УДК 621.762 : 620.17 : 620.18

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ Fe–Cu–Co–Sn–P РАЗЛИЧНЫМИ ФОРМАМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2013 г. **Д. А. Сидоренко, А. А. Зайцев, А. Н. Кириченко, В. В. Курбаткина, Е. А. Левашов, П. И. Севастьянов, С. И. Рупасов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ), г. Москва
ЗАО «Кермет», г. Москва

Д. А. Сидоренко – канд. техн. наук, инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН
(119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.
А. А. Зайцев – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: aazaitsev@bk.ru.
В. В. Курбаткина – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: vvkurb@mail.ru.
Е. А. Левашов – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой порошковых материалов и функциональных покрытий (ПМиФП), директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.
С. И. Рупасов – ст. науч. сотр. каф. ПМиФП. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: rupasov@misis.ru.
П. И. Севастьянов – гл. технолог ЗАО «Кермет» (115088, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4).
Тел.: (495) 675-52-91. E-mail: psevastyanov@yandex.ru.
А. Н. Кириченко – ст. науч. сотр. лаборатории спектральных исследований ТИСНУМ
(142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, 7а). Тел.: (495) 851-12-34. E-mail: akir73@mail.ru.

Рассмотрена возможность модифицирования порошкового сплава системы Fe–Cu–Co–Sn–P многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), фуллеренами, нано- и ультрадисперсными алмазами с целью создания композиционного материала с повышенными механическими свойствами, который может использоваться в качестве связки для алмазного режущего инструмента. В результате проведенных экспериментов выявлено, что наилучшим комплексом механических свойств обладает материал, содержащий 0,01 % МУНТ: его твердость увеличилась на 14 HRB, прочность при трехточечном изгибе – до 40 % (по сравнению с исходным сплавом). Выполненные стендовые испытания алмазных сверл показали повышение их ресурса до 40 % при одновременном росте производительности до 50 %.

Ключевые слова: алмазный режущий инструмент, связка, модифицирование, многослойная углеродная нанотрубка, фуллерен, ультрадисперсный алмаз, наноалмаз, резка, железобетон.

The opportunity of the powdered Fe–Cu–Co–Sn–P system alloy modification with multilayer carbon nanotubes (MCNT), fullerenes, nano- and ultra-sized diamonds for the purpose of composite material development with elevated mechanical properties, which can be used as bond for diamond cutter tools, has been considered. As a result of the spent experiments it is determined that the material containing 0,01 % MCNT possesses the best complex of mechanical properties: hardness increases by 14 HRB, three-point bending strength up to 40 % (in comparison with initial alloy). The executed bench tests of diamond drills have shown tool-life gain up to 40 % with simultaneous increase in productivity up to 50 %.

Key words: diamond cutter tool, bond, modification, multilayer carbon nanotube, fullerene, ultra-sized diamond, nano-diamond, cutoff, iron concrete.

ВВЕДЕНИЕ

Алмазный инструмент широко используется при строительстве зданий и сооружений, производстве дорожных и облицовочных плит, бурении скважин, демонтаже бетонных и железобетонных конструкций, обработке природного и искусственного камня [1, 2]. Его эксплуатационные свойства в значительной степени зависят от физико-механических характеристик связки.

В работах [3, 4] показана принципиальная возможность повышения свойств связок за счет наномодифицирования частицами оксидов, карбидов и нитридов. Ранее [5] нами рассмотрены свойства металломатричного композиционного материала на основе железа, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), который по сравнению с базовым составом характеризуется повышенными механическими показателями: твердость увеличивается на 9–11 ед. HRB, предел прочности на изгиб – на 100 МПа.

В последние годы широко обсуждаются работы по применению фуллеренов и наноалмазов в качестве модификаторов металлических матриц [6–11]. Авторами [6, 7] показано, что введение фуллеренов в материалы даже в небольших концентрациях (до 1,0 мас.%) существенно (в некоторых случаях в разы и на порядки) изменяет их физические и физико-химические свойства.

Фуллеренсодержащие материалы обладают улучшенными триботехническими характеристиками (низкий коэффициент трения, высокая износостойкость) [8].

