

УДК 620.22 – 419:621.921.34

КОМПОЗИЦІЙНІ АЛМАЗОВМІСНІ МАТЕРІАЛИ АЛМАЗ–Fe–Cu–Ni–Sn З ПРОГНОЗОВАНО СТАБІЛЬНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

В. А. МЕЧНИК

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ

За допомогою розробленої математичної моделі та комплексу методів фізичного матеріалознавства встановлено параметри гарячого допресовування алмазовмісних композицій, які дають змогу набувати кращих фізико-механічних властивостей порівняно з композитами, виготовленими за промисловими технологіями. Доведено, що механізм поліпшення структури перехідної зони алмаз–матриця та властивостей композитів алмаз–51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn полягає у дифузії атомів вуглецю, утворених за графітизації алмазів на етапі вільного спікання композицій, в кристалічну решітку α -Fe під час їх гарячого допресовування за тиску ≥ 200 МПа впродовж ≥ 3 min.

Ключові слова: алмаз, залізо, мідь, олово, перехідна зона, фаза, композит, зневуглючування, енергія активації, тиск, температура, напруження, структура.

З огляду на розвиток каменеобробної, добувної та будівельної галузей вітчизняної промисловості перед матеріалознавцями постало завдання – розробити нові композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) із необхідним комплексом фізико-механічних властивостей і прогресивні технології їх отримання. У промислових умовах КАМ виготовляють гарячим ізостатичним пресуванням, вільним спіканням, вільним спіканням з подальшим гарячим допресовуванням та гарячим пресуванням [1]. Особливе місце серед зазначених матеріалів посідають КАМ на металевих зв'язках, що містять залізо, мідь, нікель і олово. Під час спікання таких гетерофазних систем відбувається низка складних процесів: пластична і в'язка плинність, дифузія і взаємодифузія елементів, хімічні реакції, зародкоутворення нових фаз, зміна механізмів масопереносу, пасивне переміщення алмазів і їх взаємодія з компонентами зв'язки, які безпосередньо утворюють різні структури та поліпшують властивості КАМ. Порівняно з відомими аналогами ці матеріали мають певні переваги, зокрема, присутність рідкої фази в системі Cu–Sn–Ni за відносно низької температури спікання, що сприяє збереженню міцності алмазів; здатність складників зв'язки до холодного пресування і відносно високі її теплопровідність та в'язкість, що уможливило одержання КАМ різних форм з високою щільністю компонентів та вплив технологічних процесів на їх фізико-механічні властивості; високі різальні властивості, що дає змогу використовувати їх для оброблення гірських порід. Водночас зазначені КАМ мають певні недоліки: їх зносотривкість нижча від зносотривкості КАМ на кобальтовій основі; недостатня твердість металеві зв'язки та низькі границі міцності на стискання; перехідна зона алмаз–матриця схильна до утворення графітових включень, що спричиняє її руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування та передчасного випадання з матриці алмазів [2, 3].

Щоб у розглянутих КАМ відтворилися такі унікальні властивості алмаза, як теплопровідність, твердість, міцність, зносотривкість, у зв'язці композита мають бути рівномірний розподіл компонентів і продуктів їх взаємодії, однорідний напружений стан та особливий стан перехідної зони за наноструктури на межі по-

Контактна особа: В. А. МЕЧНИК, e-mail: vlad.me4nik@ukr.net

ділу алмаз–матриця та хімічних зв'язків [4, 5]. Графітизація алмазів під час формування композитів та відсутність адгезії зв'язка–алмаз – загальна проблема цих КАМ. У свою чергу, це спричиняє виділення в перехідній зоні вуглецю у вигляді графітових включень, а можливості цьому перешкодити доволі обмежені, що призводить до погіршення фізико-механічних властивостей КАМ [6, 7]. Разом з тим графітизацію алмазів можна використати як для поліпшення структури перехідної зони, так і для одержання КАМ з новими властивостями. Зазначену проблему можна розв'язати через надання досліджуваній системі умов, що забезпечать взаємодію (їй перешкоджає поява на межі поділу алмаз–матриця рідкої фази (Cu–Sn–Ni)) вуглецю, утвореного під час графітизації алмазів, з α -Fe. Ця взаємодія супроводжується утворенням прошарків з Fe_3C нанорозмірної товщини та поліпшенням властивостей КАМ [8]. Можливість реалізації такого способу обговорювали у працях [6, 7, 9]. Проте не розроблено методики контролю цих фаз під час виготовлення КАМ, а також не визначено закономірності та механізми впливу технологічних режимів гарячого допресовування на утворення фази Fe_3C на межі поділу алмаз–матриця та на властивості КАМ. У зв'язку з цим актуальним завданням є розроблення методів контролю утворення Fe_3C у перехідній зоні під час створення КАМ.

