

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 10948

(13) С1

(46) 2008.08.30

(51) МПК (2006)

В 24D 17/00

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АБРАЗИВНОГО ИЗДЕЛИЯ

(21) Номер заявки: а 20051122

(22) 2005.11.22

(43) 2007.08.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Ковалевский Виктор Николаевич; Витязь Петр Александрович; Фомихина Ирина Викторовна; Жук Андрей Евгеньевич; Григорьев Сергей Владимирович; Котов Алексей Павлович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) RU 2147509 С1, 2000.

ВУ а 20000996, 2002.

RU 2198780 С2, 2003.

RU 2131805 С1, 1999.

RU 2036779 С1, 1995.

RU 2064399 С1, 1996.

EP 0064043 А3, 1982.

EP 0118225 А3, 1984.

(57)

1. Способ получения абразивного изделия, включающий приготовление шихты, содержащей смесь алмазных кристаллов различного размера, формование пористой заготовки из нее, последующую термообработку заготовки и пропитку ее жидким кремнием, **отличающийся** тем, что алмазные кристаллы предварительно активируют плазмой тлеющего разряда, покрывают углеродом, а затем защитным покрытием, наносят на них слой углерода в количестве 16 % от массы алмазных кристаллов, в шихту дополнительно вводят свободный кремний в количестве 20 % от массы алмазных кристаллов, а термообработку осуществляют ступенчато при 650-800 °С и 1550 °С.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве защитного покрытия используют смесь кремния и углерода.

3. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве защитного покрытия используют смесь кремния, углерода и алюминия.

Изобретение относится к области получения сверхтвердых материалов, а более конкретно к алмазосодержащим композитам, и может найти применение при изготовлении абразивного оборудования и инструмента.

Известен способ получения абразивного материала [1], включающий формование заготовки из алмазного порошка или шихты, состоящей из алмаза и карбида кремния, последующую термообработку в среде углеродосодержащего газа для получения полуфабриката в виде композита, содержащего зерна алмаза, углерод и карбид кремния, и пропитку полученного полуфабриката жидким кремнием при давлении ниже 1000 мм рт. ст. Способ позволяет получить абразивное изделие заданных размеров и формы, имеющее высокую прочность, требующее минимальной механической обработки.

Изделие, полученное известным способом, представляет собой практически беспористый материал, состоящий из зерен алмаза, карбида кремния и кремния, равномерно распределенных в объеме изделия. Способ позволяет получать инструмент с использованием

ВУ 10948 С1 2008.08.30

алмазных зерен большого размера, обеспечивающих высокую абразивную стойкость. Износостойкость такого материала недостаточно высокая, что уменьшает ресурс инструмента.

Прототипом заявляемого способа является способ получения абразивного изделия [2], включающий стадию формования пористой заготовки из шихты, содержащей смесь алмазных кристаллов с отличающимися друг от друга размерами, последующую термообработку заготовки и пропитку ее жидким кремнием.

Композит алмаз-карбид кремния получают формованием пористой (30-60 об. %) заготовки из алмазосодержащей шихты (величина пористости определяется процессами пропитки жидким кремнием), осуществляют ее термообработку для образования полуфабриката, состоящего из алмаза и углерода, полученного за счет графитизации алмаза с уменьшением массового содержания алмаза не более чем на 50 мас. %, пропитывают полученный полуфабрикат жидким кремнием, что приводит к взаимодействию кремния и графитоподобного углерода с образованием карбида кремния.

К недостаткам способа относятся потери алмаза (до 50 мас. %) за счет графитизации и химического взаимодействия с кремнием с образованием карбида кремния. Авторами экспериментально установлено, что использование наноструктурных тонкопленочных защитных покрытий алмаза, наносимых вакуумным магнетронным распылением графитового и кремниевого катодов с последующим твердофазным реакционным спеканием при температурах 650...800 °С с образованием SiC, позволяет осуществить защиту поверхности алмаза от окисления и графитизации при высоких температурах. Однако адгезионная прочность покрытия с алмаза не достаточно высокая, а работа композита в сложных температурных условиях требует повышения теплопроводности материала.

Задачей настоящего изобретения является повышение адгезионной прочности карбидокремниевой матрицы и алмаза и теплопроводности композита, что позволит повысить ресурс работы абразивного изделия.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения абразивного изделия, включающем приготовление шихты, содержащей смесь алмазных кристаллов различного размера, формование пористой заготовки из нее, последующую термообработку заготовки и пропитку ее жидким кремнием, алмазные кристаллы предварительно активируют плазмой тлеющего разряда, покрывают углеродом, а затем защитным покрытием, наносят слой углерода в количестве 16 % от массы алмазных кристаллов, в шихту вводят свободный кремний в количестве 20 % от массы алмазных кристаллов, а термообработку осуществляют ступенчато при 650-800 °С и 1550 °С, в качестве защитного покрытия используют смесь кремния и углерода или смесь кремния, углерода и алюминия.