Ультрадисперсные алмазы (УДА) широко применяются для упрочнения электрохимических покрытий в технологиях по получению композиционных электрохимических покрытий алмазного инструмента [9, 10]. В работе [11] рассмотрен эксперимент по дисперсному упрочнению никелевой матрицы алмазного композиционного электрохимического покрытия нанодисперсными алмазами с размером частиц менее 250 нм, полученными детонационным синтезом. В результате введения наноалмазов (около 4 об.%) в никелевое покрытие его микротвердость возросла в 2,5–3,0 раза. Износостойкость сверл при сверлении стекла увеличилась в 4 раза по сравнению с инструментом с неупрочненной никелевой матрицей. Помимо повышения механических свойств добавка наноалмазов в металлические и полимерные матрицы приводит к значительному улучшению трибологических показателей [12, 13].

В данной работе рассматривается возможность наномодифицирования связок различными формами углерода, а именно многослойными углеродными нанотрубками, фуллереном С60, детонационным ультрадисперсным алмазом и синтетическим наноалмазом, полученным дроблением.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Матричный материал представляет собой порошковую смесь состава, %: 74Fe–15Co–9Cu–1Sn–1P (Diabase V21 производства фирмы «Dr. Fritsch», Германия), выступающую в роли связки при изготовлении алмазного режущего инструмента для обработки гранита и бетона. В качестве модифицирующих добавок применяли различные углеродные наноматериалы: многослойные углеродные нанотрубки, фуллерен С60, ультрадисперсные алмазы, наноалмазы марки MD, технический углерод П804Т (**табл. 1**).

При изготовлении алмазосодержащих сегментов использовались порошки синтетических алмазов марки SDB 1085 производства «Element Six» (Люксембург) с размером фракций 30–40 (420–595 мкм) и 40–50 (297–420 мкм) меш.

Исходный матричный материал с углеродными наночастицами смешивали в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки Pulverisette 5 фирмы «Dr. Fritsch» в течение 30 мин.

Поскольку высокодисперсные наночастицы из-за избыточной поверхностной энергии обладают повышенной склонностью к агломерации, то перед смешиванием с порошком связки они были подвергнуты ультразвуковому диспергированию. В качестве основы суспензии использовался изопропанол особой чистоты. Дезагрегирование осуществлялось в ультразвуковом поле частотой 44 кГц в кавитационном режиме в течение 15 мин.

Безалмазные образцы из связки и алмазосодержащие сегменты изготавливали по технологии горячего прессования на установке DSP-475 («Dr. Fritsch») в атмосфере азота при t = 850 °С (время выдержки при максимальной температуре 3 мин) и давлении P = 350 кг/см^2.

Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов GR-202 фирмы AND,

Таблица 1. Свойства нанопорошков и методы их получения

Тип наночастиц	Средний размер частиц d, нм	Удельная поверхность, м^2/г	Насыпная плотность, г/см^3, не более	Содержание примесей, %	Метод получения	Производитель
УДА	4–6	260	0,36	< 3 %	Детонационный	ФГУП НПО «Алтай», Россия
MD20 MD50	20 50	223 89	0,5	0,05 0,05	Дробление синтетического алмаза	«Tomei Diamond Inc., Ltd», Япония
МУНТ	50–80 (l = 10000÷25000)	125	0,21	–	Каталитический пиролиз	ФГБОУ ВлГУ, Россия
С60	20–25	–	–	0,5	Синтез в электрической дуге постоянного тока	ЗАО «Фуллерен-центр», Россия
П804Т	0,2	15	0,3	1,0	Печной	ЗАО «ЭЗТУ», Россия

Япония. Твердость измеряли на твердомере Роквелла модели 600 MRD («Instron Wilson&Wolpert», США). Испытания на трехточечный изгиб осуществляли на универсальной испытательной машине LF-100 («Walter + Baiag», Швейцария).

Исследования микроструктуры горячепрессованных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония) с энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific Ultra Dry. Процесс графитизации алмазных зерен, контактирующих со связкой, изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на установке TRIAX 552 («Jobin Yvon», Франция) с детектором CCD Spec-10, 2KBUV (2048×512) («Princeton Instruments»). Для подавления возбуждающих лазерных линий использовали отрезающие фильтры.

