Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – № 1. – Physicochemical Mechanics of Materials

УДК 620.22 - 419:621.921.34

ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ АЛМАЗ–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂

В. А. МЕЧНИК

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

Досліджено особливості формування мікро- і наноструктури в композиційних матеріалах алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂, одержаних спіканням в прес-формах у муфельній печі з гарячим допресовуванням. З'ясовано механізми, які сприяють поліпшенню механічних властивостей таких композитів залежно від технологічних режимів їх одержання.

Ключові слова: алмаз, залізо, мідь, нікель, олово, диборид хрому, перехідна зона, композит, енергія активації, тиск, температура, структура, властивості.

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на металевих зв'язках, що містять залізо, мідь, нікель і олово, широко використовують для виготовлення відрізних кругів, канатних пил, свердел-коронок, шліфувальних і полірувальних інструментів різного функціонального призначення [1]. Спікати такі КАМ можна ефективно лише завляки розумінню процесів, що протікають між елементами. включаючи і взаємодію утворених за графітизації поверхні алмазних частинок вуглецю з твердою фазою α-Fe [2]. Нижче закладено фундамент наукового пошуку механізмів, які сприяють поліпшенню чи погіршенню структури перехідної зони алмаз-матриця та механічних властивостей КАМ, одержуваних спіканням у прес-формах у муфельній печі з гарячим допресовуванням. Встановлено, що головними причинами, які зумовлюють покращення механічних характеристик КАМ, одержаних за оптимізованими режимами, на відміну від КАМ, одержаних за промисловими технологіями. є присутність у перших в перехілній зоні прошарків з Fe₃C нанорозмірної товщини та відсутність графітових включень. Доведено, що ключовим для отримання промислово-перспективних КАМ є контрольованість дифузії вуглецю, утвореного в результаті графітизації поверхні алмазів на етапі спікання композицій у печі, в кристалічну решітку α-Fe під час їх гарячого допресовування.

Щоб поліпшити структуру матеріалів та надати їм своєрідних властивостей, у них вводять бориди, карбіди та силіциди перехідних металів, здатних забезпечити утворення в перехідній зоні фаз, стійкіших від Fe₃C [3, 4]. Часто під час використання таких добавок перехідна зона забруднюється продуктами реакції, що породжує структурну нестабільність і погіршує властивості КАМ. Закономірності структуроутворення в системах з твердими добавками залишаються не вивченими. Це обумовлено відсутністю фазових діаграм, взаємовпливом елементів, мізерною концентрацією вуглецю, утвореного під час графітизації алмазів, неізотермічними умовами спікання, а суто теоретичний аналіз надто складний. Саме вдале визначення типу добавки до складу вихідної шихти та технологічного режиму спікання (p-T-t) – один з головних шляхів у розробленні КАМ з високими технологічними характеристиками. Все вищенаведене є вагомим як для теоретичної науки (перевірка вже встановлених підходів, а, можливо, і їх поглиблення),

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

так і для практики (визначення нових областей використання матеріалів).

Нижче, застосовуючи комплексний підхід [2] для з'ясування механізмів поліпшення структури і властивостей КАМ, проаналізували стан гетерофазної системи алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ в умовах її гарячого допресовування та розробили композиційні матеріали з новими корисними властивостями.

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. Щоб виготовити зразки КАМ, використовували порошки алмаза каталітичного синтезу AC160T зернистістю 400/315 (TУ 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) і дибориду хрому (СгВ₂) із вмістом 70,62 mass.% хрому та 29,30 mass.% бору (Донецький завод хімічних реактивів). Способи приготування шихт і технологічні параметри одержання зразків КАМ, методика розрахунку енергії активації можливих процесів у композиціях під час їх гарячого допресовування та методи дослідження механічних властивостей КАМ детально описані в праці [2].