Качественная оценка адгезионной прочности покрытий исследовалась авторами путем раздавливания кристаллов алмаза с покрытием. Установлено, что предварительная активация поверхности алмаза плазмой тлеющего разряда и создание покрытия, в котором на поверхности алмаза осаждается вначале углерод, более близкий по свойствам к алмазу, повышает адгезионную прочность покрытия с алмазом. Наличие внедренных атомов алюминия в наноструктурную карбидокремниевую матрицу обеспечивает повышение теплопроводности материала. Заявляемый способ обеспечивает получение композиционного материала алмаз - карбид кремния с высокой адгезионной прочностью алмаза и карбида кремния и повышенной теплопроводностью материала. В процессе формирования композита алмаз - карбид кремния реакционным спеканием образование SiC идет ступенчато. При нагреве до 650-800 °С происходит образование SiC в наноструктурном покрытии в твердой фазе $Si + C = SiC$, а дальнейший нагрев до 1550 °С сопровождается образованием жидкого кремния, который пропитывает алмазный каркас с покрытием из SiC, что сопровождается процессами жидкофазного реакционного спекания: растворением углерода покрытия в жидком кремнии с образованием SiC. Из кристаллов алмаза с покрытием (Si + C) и слоем углерода и свободного кремния приготавливают шихту. Приготовление

шихты осуществляется тщательным перемешиванием шихты. В полученную смесь вводят технологическую связку, например 25 %-ный спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы. Осуществляют формование заготовки по известному способу прессованием, прокаткой, шликерным литьем или шликерной заливкой. Сформированную смесь выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение 10 часов. Затем осуществляют сушку при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. Отверждение смеси производят при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. Полученная заготовка имеет пористость менее 20 об. %. Реакционное спекание изделия в вакууме проводят в засыпке порошков нитрида кремния, кремния и алюминия с добавками бора в графитовом контейнере.

Полученные результаты позволяют заключить, что заявляемое решение обеспечивает создание абразивного изделия, в котором на кристаллы алмаза наносят покрытие из смеси атомов углерода и кремния с контактом покрытия с алмазом через слой углерода, что повышает адгезионную прочность карбидокремниевой матрицы и алмаза. Насыщение покрытия атомами алюминия повышает теплопроводность материала и увеличивает эксплуатационные свойства материала.

Примеры реализации.

Пример 1

Исследования выполняли на алмазных порошках АСМ 14/10 и АСМ 63/50 в пропорции 1/1, с объемной долей в образце 50 об. %. Порошки засыпали в барабан-смеситель, лопатки которого вращались со скоростью 25 об./мин. Для нанесения тонкопленочных покрытий применяли МРС, в которой выполнена замена постоянных магнитов на электромагнит. При отключенной электромагнитной системе установку использовали для обработки (для очистки и активации) поверхности порошка плазмой тлеющего разряда в режимах $U = 1250\text{ В}$, $I = 0,15\text{ А}$, время 300 с. Нанесение покрытий осуществляли распылением комбинированной мишени, в которой использовали три диска (мишени) толщиной по 6 мм, установленные друг на друге. Кремниевый диск диаметром 116 мм с центральным отверстием диаметром 20 мм для крепежа располагали на медной мембране охладителя. Наружный диск из графита диаметром 80 мм имел аналогичное внутреннее отверстие. Между ними располагали алюминиевый диск тех же размеров, что и графитовый. В графитовом диске изготавливали 4 выточки, равномерно распределенные по наружной окружности с профилем половины диаметра 6 мм. Распыление осуществляли в режимах $U = 650\text{ В}$, $I = 2,5\text{ А}$, давление $P = 0,5\text{ Па}$, расстояние от катода до барабана составляло 150 мм, время 1,5 ч, Аг, что позволило получить покрытие толщиной 160 нм из смеси атомов кремния и углерода с внедренными атомами алюминия. Используя плоские мишени алюминия и графита, наносили на композиционные покрытия вначале тонкий слой 10 нм алюминия в течение 900 с, а затем слой пиролитического графита на режимах: давление в пределах 0,5...0,7 Па, напряжение $U = 850\text{ В}$, током разряда $I = 1\text{ А}$, в течение 1,3 ч, что обеспечивало увеличение массы порошка с покрытием до 16 % от массы алмазного порошка. В шихту вводили алмазные порошки со слоистым нанопокрытием и кремниевый порошок, полученный дроблением в атриторе до размеров частиц 3/1 мкм, в количестве 20 % от массы порошка алмаза. Объемная доля алмазных порошков составляла 50 об. %. В шихту добавляли связующее - 25 %-ный спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы марки СФ-010А - в количестве 10 % от массы шихты. Полученную шихту тщательно перемешивали и дважды перетирали через сито с размером ячейки 1 мм. Осуществляли холодное прессование в стальной пресс-форме навески шихты массой 18,56 г для формования образцов $d = 10\text{ мм}$, $h = 10\text{ мм}$ до плотности $1,48\text{ г/см}^2$ при давлении 100 МПа. Сформованная смесь выдерживалась на воздухе при постоянной влажности и комнатной температуре в течение 10 ч с последующими сушкой при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отверждением при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч. Полученная пористость составляла 20 об. %.