Стендовые испытания алмазных кольцевых сверл (Ø 102 мм, по 9 сегментов размером 23×4×7 мм на сверло) для определения эксплуатационных характеристик инструмента проводили на сверлильной установке dm28 («Eurodima», Австрия). Режим испытания: частота вращения сверла – 300 мин$^{-1}$, ток двигателя – 8 А (поддерживался постоянным), охлаждение – водное, скорость – 10 л/мин. Обрабатываемый материал: монолитный бетон марки М400 с гранитным наполнителем и армированием 7–12 об.% (арматура № 12 и № 24).

Скорость сверления рассчитывали по формуле

$$V_{св} = L/\tau. \quad (1)$$

где L – высота просверленного отверстия, см; τ – время, затраченное на его сверление, мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в состав связки углеродных наночастиц различной природы может привести к значительному изменению уровня физико-механических свойств материалов. Поэтому в работе проведена оптимизация состава композиции по значениям остаточной пористости (*П*) горячепрессованных образцов и их физико-механическим показателям – твердости (*HRB*) и предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) (**табл. 2**).

Для определения вклада механического активирования измеряли свойства горячепрессованных образцов из связки без нанодобавок, шихта для которых смешивалась в ПЦМ в течение 30 мин (обр. V21 «0»). Из данных табл. 2 видно, что в результате такой обработки происходит повышение твердости связки на 9 HRB и прочности на 10 %. Для большинства исследуемых наномодифицированных составов (за исключением образцов с фуллереном и сажей) при концентрации нанодобавки 0,01 % отмечен положительный эффект модифицирования: происходит одновременный рост твердости и прочности материала по отношению к обр. V21 «0». Однако увеличение концентрации модификатора до 0,1 % приводит к снижению механических свойств.

Таблица 2. Физико-механические свойства связки V21, модифицированной углеродными наноматериалами

Состав	*П*, %	*HRB*	$\sigma_{изг}$, МПа
V21 исх	3	89 ± 3	890 ± 15
V21 «0»*	3	98 ± 2	990 ± 30
V21 + 0,01 % МУНТ	4	103 ± 2	1220 ± 30
V21 + 0,1 % МУНТ	7	102 ± 1	1050 ± 20
V21 + 0,01 % С60	3	100 ± 2	940 ± 10
V21 + 0,1 % С60	3	100 ± 2	790 ± 30
V21 + 0,01 % УДА	3	101 ± 1	1060 ± 40
V21 + 0,1 % УДА	4	101 ± 2	900 ± 60
V21 + 0,01 % MD20	3	99 ± 1	1170 ± 30
V21 + 0,1 % MD20	3	98 ± 1	920 ± 10
V21 + 0,01 % MD50	3	98 ± 2	1180 ± 50
V21 + 0,1 % MD50	3	98 ± 2	930 ± 70
V21 + 0,01 %С (П 804Т)	4	101 ± 2	900 ± 50
V21 + 0,1 %С (П 804Т)	4	102 ± 1	870 ± 70

*Образец с маркировкой «0» представляет собой стандартную связку, обработанную в ПЦМ в течение 30 мин.

Что же является определяющим фактором дисперсного упрочнения связки помимо концентрации и размера частиц углеродного наномодификатора? Для ответа на этот вопрос с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света проводилось исследование графитизации наноразмерного алмаза в условиях горячего прессования связки.

На **рис. 1** представлен спектр УФ–КРС образца связки состава V21 + 2 % MD50, содержащей наноалмазы марки MD50, при возбуждении лазером с длиной волны 257 нм. Присутствие линии 1332 см$^{-1}$ свидетельствует о сохранности алмазной фазы, т. е. частицы алмаза размером 50 нм не графитизируются. Такой вывод указывает на