Дослідження дифузії вуглецю в залізо покликані стати джерелом нових даних для теорії і технології одержання КАМ з корисними властивостями, що уможливить визначення природи алмазоутримання і механізмів поліпшення структури та властивостей КАМ. Проте це означає множинність натурних експериментів, що вкрай важко через взаємовплив елементів та мізерну концентрацію вуглецю, а суто теоретичний аналіз надто складний. Більшість відомих наукових праць у цій галузі присвячені вивченню окремих аспектів структуроутворення та визначенню чинників підвищення зносотривкості КАМ. Проте в жодній з них не наводяться узагальнювальні результати дослідження з поетапним формуванням оптимальної структури КАМ та їх властивостей, а також дані про закономірності зв'язку між параметрами дифузійних процесів, структурою, зносотривкістю та різальними властивостями КАМ. Через відсутність певного комплексу закономірностей неможливо цілеспрямовано впливати на структуроутворення під час формування алмазовмісних композицій та отримати КАМ із наперед заданими властивостями.

З огляду на вищенаведене мета роботи – створити комплексний підхід для прогнозування фізичної поведінки гетерофазної системи алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn під час гарячого допресовування, що уможливить управління процесами дифузійного формування бажаних наноструктурних утворень у перехідній зоні алмаз–матриця та одержання КАМ з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей.

Об'єкти і методи дослідження. Вивчали попередньо відшліфовані зразки КАМ діаметром 10 mm, завтовшки 8 mm та тонкі фольги від них товщиною від 20 до 80 nm. Як вихідні речовини для виготовлення зразків КАМ використовували порошки алмаза АС160Т зернистістю 400/315 (ТУ 2-37-344-85), заліза ПЖ1М2 (ГОСТ 9849-74), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), нікелю ПНЭ (ГОСТ 9722-79), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73). Порошки заліза, міді, нікелю і олова обробляли механічно в барабанному млині, використовуючи розмельні кулі з високощільної алюмооксидної кераміки в режимі сухого млива. Швидкість обертання млина 200 rot/min, що забезпечувало ударно-зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і порошоків 5:1, тривалість оброблення 10 h. Розміри вихідних порошоків не перевищували 5 μ m. Порошкові суміші змішували у спиртовому середовищі за схемою: 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn (mass.%). Алмазовмісні суміші одержали так. В порошоків суміші додавали алмазний порошок, який був змочений гліцерином, з розрахунку 1,54 карата на 1 cm^3 шихти (що відповідає відносній кон-

центрації $K = 35\%$) та перемішували без використання розмельних куль. Щоб одержати зразки, наважки алмазовмісних сумішей закладали в потрібній кількості в спеціальні форми, які виготовлені з жаротривкого сплаву ХУ77ТЮР (ГОСТ 5632-72), і за кімнатної температури та тиску 100 МПа отримали брикети діаметром 10 mm. Ці брикети в цих же формах піддавали спіканню в печі SNOX 72/100 за температури 800°C впродовж 1 h (вільне спікання) та гарячому допресуванню на пресі ПГР400 10Т за різних тисків. Щоб запобігти різкому зменшенню температури під час гарячого пресування, контактуючі поверхні преса і форми ізолювали азбестовими матеріалами. Температуру системи під час гарячого допресування зменшували з 800 до 770°C (швидкість охолодження $\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$). Зміни тиску і тривалості перебування системи під тиском служили критеріями зміни усадки, кінетичних констант, структури і властивостей КАМ. Зразки під час гарячого допресування пресували за тисків 100; 160 і 200 МПа з одночасним фіксуванням лінійної усадки l за допомогою електронного індикатора DIGICO 10 (TESA) з цифровим відліком при кроці дискретності 0,001 mm. Під час вимірювання усадки для кожного значення тиску виконували не менше чотирьох випроб. За результатами випробувань визначали математичні характеристики: математичне сподівання лінійної усадки, середнє квадратичне відхилення, варіаційний коефіцієнт, середню похибку варіаційного коефіцієнта, середню похибку середнього арифметичного відхилення. Обробляли ті середньоарифметичні значення лінійної усадки, для яких середня похибка середньоарифметичного відхилення не перевищувала 5%. За експериментальними даними лінійної усадки розраховували швидкість відносної усадки $d\alpha/dt$.