Мікроструктуру і фазовий склад перехідної зони алмаз-матриця зразків КАМ та відповідні дифракційні картини вивчали методом просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) на трансмісійному мікроскопі SELMI ТЕМ з потенціалом прискорення 125 kV за збільшення від 50000 до 300000 разів (роздільна здатність 0,18 nm). Тонкі фольги для дослідження отримали методом електролітичного полірування в електроліті 20% HClO₄ + 30% HNO₃ + H₂O. Зйомку дифрактограм здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН 4.13С у випромінюванні мідного анода. Рентгенофазовий аналіз проводили за стандартною методикою, використовуючи програмний пакет X-powder [5]. Дифракційний спектр зразків у вигляді набору уточнених значень міжплощинної віддалі d_i кристалічної гратки фази та відносної інтенсивності рефлексів цієї фази *I_i* ідентифікували, зіставляючи з еталонним, за допомогою картотеки ICPDS-ASTM [6]. 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 ~ 0,01% і легких ~ 1%.

Досліджували кінетику усадки, енергію активації можливих процесів у гетерофазних системах Fe–31,36% Cu–8,82% Ni–7,84% Sn–2,0% CrB₂ і алмаз–49,98% Fe–31,36% Cu–8,82% Ni–7,84% Sn–2,0% CrB₂, які спікали в прес-формах у муфельній печі за температури 800°С впродовж 1 h, під час їх гарячого допресовування за тисків від 100 до 200 MPa і тривалості процесу від 1 до 5 min, а також структуру і механічні властивості зразків КАМ, одержаних за цих умов.

Аналіз результатів. На рис. 1*а* наведено залежності усадки від тривалості гарячого допресовування металевої зв'язки Fe–31,36% Cu–8,82% Ni–7,84% Sn–2,0% CrB₂. Як бачимо, в початкові моменти часу усадка для композиції І лінійно зростає (стадія інтенсивної усадки), що пов'язано, в першу чергу, з ущільненням твердих компонентів під дією прикладеного тиску. На наступній стадії процесу в інтервалі часу 20...80 s спостерігають подальше збільшення усадки. Зауважимо, що тут її зростання не таке потужне, як раніше, але в кінцевому підсумку її вплив на структуру і властивості КАМ суттєвіший. Виходячи з теорії Кінжері [7], можна зробити висновок, що механізм ущільнення металевої зв'язки під час її гарячого допресовування двостадійний. На першій стадії евтектична рідина в системі Cu–Sn–Ni під дією капілярних сил легко змочує тверді частинки заліза і дибориду хрому, що спричиняє їх перегрупування і, як наслідок, інтенсивну усадку. На другій стадії в інтервалі часу 20...80 s евтектична рідина частково розчиняє тверді

частинки заліза і дибориду хрому, що спричиняє додаткове їх ущільнення. Зазначено [8, 9], що в системі Cu–Sn за температури $\geq 500^{\circ}$ C утворюються β -, γ -, δ -, ε -фази, що супроводжується розширенням сплаву, а в системі Ni–Sn в діапазоні температур 760...800°C має місце ще й термічний ефект і утворення Ni₃Sn та Ni₃Sn₄. Усе це свідчить, що на цьому етапі діє механізм розширення–осадження [7]. З підвищенням тиску від 100 до 130 МРа під час гарячого допресовування композиції ІІ усадка майже не змінюється (рис. 1*a*, криві *l* і *2*). Це означає, що за таких умов гарячого допресовування досліджуваної композиції її складники не ущільнюються.



Рис. 1. Графічні залежності лінійної усадки *l* (*a*, *c*) і швидкості відносної усадки *d*α/*dt* (*b*, *d*) від тривалості гарячого допресовування металевої зв'язки Fe–31,36% Cu–8,82% Ni– 7,84% Sn–2% CrB₂ (*a*, *b*) і алмазовмісної композиції алмаз–49,98% Fe–31,36% Cu–8,82% Ni–7,84% Sn–2,0% CrB₂ (*c*, *d*), які спікали в прес-формах у муфельній печі за температури 800°С впродовж 1 h, за тисків *p* = 100 MPa (*1*, *5*); 130 (*2*); 160 (*3*, *6*); 200 MPa (*4*, *7*): *l* – композиція I; *2* – II; *3* – III; *4* – IV; *5* – V; *6* – VI; *7* – VIII.