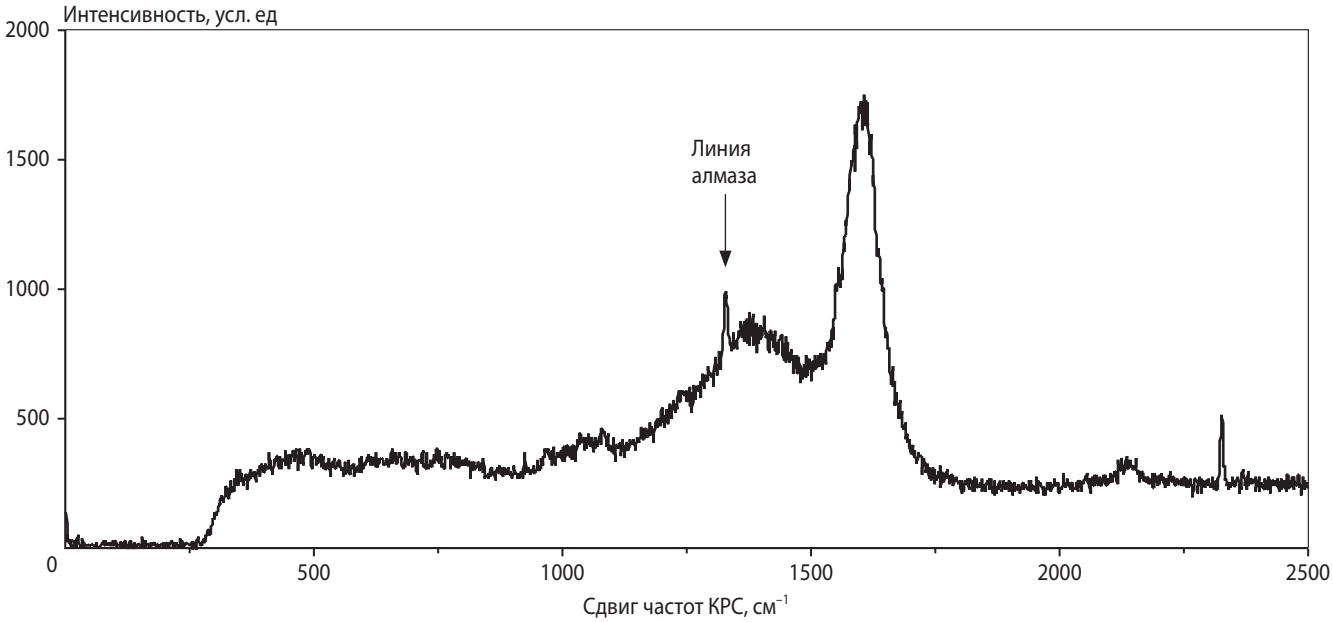

Рис. 1. Спектр УФ–КРС образца связки состава V21 +2 % MD50 при возбуждении лазером с длиной волны 257 нм

возможность получения по указанной технологической схеме горячего прессования модифицированной связки с повышенными физико-механическими свойствами за счет дисперсного упрочнения наночастицами алмаза. Причем алмазная фаза сохраняется даже в контакте с металлами группы железа, оказывающими каталитическое влияние на процесс графитизации.

На **рис. 2** представлены микроструктуры образцов связки, содержащих 0,01 % углеродной нанодобавки. Для сравнения приведена также микроструктура базовой связки, спеченной из обработанной в планетарной мельнице шихты в течение 30 мин (обр. V21 «0»).

Связка представляет собой двухфазный материал, состоящий из темных зерен на основе железа и светлых на основе меди. Они имеют вытянутую форму в направлении, перпендикулярном приложению давления при горячем прессовании. Микроструктуры базового сплава V21 «0», а также образцов, содержащих фуллерены C60 и УДА (см. рис. 2, *а–в*), очень похожи.