Мікроструктуру перехідної зони алмаз–матриця зразків КАМ та відповідні дифракційні картини вивчали на трансмісійному мікроскопі SELMI TEM з потенціалом прискорення 125 kV зі збільшенням від 50000 до 300000 разів (роздільна здатність 0,18 nm). Тонкі фольги для дослідження отримали методом електролітичного полірування в електроліті 20% HClO_4 + 30% HNO_3 + H_2O . Зйомку дифрактограм здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН 4.13С у випромінюванні мідного анода. Рентгенофазовий аналіз проводили за стандартною методикою, використовуючи програмний пакет X-powder [10]. Дифракційний спектр зразків у вигляді набору уточнених значень міжплощинної віддалі d_i кристалічної ґратки фази та відносної інтенсивності рефлексів цієї фази I_i ідентифікували, зіставляючи з еталонним, за допомогою картотеки ICPSD–ASTM [11]. Морфологію поверхні перехідної зони та її хімічний склад визначали на растровому електронному мікроскопі SELMI SEM-106М з потенціалом прискорення 20 kV та діаметром електронного зонда 0,7 mm. Кількісні розрахунки хімічного складу проведено з використанням методики ZAF корекції та програмного пакета magelanes 3.1. Похибки визначення складу (mass.%): для важких елементів $\sim 0,01\%$ і легких $\sim 1\%$. Мікротвердість зразків встановлювали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3, використовуючи інденатор Віккерса за навантаження 4,91 N. Відбитки наносили у фазах, що не містять зерен алмаза. Розміри відбитків вимірювали за збільшення у 25 разів. Твердість розраховували за формулою $HB = 0,4636P/x^2$, де P – навантаження; x – діагональ відбитка. Міцність на згин σ_B та стиск σ_C досліджували за стандартною методикою (похибка $\leq 5\%$).

Енергію активації можливого процесу E_a в досліджуваній системі під час її гарячого допресування визначали за допомогою узагальненого кінетичного рівняння, одержаного з урахуванням фізичних положень [9, 12]:

$$\ln\left(\frac{1}{K_0} \frac{d\alpha}{dt}\right) = m\ln\alpha + n\ln(1-\alpha) - \frac{E_a}{RT},$$

де K_0 – частотний фактор за порядком величини рівний частоті Дебая (10^{14} s^{-1});

$d\alpha/dt$ – швидкість відносної усадки; m і n – кінетичні параметри процесу, які характеризують відповідно дифузійні і хімічні процеси; $\alpha = l(t)/l_0$ – відносна усадка; $l(t)$ і l_0 – лінійні розміри композиції в поточний і початковий моменти часу t ; T – поточна температура; R – газова стала.

Розраховані значення енергії активації можливих процесів в алмазовмісних композиціях в поточні моменти часу гарячого допресовування порівнювали з відповідними значеннями для металевих зв'язок та відомими експериментальними даними, що дало можливість з'ясувати природу алмазоутримання та механізми, які спричиняють поліпшення властивостей КАМ. Щоб перевірити та уточнити одержану інформацію методами фізичного матеріалознавства, досліджували структуру перехідної зони зразків КАМ.

Аналіз результатів. Аналіз отриманої залежності (рис. 1а, крива 1) за теорією Кінжері [13] дає можливість зробити висновок, що механізм ущільнення металеві зв'язки складу 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn (зразок I) під час її гарячого допресовування за температури 800°C і тиску 100 МПа двостадійний. На першій стадії (стадія інтенсивної усадки) евтектична рідина в системі Cu–Sn–Ni під дією капілярних сил легко змочує тверді частинки заліза, що спричиняє перегрупування вихідних речовин і, як наслідок, інтенсивну усадку. На другій стадії в моменти часу 30...70 s (рис. 1а) евтектична рідина частково розчиняє тверду фазу (частинки заліза). Тому тут усадка відбувається із затухаючою швидкістю (рис. 1б). Отримані результати дають можливість стверджувати, що в моменти часу 30...70 s гарячого допресовування композиції діє механізм розширення-осадження [13].

З підвищенням тиску від 100 до 160 МПа усадка під час гарячого допресовування композиції зростає (рис. 1а, криві 1–3). З подальшим збільшенням тиску спостерігали збіг кривих усадки (3 і 4). Це означає, що в системі відбулося повне ущільнення компонентів, тому подальше підвищення тиску вже мало впливало на усадку. Положення основного максимуму швидкості усадки на початковому етапі процесу чітко вказує на перегрупування твердих частинок заліза у рідкій фазі внаслідок впливу тиску. Водночас слабкі піки в інтервалі часу 40...70 s (рис. 1б) вказують на можливу взаємодію елементів. Зауважимо, що ця взаємодія може мати як фізичну, так і суто хімічну природу та по-різному впливати на структуру і властивості сплаву (зв'язки). Зі збільшенням тривалості процесу швидкість усадки досягає мінімальних значень, що вказує на повне ущільнення компонентів системи.