Fig. 1. Dependence of the linear shrinkage l (a, c) and velocity of relative shrinkage dα/dt (b, d) vs. duration of hot post-pressing of 4-component ligaments Fe–31.36% Cu–8.82% Ni–7.84%
Sn–2% CrB₂ (a, b) and diamond-containing composition diamond–49.98% Fe–31.36% Cu–8.82% Ni–7.84% Sn–2.0% CrB₂ (c, d) sintered in the SNOL 72/100 muffle furnace at a temperature of 800°C for 1 h under pressure p = 100 MPa (1, 5); 130 (2); 160 (3, 6); 200 MPa (4, 7): 1 – composition I; 2 – II; 3 – III; 4 – IV; 5 – V; 6 – VI; 7 – VIII.

З подальшим збільшенням тиску до 160 і 200 MPa (композиції III і IV) спостерігали зростання усадки (рис. 1*a*, криві *3* і *4*). Як бачимо, усадка під час гарячого допресовування композиції за вищого тиску більша. Наслідком цього може бути нова взаємодія елементів системи, яка впливає на структуру і властивості КАМ. Основний максимум швидкості усадки на початковому етапі процесу (рис. 1*b*) чітко вказує на перегрупування твердих компонентів системи внаслідок впливу тиску. Водночас слабкі піки в інтервалі часу 20...80 s вказують на можливу взаємодію елементів. Лише за досить тривалого (не менше 80 s) часу швидкість усадки досягає мінімальних значень, що вказує на повне ущільнення складників системи та припинення дії механізму розширення–осадження на цій стадії. Для кінетичних залежностей усадки під час гарячого допресовування алмазовмісної композиції алмаз–49,98% Fe–31,36% Cu–8,82% Ni–7,84% Sn–2,0% CrB₂ (рис. 1*c*, *d*) зберігаються, в принципі, такі самі тенденції, що і для металевої зв'язки (рис. 1a, b), хоча і є деякі відмінності. По-перше, багатоступенева залежність усадки від тривалості процесу (рис. 1с, крива 5) вказує на складний характер механізму масопереносу порівняно з двостадійним механізмом для чистої зв'язки (рис. 1а). По-друге, графіки швидкості усадки на заключних етапах процесу суто стрибкоподібні (рис. 1*d*), при цьому спостерігають велику кількість як великих, так і малих піків. Порівнюючи одержані результати (див. рис. 1*c*, *d* і рис. 1*a*, *b*), бачимо, що введення алмазів до складу металевої зв'язки не тільки змінило характер залежностей усадки, а й дещо ущільнило її складники. Це означає, що алмази під час гарячого допресовування композиції спричинили нову взаємодію компонентів матриці, яка може впливати на структуру та властивості КАМ. Лише за досить тривалого (не менше 180 s) часу швидкість усадки набуває мінімальних значень, що вказує на повне ушільнення складників композиції. Усадка для композицій VI і VIII (рис. 1*с*, криві 6 і 7) зростає порівняно з усадкою для композиції V під час її гарячого допресовування за меншого тиску. Це вказує на те, що підвищення тиску від 100 до 200 МРа призводить до зменшення залишкової пористості, що позитивно впливає на властивості КАМ. Що стосується швидкості усадки під час гарячого допресовування цієї композиції за умов більшого тиску, то тут спостерігали зсув її максимумів в інтервали меншого часу (рис. 1d, криві 6 і 7), тобто система швидше переходить до стабільного стану. Отже, отримані залежності в розглянутій системі відрізняються, що може бути наслідком взаємодії елементів, яка по-різному впливає на структуру і властивості КАМ.