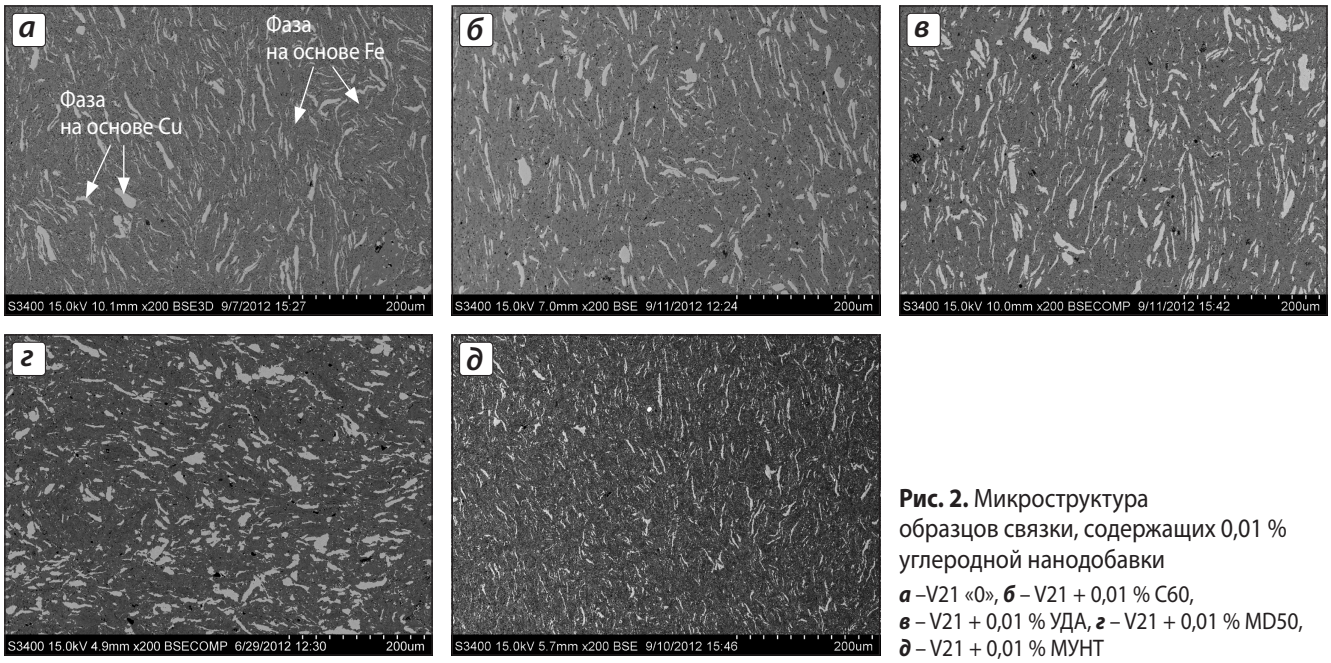

Рис. 2. Микроструктура образцов связки, содержащих 0,01 % углеродной нанодобавки

а –V21 «0», ***б*** – V21 + 0,01 % C60, ***в*** – V21 + 0,01 % УДА, ***г*** – V21 + 0,01 % MD50, ***д*** – V21 + 0,01 % МУНТ