Експериментальні результати залежності лінійної усадки і її швидкості від тривалості гарячого допресовування алмазовмісної композиції з металеві зв'язки 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn, наведено на рис. 1с, d. Видно (рис. 1с) багатоступеневе зростання усадки під час гарячого допресовування цієї композиції (зразок V) за тиску 100 МПа, що вказує на складний характер механізму масопереносу порівняно з двостадійним механізмом масопереносу для чистої зв'язки (рис. 1а). Графіки залежності швидкості усадки від тривалості гарячого допресовування на заключних етапах процесу мають суто стрибкоподібний вигляд (рис. 1d), при цьому спостерігають велику кількість як великих, так і малих піків. Порівняння одержаних результатів чітко показує, що введення алмазів до складу металеві зв'язки змінює механізм масопереносу та дещо збільшує усадку, а отже, додатково ущільнює її складники. Це означає, що алмази під час гарячого допресовування композиції взаємодіють з компонентами матриці, що впливає на структуру та властивості КАМ. Лише за досить тривалого (не менше 180 s) часу швидкість усадки набуває мінімальних значень, що вказує на повне ущільнення складників цієї системи та її стабільний стан в цьому інтервалі процесу.

Усадка зразків VI і VII (рис. 1с, криві 6 і 7) зростає порівняно з усадкою зразка V, отриманого за меншого тиску. Це показує, що підвищення тиску від 100 до 200 МПа призводить до зменшення залишкової пористості і, як наслідок,

до поліпшення структури та властивостей КАМ. Що стосується швидкості усадки під час гарячого допресовування цих композицій за більшого тиску, то вона зменшується (рис. 1d, криві 6 і 7), а також тут система швидше переходить до стану з мінімальною рухливістю твердих компонентів, внаслідок чого відбувається зсув максимумів швидкості усадки в інтервали меншого часу. Отже, залежності швидкості усадки в розглянутій системі відрізняються, що є результатом взаємодії елементів, яка по-різному впливає на структуру і властивості КАМ. У зв'язку з цим проаналізуємо поведінку цієї системи за допомогою кінетичного аналізу і спробуємо з'ясувати, що корисного для КАМ і технології їх отримання може дати здобута інформація.

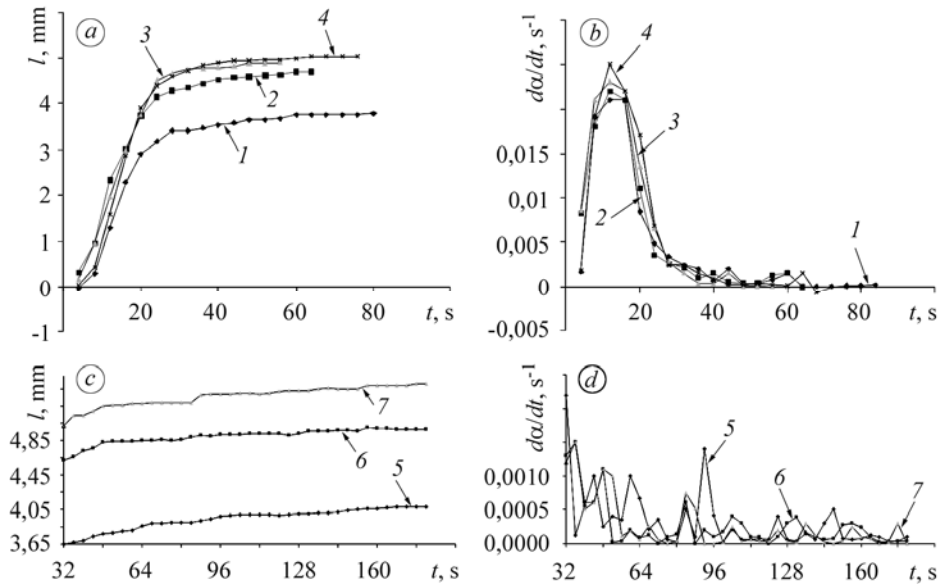


Рис. 1. Графічні залежності лінійної усадки l (a, c) і швидкості відносної усадки (b, d) від тривалості гарячого допресовування металеві зв'язки (сплав) 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn (a, b) та алмазовмісної композиції алмаз–51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn (c, d), які спікали у водні за температури 800°C впродовж 1 h за різних тисків: $p = 100$ MPa (1, 5); $p = 130$ MPa (2); $p = 160$ MPa (3, 6); $p = 200$ MPa (4, 7). 1 – зразок I; 2 – II; 3 – III; 4 – IV; 5 – V; 6 – VI; 7 – VII.