Расчет суммарной массы шихты для образца: объем образца $V = 0,785\text{ см}^3$, объем твердой фазы с учетом пористости образца $V = 0,628\text{ см}^3$, объем алмаза - $0,402\text{ см}^3$ (64 об. %),

BY 10948 C1 2008.08.30

масса алмаза - 1,4 г, масса С - 0,224 г, объем С - 0,112 см³, масса Si - 0,28 г, объем Si - 0,112 см. Объем пор, заполняемых пропиткой при реакционном спекании в засыпках, составляет 0,157 см³. Соотношение суммарного объема Si к объему С составляет 0,269/0,112, что приемлемо для формирования вторичного SiC ($2V_{Si} / V_C \geq 2,37$). Термообработку (реакционное спекание) шихты, размещенной в графитовом контейнере в засыпке (Si 30 мас. %, Al 10 мас. %, В 2 мас. %, Si₃N₄ 58 мас. %), проводили ступенчато с нагревом в Ar до $t = 650-800$ °С со скоростью 15 °С/мин, выдержка 20 мин для удаления смолы и реакционного спекания в покрытии. Нагрев до $t = 1550$ °С в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$) проводили с выдержкой 25 мин. Структура полученного сверхтвердого материала представляла собой каркас из крупных кристаллов, пронизанный карбидокремниевой матрицей, в которой размещены мелкие кристаллы алмаза.

Пример 2

Все аналогично примеру 1, только изменяли соотношение между АСМ 14/10 к АСМ 63/50 до пропорции 2/3, дополнительный алюминиевый катод не использовали, в качестве засыпки применяли следующий состав: Si 20 мас. %, Al 8 мас. %, В 3 мас. %, Si₃N₄ 69 мас. %.

Порошки алмаза с покрытием (Si + С) подвергали раздавливанию на прессе с оценкой адгезионной прочности покрытия с частицами алмаза. Установлено, что разрушение частиц не приводит к нарушению связи между покрытием и кристаллами алмаза.

Полученные изделия (образцы) и изделия, изготовленные по способу [2], прошли испытания в режиме правки абразивных кругов типа ПП600×65×305 14А25ПСМ26К5. Режим правки: $V_{кр} = 35$ м/с, $S_{пр} = 0,8$ м/мин, $S_{п} = 0,02$ мм/ход, где $V_{кр}$ - скорость вращения абразивного круга, $S_{пр}$ - скорость продольной подачи образца, $S_{п}$ - скорость поперечной подачи образца. Правка осуществлялась при охлаждении 3 % содовой эмульсией. В процессе испытаний определяли относительный расход алмазов. Результаты экспериментов показали, что по примеру 1 расход алмаза составлял 0,48 %, по примеру 2 расход алмаза составлял 0,41 %, по способу [2] расход алмаза составлял 0,53 %.

Как видно из результатов экспериментальных исследований, полученные материалы обладают хорошей абразивной способностью, превышающей аналоговый объект, уменьшены потери алмаза при графитации. Уменьшение расхода алмаза по примеру 2 связано с большим объемом более крупных кристаллов алмаза, отвечающих за абразивные свойства, в то время как более мелкие кристаллы повышают сопротивление износу.

Заявляемое абразивное изделие может найти широкое применение в наиболее жестких условиях работы, таких как бурение твердых пород калийных солей, правка алмазных и абразивных кругов.

Источники информации:

1. Патент РФ 2064399, МПК В 24 D 18/00 // Бюл. № 21. - 1996.
2. Патент РФ 2147509, МПК В 24 D 17/00 // Бюл. № 11. - 2000.