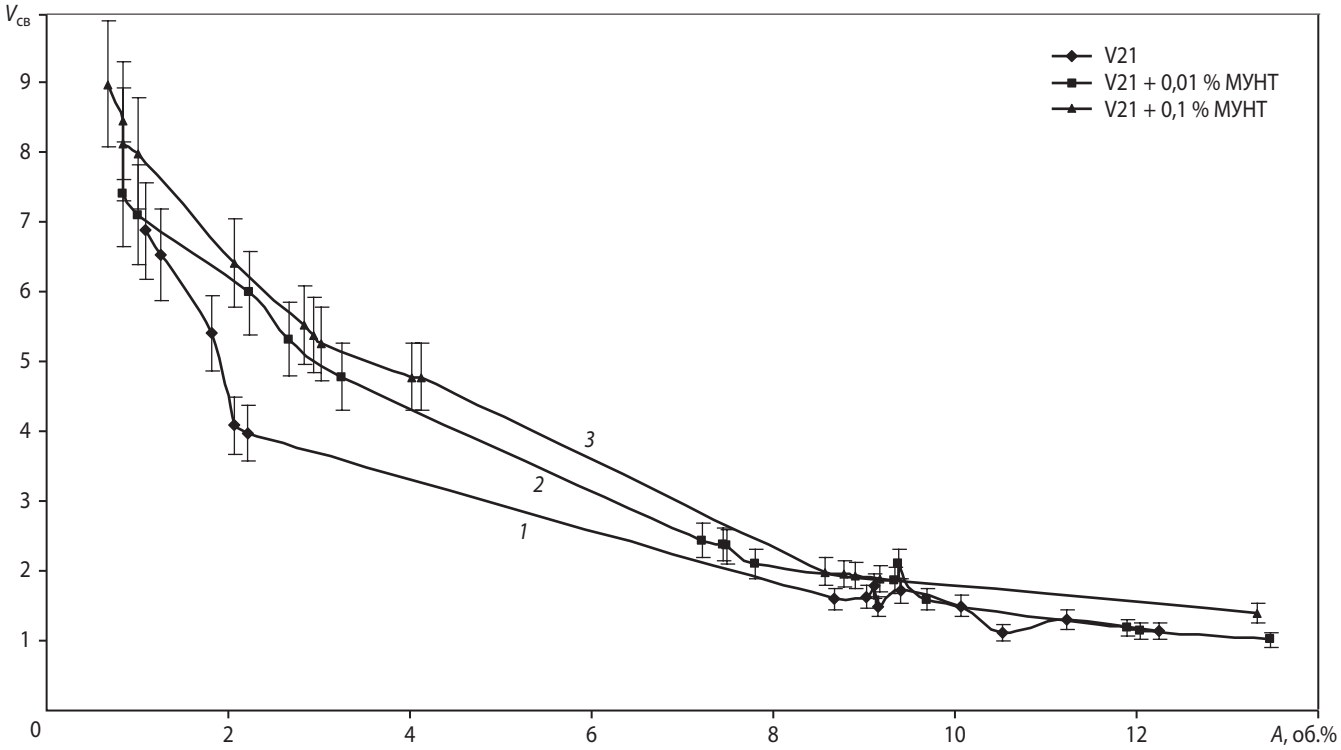

Рис. 3. Зависимости скорости сверления от степени армирования железобетона при испытаниях алмазных кольцевых сверл со связкой V21 – исходной (***1***) и модифицированной 0,01 % МУНТ (***2***) и 0,1 % МУНТ (***3***)

В сплаве с наноалмазом марки MD50 зерна на основе меди менее вытянуты (рис. 2, *г*). Образцы, содержащие МУНТ, имеют наиболее мелкозернистую структуру (см. рис. 2, *д*) по сравнению с остальными составами, что хорошо коррелирует с повышенным уровнем их свойств (см. табл. 2). Наилучшим комплексом физико-механических характеристик обладают связки, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками. Именно поэтому они и были выбраны для проведения стендовых испытаний алмазных кольцевых сверл.

Железобетонная плита имела области с низкой (A ~ 2 об. %) и высокой (~10 об. %) степенями армирования. Это позволило исследовать рабочие характеристики алмазных сегментов с модифицированной МУНТ связкой в зависимости от величины A.

На **рис. 3** представлены зависимости скорости сверления от степени армирования железобетона при испытании связки V21 – исходной и дисперсно-упрочненной многослойными углеродными нанотрубками.

Все исследованные сверла работали в режиме самозатачивания и не требовали дополнительного вскрытия алмазного слоя в ходе процесса. Скорость сверления сильно зависит от степени армирования железобетона. Введение углеродных нанотрубок с количестве 0,1 % заметно увеличивает $V_{св}$ при низком армировании. Так, например, при A = 2 об. % скорость резания относительно базовой связки увеличивается на 50 %. При высоком армировании (A = 10 об. %) значения $V_{св}$ близки.

На **рис. 4** представлены результаты ресурсных испытаний по сверлению низко- (A = 2 об. %) и высокоармированного (A = 10 об. %) бетона марки М400.

Введение в состав связки 0,01 % МУНТ позволило одновременно увеличить ресурс на 40 % и производительность резки на 50 % (см. рис. 4, *а*). Однако при повышении содержания нанотрубок до 0,1 % наблюдалось уменьшение удельного ресурса относительно состава с 0,01 % МУНТ при близких скоростях резания, что можно объяснить ухудшением физико-механических свойств связки и, как следствие, падением уровня износостойкости.

По результатам стендовых испытаний алмазных сегментных сверл со связкой V21 при сверлении высокоармированного железобетона (см. рис. 4, *б*) можно сделать вывод, что