Fig. 1. Dependences of the linear shrinkage l (a, c) and speed of relative shrinkage (b, d), on duration of hot extra pressing of 4-component ligaments 51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn (a, b) and composition diamond–51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn (c, d), which was sintered in the oven SNOI 72/100 at a temperature of 800°C for 1 h under different pressures: $p = 100$ MPa (1, 5); $p = 130$ MPa (2); $p = 160$ MPa (3, 6); $p = 200$ MPa (4, 7). 1 – specimen I; 2 – II; 3 – III; 4 – IV; 5 – V; 6 – VI; 7 – VII.

Розраховані енергії активації дифузії можливих процесів (E_a) та кінетичні параметри (m і n) в системі складу алмаз–51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn (зразки V–VII) на різних етапах гарячого допресовування залежно від прикладеного тиску наведено в табл. 1. Як бачимо, лише за певного тиску та тривалості гарячого допресовування кінетичні константи в досліджуваній системі відрізняються суттєво. Так, під час гарячого допресовування алмазовмісної композиції за тиску 160 MPa (зразки V і VI) кінетичні константи в інтервалі часу 120...180 s практично не відрізняються від аналогічних констант для металеві зв'язки (51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn) (зразок III). Розрахована енергія активації $E_a = 256$ kJ/mol добре узгоджується з експериментально визначеними енергіями активації дифузії міді по нікелю $E_a = 236,4$ kJ/mol [14], дифузії міді в α -Fe $E_a = 240$ kJ/mol [15], гете-

родифузії нікелю в α -Fe $E_a = 246$ kJ/mol [16] і взаємної дифузії в сплаві Ni-Sn $E_a = 242$ kJ/mol [17], а також з енергією активації дифузії заліза в α -Fe $E_a = 233$ kJ/mol [15] та граничної дифузії міді по залізу $E_a = 238$ kJ/mol [15]. Отримані результати для E_a під час гарячого допресовування зразка VII в інтервалі часу 0...120 s свідчать про те, що підвищення тиску від 160 до 200 МПа практично не впливає на перебіг цих процесів. Проте зі збільшенням тривалості гарячого допресовування в системі на заключному етапі процесу (≈ 180 s) спостерігають різке зменшення E_a з 250 до 97 kJ/mol з одночасним зростанням кінетичних констант m і n (табл. 1, зразок VIII). Це означає, що в системі у цьому інтервалі гарячого допресовування відбуваються нові процеси з одночасним поліпшенням структури і властивостей КАМ. Тут розрахована енергія активації $E_a = 97$ kJ/mol добре узгоджується з експериментально визначеною енергією активації гетеродифузії вуглецю в α -Fe $E_a = 88$ kJ/mol [18, 19]. Отже, отримані результати дають можливість стверджувати, що в досліджуваній алмазовмісній системі за тиску 200 МПа в моменти часу не менше 180 s відбувається гетеродифузія атомів вуглецю, що утворилися в результаті графітизації алмазів на етапі спікання композиції в прес-формах у печі за температури 800°C (вільне спікання), в кристалічну решітку α -Fe, яка супроводжується утворенням нової фази Fe₃C. Тому тут слід очікувати вдосконалення структури перехідної зони алмаз–матриця з одночасним поліпшенням фізико-механічних властивостей КАМ, включаючи і зносотривкість. Результати структурного аналізу підтверджують ці теоретичні висновки. Видно (рис. 2a і b), що перехідна зона алмаз–матриця зразків V і VI однакового складу, одержаних за тиску 160 МПа незалежно від тривалості процесу, складається з фаз γ -Cu і Ni₃Sn з графітовими включеннями. З підвищенням тиску гарячого допресовування від 160 до 200 МПа структура перехідної зони зразка VII, отриманого впродовж 120 s, складається з фаз α -Fe і γ -Cu (рис. 2c). Тут, як і в попередніх зразках, спостерігають ділянки матриці, які зруйновані за механізмом інтенсивного розтріскування, що спричиняє передчасне випадання частинок алмаза з матриці композитів. Однією з головних причин, які зумовлюють відмінності у структурі перехідної зони КАМ, одержаних за оптимізованими технологічними режимами (зразок VIII), від КАМ, виготовлених за промисловими технологіями, є присутність у перших прошарків Fe₃C товщиною 5...40 nm (рис. 2e і f). Крім цього, в перехідній зоні зразка VIII відсутні графітові утворення, мікротріщини і пори. Механізм цих процесів обумовлений тим, що за дозволених тиску та тривалості гарячого допресовування атоми вуглецю, які утворилися під час графітизації алмазів на етапі вільного спікання композиції, легко дифундують в кристалічну решітку α -Fe, що і було встановлено шляхом розрахунку кінетичних констант у досліджуваній алмазовмісній системі (табл. 1).

