентрации Sn линейно возрастает (рис. 4).

При сопоставлении рис. 2 и 4 видно, что связки Sn—Cu—Co—W значительно тверже Sn—Cu—Co. Это объясняется тем, что бóльшая часть их структуры состоит из интерметаллидных фаз и частиц вольфрама с твердостью 238—394 HV, а связки Sn—Cu—Co в основном содержат частицы кобальта с твердостью 121—148 HV.

Однако увеличение концентрации олова не во всех случаях оказывает положительное влияние на свойства металлических связок. Анализ диаграмм состояния показывает, что при содержании олова более 22 мас.% в сплавах Sn—Cu—Co—W образуются высокооловянистые интерметаллиды с температурой плавления ниже 640 °С [10, 11]. Наличие таких составляющих в связках камнеобрабатывающих алмазных инструментов недопустимо, так как их работа сопровождается значительным нагревом.

Кроме того, большое количество оловянистых интерметаллидных фаз приводит к охрупчиванию металлических связок. В частности, были исследованы свойства связки, содержащей, мас.%: 40 Sn, 30 Cu, 30 Co. Образцы, изготовленные по описанной выше методике, спекали при 820 °С. В результате был получен очень хрупкий слой связки: при измерении твердости по Роквеллу (шкала «В») он хрупко разрушался и скалывался с поверхности образцов.

Таким образом, оптимальное содержание олова в связках Sn—Cu—Co—W составляет 20—22 мас.%. В этом случае связка имеет достаточно высокую твердость (96—98 HRB) и не содержит высокооловянистых интерметаллидов, понижающих прочность и теплостойкость.

Выводы

1. Твердость исследованных сплавов Sn—Cu—Co и Sn—Cu—Co—W линейно возрастает с повышением содержания олова, что обусловлено увеличением доли твердых интерметаллидных фаз в их структуре.

2. При выборе состава металлической связки следует учитывать, что олово влияет не только на твердость связки, но также и на ее хрупкость и теплостойкость. В металлические связки Sn—Cu—Co—W следует вводить не более 22 мас.% олова, так как при большем его содержании в сплавах образуются хрупкие легкоплавкие интерметаллиды.

Литература

1. *Konstanty J.* Powder Metallurgy Diamond Tools. Oxford: Elsevier, 2005.
2. Пат. 2286242 (РФ). Связка для изготовления алмазного инструмента / *Левашов Е.А., Андреев В.А., Курбаткина В.В.* 2005.
3. *Artem'ev V.P., Sokolov E.G., Kozachenko A.D.* Study of the Interaction between Composite Solders and Diamond // Metal Science and Heat Treatment. 2013. Vol. 55. Is. 5-6. P. 313—315; *Артемьев В.П., Соколов Е.Г., Козаченко А.Д.* Исследование взаимодействия композиционных припоев с алмазом // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. No. 6. С. 28—31.
4. *Konstanty J.* Cobalt as a matrix in diamond impregnated tools for stone sawing applications // AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne. Krakow, 2003.
5. Пат. 2457935 (РФ). Способ получения абразивного инструмента из сверхтвердых материалов / *Соколов Е.Г., Козаченко А.Д.* 2010.
6. Энциклопедия неорганических материалов: Справочник. В 2 т. / Под общ. ред. И.М. Федорченко. Киев: Гл. ред. УСЭ, 1977.

7. *Nitkiewicz Z., Swierzy M.* Tin influence on diamond-metal matrix hot pressed tools for stone cutting // J. Achievements Mater. Manufactur. Eng. 2003. Vol. 12. P. 649—652.
8. Справочник по пайке / Под ред. И.Е. Петрунина. М.: Машиностроение, 2003.
9. *Шляпин С.Д.* Сверхсолидусное спекание порошковых быстрорежущих сталей. М.: ГИНФО; МГИУ, 2003.
10. Диаграммы двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2.
11. *Yu-Kai Chen, Chia-Ming Hsu, Sinn-Wen Chen, Chih-Ming Chen, Yu-Chih Huang.* Phase equilibria of Sn-Co-Cu ternary system // Metal. Mater. Trans. A. 2012. Vol. 43. No. 10. P. 3586—3595.

References

1. *Konstanty J.* Powder Metallurgy Diamond Tools. Oxford: Elsevier, 2005.
2. *Levashov E.A., Andreev V.A., Kurbatkina V.V.* Pat. 2286242 (RF). Svyazka dlya izgotovleniya almaznogo instrumenta [Bond for manufacture of diamond tools]. 2005.
3. *Artem'ev V.P., Sokolov E.G., Kozachenko A.D.* Study of the Interaction between Composite Solders and Diamond. *Metal Science and Heat Treatment*. 2013. Vol. 55. Is. 5-6. P. 313—315. (In Russ.: Issledovanie vzaimodeistviya kompozitsionnykh pripoev s almazom. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2013. No. 6. P. 28—31).
4. *Konstanty J.* Cobalt as a matrix in diamond impregnated tools for stone sawing applications // AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne. Krakow, 2003.
5. *Sokolov E.G., Kozachenko A.D.* Pat. 2457935 (RF). Sposob polucheniya abrazivnogo instrumenta iz sverkhtverdykh materialov [Method of making abrasive tool from superhard materials]. 2010.
6. Entsiklopediya neorganicheskikh materialov [Encyclopedia of inorganic materials]. Reference book in 2 vol. Ed. I.M. Fedorchenko. Kiev: Glavnaya redaktsiya USE, 1977.
7. *Nitkiewicz Z., Swierzy M.* Tin influence on diamond-metal matrix hot pressed tools for stone cutting. *J. Achievements Mater. Manufactur. Eng.* 2003. Vol. 12. P. 649—652.
8. Spravochnik po paike [Soldering handbook]. Ed. I.E. Petrunin. M.: Mashinostroenie, 2003.
9. *Shlyapin S.D.* Sverkhsolidusnoe spekanie poroshkovykh bystrorezhushchikh stalei [Above-solidus sintering of powder high-speed steels]. M.: GINFO; MGIU, 2003.
10. Diagrammy dvoinykh metallicheskikh system [Diagrams of binary metallic systems]. Reference book. Vol. 2. Ed. N.P. Lyakishev. M.: Mashinostroenie, 1997.
11. *Yu-Kai Chen, Chia-Ming Hsu, Sinn-Wen Chen, Chih-Ming Chen, Yu-Chih Huang.* Phase equilibria of Sn-Co-Cu ternary system. *Metal. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43. No. 10. P. 3586—3595.