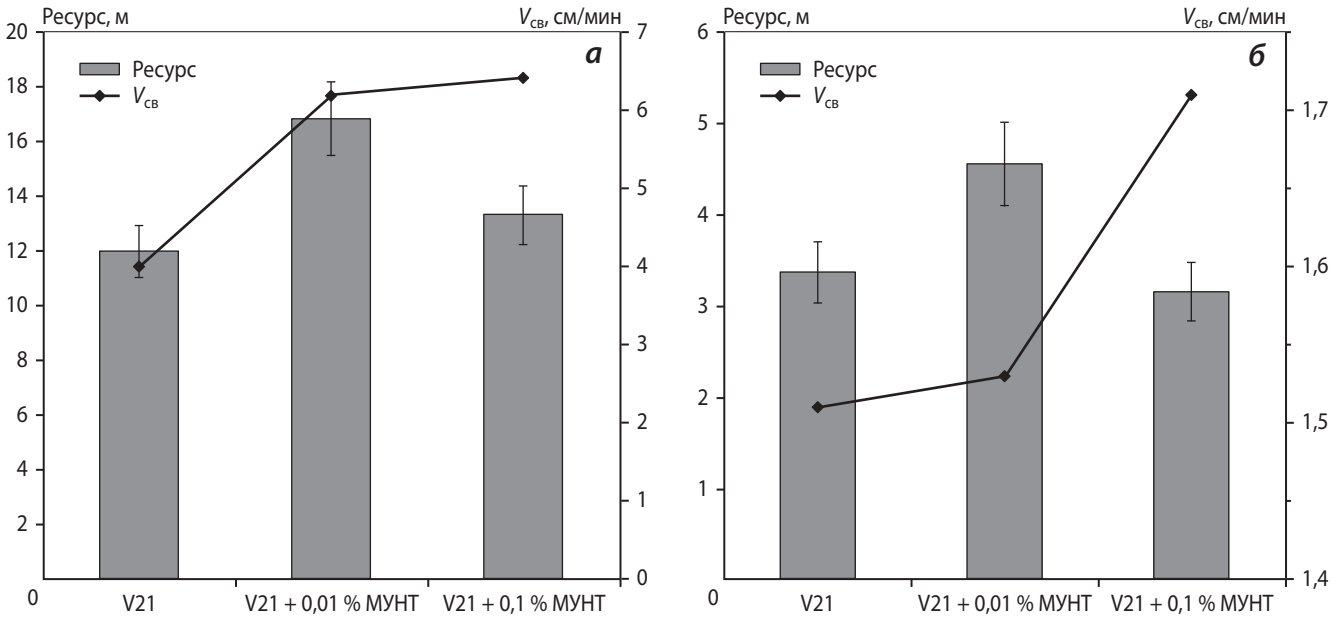

Рис. 4. Ресурс и скорость сверления бетона марки М400 с армированием 2 об. % (***а***) и 10 об. % (***б***)

наибольший ресурс имеет инструмент со связкой, упрочненной 0,01 % нанотрубок, – его прирост составил 25 % относительно базовой композиции V21.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее эффективное повышение физико-механических свойств связки на основе железа отмечено при модифицировании многослойными углеродными нанотрубками в количестве 0,01 %. По сравнению с исходной немодифицированной связкой V21 твердость материала возросла на 14 HRB, а прочность при изгибе – на 40 %.

Стендовые испытания кольцевых алмазных сверл с сегментами из сплава с модифицированной МУНТ связкой показали повышение ресурса инструмента до 40 % при одновременном росте производительности до 50 %.

Работа выполнена при поддержке госконтракта № 14.513.11.0045 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жадановский Б. В.* Технология алмазной механической обработки строительных материалов и конструкций. М.: Стройиздат, 2004.
2. *Берлин Ю. А., Сычев Ю. И., Шалаев И. Я.* Обработка строительного декоративного камня. Л.: Стройиздат. Лен. отд-ние, 1979.
3. *Зайцев А. А., Сидоренко Д. А., Левашов Е. А.* и др. // Сверхтвердые материалы. 2010. Т. 32, № 6. С. 78.
4. *Levashov E. A., Kurbatkina V. V., Zaitsev A. A.* // Materials. 2010. № 3. P. 97.
5. *Сидоренко Д. А., Зайцев А. А., Курбаткина В. В.* и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. № 1. С. 38–43.
6. *Шпилевский Э. М.* // Матер. XI Междунар. науч.-техн. конф. «Высокие технологии в промышленности России» (г. Москва, 8–10 сент.). М.: МГТУ им. Баумана, 2005. С. 122–130.
7. *Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П.* и др. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: АДЕФ-Украина, 2001.
8. *Хмыль А. А., Ланин В. Л., Шпилевский Э. М.* // Вестн. Полоцк. гос. ун-та. Сер. Фундаментальные науки. Физика. 2006. № 4. С. 74.
9. *Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н.* // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, № 4. С. 585.
10. *Долматов В. Ю.* // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 7. С. 687.
11. *Полушин Н. И., Кудинов А. В., Журавлев В. В.* и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. № 4. С. 49.
12. *Ayatollahi M. R., Alishahi E., Doagou-R S., Shadlou S.* // Composites: Part B. 2012. Vol. 43. P. 3425.
13. *Petrov I., Detkov P., Drovosekov A.* et al. // Diamond and Related Mater. 2006. Vol. 15, № 11–12. P. 2035.