Таблиця 1. Кінетичні константи в алмазовмісних композиціях (зразки V–VIII) під час їх гарячого допресовування на заключних етапах процесу

| Зразок | Умови | | Кінетичні константи | | | Експериментальні дані E_a , kJ/mol |
|--------|-----------|---------|---------------------|------|------|--------------------------------------|
| | p , МПа | t , s | E_a , kJ/mol | m | n | |
| III | 160 | 90 | $254 \pm 6,2\%$ | 0,24 | 0,21 | 236,4; 240; 246; 242; 233; 238 |
| V | 160 | 120 | $256 \pm 7,0\%$ | 0,26 | 0,22 | 236,4; 240; 246; 242; 233; 238 |
| VI | | 180 | $251 \pm 4,9\%$ | 0,25 | 0,23 | |
| VII | 200 | 120 | $250 \pm 4,5\%$ | 0,25 | 0,23 | 88 |
| VIII | | 180 | $97 \pm 10,2\%$ | 0,29 | 0,28 | |

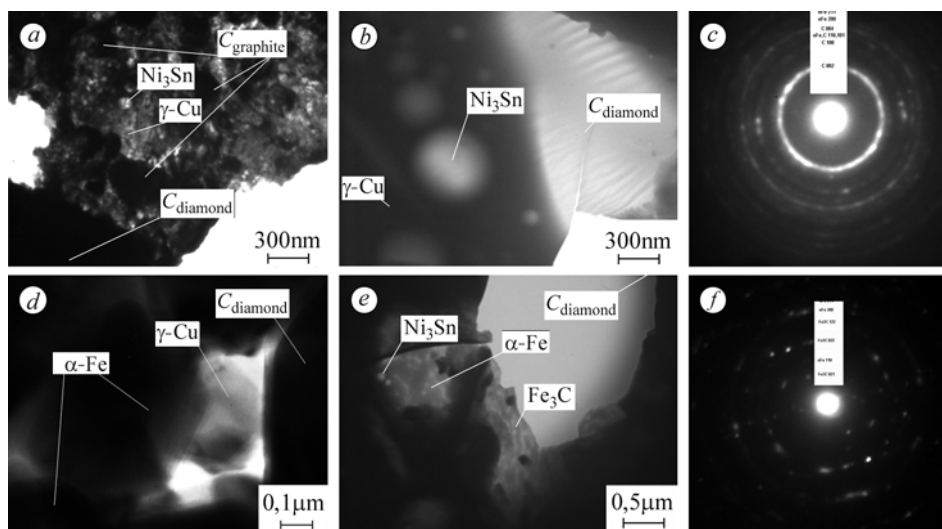


Рис. 2. Вплив умов p - t гарячого допресовування на структуру перехідної зони зразків КАМ V (a); VI (b); VII (d); VIII (e) і мікроелектронограми її фрагментів для зразків VII (c) і VIII (f), одержаних з шихти алмаз–51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn, які підлягали вільному спіканню за температури 800°C впродовж 1 h: $a - p = 160$ МПа, $t = 2$ min (зразок V); $b - p = 160$ МПа, $t = 3$ min (VI); $d - p = 200$ МПа, $t = 2$ min (VII); $e - p = 200$ МПа, $t = 3$ min (VIII).

Fig. 2. The impact of the p - t conditions of hot extra pressing on the sample transitional zone of the composition diamond specimens (CDS V) (a); VI (b); VII (d); VIII (e) and micro electron diffraction of its fragments for specimens VII (c) and VIII (f), obtained from a diamond blend–51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn, which were subjected to free sintering at a temperature of 800°C for 1 h: $a - p = 160$ МПа, $t = 2$ min (specimen V); $b - p = 160$ МПа, $t = 3$ min (VI); $d - p = 200$ МПа, $t = 2$ min (VII); $e - p = 200$ МПа, $t = 3$ min (VIII).

Результати визначення мікротвердості, міцності на згин та стиск зразків КАМ V–VIII наведено в табл. 2. Вона наочно демонструє, що оптимізація технологічних режимів гарячого допресовування композиції алмаз–51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn поліпшує показники механічних властивостей КАМ. Так, збільшення тиску гарячого допресовування з 160 до 200 МПа та тривалості процесу з 2 до 3 min підвищило мікротвердість ділянок зв'язки, які складаються з фази γ -Cu (світлі фази), з 1,90...1,93 GPa до 2,44...2,50 GPa. При цьому спостерігали підвищення мікротвердості для ділянок зв'язки, які складаються з фаз Ni_3Sn (змішані фази) і α -Fe (темні) та суттєве збільшення міцності на стиск σ_C з ~620 до ~716 МПа і згин σ_B – з 610 до 651 МПа.

Підвищення показників механічних характеристик у зразках VII і VIII порівняно зі зразками V і VI свідчить про те, що взаємодія елементів під час одержання КАМ відбувається по-різному, і передусім, вона залежить від технологічних режимів спікання та її вплив на структуроутворення та фізико-механічні властивості різний. Промислові випробування досліджуваних КАМ здійснювали під час розпилювання гранітних плит Капустянського родовища на стаціонарному верстаті Breton FR 800 на фірмі ООО “Інстех” (Київ). Порівняльні результати показали, що зносотривкість алмазних відрізних сегментних кругів (АВСК) з розроблених КАМ (зразок VIII) в 2 рази перевищує зносотривкість АВСК з КАМ, виготовлених за промисловою технологією. Це пов'язано з тим, що під час одержання таких КАМ, вуглець, який утворився в результаті графітизації алмазів на етапі вільного спікання композиції, активно дифундує в кристалічну решітку α -Fe з утворенням в перехідній зоні алмаз–матриця наноструктури з Fe_3C (рис. 2e), що і

призводить до знеуглецювання в перехідній зоні та поліпшення показників алмазоутримання і зносотривкості. Також на основі створених КАМ (зразки типу VIII) виготовили дослідні зразки алмазних коронок діаметром 76 mm і випробували під час буріння свердловин у гранітах VIII–X категорій за буримістю в Київській геологорозвідувальній експедиції. Результати цих випробувань показали, що за зносотривкістю дослідна коронка має такі самі показники, як і серійна коронка BC01, породоруйнівні елементи (КАМ) якої виготовлено на основі дорогої твердосплавної шихти, а за швидкістю буріння навіть дещо її перевищує. Отже, результати промислових випробувань свідчать про перспективність розроблених КАМ та конкурентоспроможність інструментів на їх основі.

Таблиця 2. Механічні властивості зразків КАМ, отриманих гарячим пресуванням

| Зразок | P , МПа | t , min | Мікротвердість HV , GPa | | | σ_C | σ_B |
|--------|-----------|-----------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|------------|------------|
| | | | Світлі фази (γ -Cu) | Змішані фази (Ni_3Sn) | Темні фази (α -Fe) | | |
| | | | МПа | | | | |
| V | 160 | 2 | 1,90 | 2,00 | 2,20 | 620 | 610 |
| VI | 160 | 3 | 1,93 | 2,16 | 2,36 | 690 | 630 |
| VII | 200 | 2 | 2,44 | 2,76 | 2,92 | 700 | 640 |
| VIII | 200 | 3 | 2,50 | 2,82 | 3,46 | 716 | 651 |

Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено очевидний зв'язок енергії активації дифузійних процесів, що відбуваються під час формування композитів, зі структурою та властивостями КАМ. Отримані кінетичні константи відображають ключові моменти взаємодії елементів та відповідні структурні зміни, що надзвичайно важливо для теорії і технології одержання КАМ зі задалегідь заданими властивостями.

ВИСНОВКИ

На основі системних досліджень впливу компонентів системи алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn під час її гарячого допресовування на кінетику усадки встановлені особливості багатостадійного механізму ущільнення з різною енергією активації з урахуванням структурного стану перехідної зони на кожній стадії. Встановлено, що структуроване фазоутворення в алмазовмісних композиціях відбувається за іншої послідовності, ніж передбачається відомими на цей час фазовими діаграмами для складників зв'язки, і за інших інтервалів тиску та тривалості гарячого допресовування. Доведено, що ключовим для отримання промислово перспективних КАМ є контрольованість дифузії вуглецю, утвореного під час графітизації алмазів, у кристалічну решітку α -Fe. При цьому енергія активації цього процесу знижується з 250 до 97 kJ/mol. Доведено, що для цього необхідною умовою є вдало вибраний технологічний режим гарячого допресовування композиції.

РЕЗЮМЕ. С помощью разработанной математической модели и комплекса методов физического материаловедения установлены параметры горячей допрессовки алмазосодержащих систем, которые позволяют получать лучшие показатели физико-механических свойств композиций в сравнении с изготовленными по промышленным технологиям. Обосновано, что механизм улучшения структуры переходной зоны алмаз–матрица и свойств композиций алмаз–51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn заключается в диффузии атомов углерода, образованных при графитизации алмазов на этапе свободного спекания композиций, в кристаллическую решетку α -Fe во время их горячей допрессовки при давлении ≥ 200 МПа продолжительностью ≥ 3 min.

SUMMARY. Parameters of the hot-pressure technology of the diamond composite materials (DCM) were established using the mathematical model and a complex of the physical ma-

terial science methods that allow the DCM production with high physical and mechanical properties as compared to industrial DCM. It was demonstrated that the mechanism of transitional zone of diamond-matrix formation and improvement of the DCM properties of the composition diamond–51% Fe–32% Cu–9% Ni–8% Sn at pressure ≥ 200 MPa and holding time ≥ 3 min is realized under diffusion of carbon atoms formed in diamonds graphitization at the stage of free sintering of the composition into α -Fe crystal lattice.

1. Бондаренко Н. А., Жуковский Н. А., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
2. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств / Н. В. Новиков, Н. А. Бондаренко, О. Г. Кулик и др. // Физическая мезомеханика. – 2004. – 7, № 3. – С. 79–87.
3. Механізми масопереносу і структуроутворення в алмазовмісній системі при наявності енергетичних бар'єрів / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, О. О. Куракевич та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – 12, № 2. – С. 301–310.
4. Мечник В. А. Энергетические аспекты эффекта улучшения структуры сверхтвердых материалов. Система алмаз–(Fe+Cu+Ni+Sn) // Проблемы машиностроения. – 2007. – 10, № 3. – С. 87–93.
5. Бондаренко М. О., Мечник В. А. Вплив технологічних режимів гарячої допресовки на структуру і властивості композитів Алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn для породоруйнівних інструментів // Наук. пр. ДонНТУ. Серія “Гірничо-геологічна”. – 2011. – Вип. 14 (181). – С. 143–149.
6. Бондаренко Н. А., Мечник В. А. О природе повышенного алмазоудержания в композициях Алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn, полученных комбинированным методом // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. трудов. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 327–334.
7. Бондаренко Н. А., Мечник В. А. Закономерности формирования микро- и нанонеоднородностей в переходной зоне алмаз–матрица и их влияние на механические свойства композитов алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ // Там же. – 2011. – С. 327–334.
8. Найдич Ю. В., Уманский В. П., Лавриненко И. А. Прочность алмазметаллического контакта и пайка алмазов / Под ред. Г. Г. Гнесина. – К.: Ин-т проблем материаловедения АН УССР; К.: Наук. думка, 1988. – 136 с.
9. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Математическая модель / Н. В. Новиков, Н. А. Бондаренко, В. А. Мечник, А. Н. Жуковский // Физическая мезомеханика. – 2004. – 7, № 3. – С. 71–77.
10. Kraus W. and Nolze G. Powder Cell–A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. – 1996. – 29. – P. 301–303.
11. Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases. Inorganic. – Philadelphia, 1974.
12. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
13. Kingery W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase // J. Appl. Phys. – 1959. – 30, № 3. – P. 301–307.
14. Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах: Справ. / Под ред. Л. Н. Ларикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 510 с.
15. Свойства элементов. В 2-х ч. Ч. 1. Физические свойства: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
16. Hirano K. J., Cohen M., and Averbach B. L. Diffusion of nickel into iron // Acta met. – 1961. – 9, № 5. – P. 440–445.
17. Oikawa H. and Hosoi A. Interdiffusion in Cu–Sn solid solutions. Confirmation of anomalously large kirkendall effect // Ser. Met. – 1975. – 9, № 8. – P. 823–828.
18. Лазарев В. А., Новиков Б. А., Голиков В. М. Влияние дефектов поверхностно-активных элементов на диффузию в железе // Проблемы материаловедения и физики металлов. – 1976. – № 3. – С. 247–251.
19. Лазарев В. А., Голиков В. М. Диффузия меди в железе и его сплавах // Физика металлов и материаловедение. – 1970. – 29, № 3. – С. 598–602.

Одержано 20.01.2012