Зразок	Умови		Кінетичні константи			Експериментальні дані Е _а ,	
	p, MPa	<i>t</i> , s	E_a , kJ/mol	т	п	kJ/mol	
III	160	90	$254\pm6{,}2\%$	0,24	0,21	236; 240; 246; 242; 233; 238	
V	160	120	$240\pm4,\!2\%$	0,30	0,28	236; 240; 246; 242; 233; 238	
VI		180	$100 \pm 8,4\%$	0,39	0,41	88; 117; 105	
VII	200	120	$210\pm13\%$	0,32	0,42	236; 240; 246; 242; 233; 238	
VIII		180	$98 \pm 5,5\%$	0,46	0,45	88; 117; 105	

Таблиця 1. Кінетичні константи у металевій зв'язці та алмазовмісних композиціях під час їх гарячого допресовування на заключних етапах процесу

Розраховували енергії активації можливих процесів (Е_a) та кінетичні параметри (m i n) у зв'язці Fe-31,36% Cu-8,82% Ni-7,84% Sn-2,0% CrB₂ (зразок III) і алмазовмісній композиції алмаз-49,98% Fe-31,36% Cu-8,82% Ni-7,84% Sn-2,0% CrB₂ (зразки V–VIII), які спікали в прес-формах у муфельній печі за температури 800°С впродовж 1 h, на заключних етапах гарячого допресовування для різних тисків (табл. 1). Як бачимо, механізм масопереносу під час гарячого допресовування металевої зв'язки (зразок III) за тиску 160 МРа визначається дифузією (m = 0,24) і хімічною реакцією (n = 0,21) з енергією активації $E_a \sim 254$ kJ/mol. Розрахована енергія активації $E_a = 254 \text{ kJ/mol узгоджується з експериментально}$ визначеними енергією активації дифузії міді по нікелю $E_a = 236,4$ kJ/mol [10], дифузії міді в α -Fe E_a = 240 kJ/mol [11], гетеродифузії нікелю в α -Fe E_a = 246 kJ/mol [12] і взаємної дифузії в сплаві Ni-Sn E_a = 242 kJ/mol [13], а також з енергією активації дифузії заліза в α -Fe E_a = 233 kJ/mol та граничної дифузії міді по залізу $E_a = 238 \text{ kJ/mol} [11]$. Порівнюючи отримані результати з даними для зразка V, бачимо, що введення алмазних частинок до зв'язки Fe-31,36% Cu-8,82% Ni-7,84% Sn-2,0% CrB₂ не впливає на перебіг цих процесів. Це означає, що під час гарячого допресовування алмазовмісної композиції (зразок V) за тиску 160 МРа впродовж 2 min відбулися такі самі процеси, як і під час гарячого допресовування зв'язки (зразок III).

Проте зі збільшенням тривалості гарячого допресовування в моменти часу щонайменше 180 s в цій композиції спостерігали різке зменшення E_a з 240 до 100 kJ/mol з одночасним зростанням кінетичних констант *m* і *n* (табл. 1, зразок VI). Це означає, що в системі відбулися процеси, яких не було у розглянутих раніше випадках. Тоді розрахована енергія активації $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$ добре узгоджується з експериментально визначеною енергією активації гетеродифузії вуглецю в α-Fe $E_a = 88$ kJ/mol [14, 15] та Cr чи CrB₂ $E_a = 117$ kJ/mol [11], а також граничної дифу-зії для заліза $E_a = 105$ kJ/mol [10]. Отже, отримані результати дають змогу сподіватися, що в досліджуваній алмазовмісній системі під час її гарячого допресовування за тиску 160 MPa в моменти часу щонайменше 180 s має місце гетеродифузія утвореного за графітизації поверхні алмазних частинок вуглецю в кристалічну решітку α-Fe та CrB₂. Зауважимо, що цей процес супроводжується утворенням карбідних прошарків Fe₃C, Cr₃C₂ і Cr₇C₃, а можливо і складніших фаз нанорозмірної товщини [10, 11]. Тому тут слід очікувати поліпшення структури перехідної зони та властивостей КАМ. Зростання кінетичних параметрів *m* і *n* для зразка VIII порівняно зі зразками V і VII свідчить про те, що під час гарячого допресовування досліджуваної алмазовмісної композиції за більших тиску і тривалості витримки під тиском зазначені процеси проходять інтенсивніше, що позитивно відображається на структурі і властивостях КАМ.



Рис. 2. Вплив параметрів *p*-*t* гарячого допресовування композицій, які спікали в пресформах у муфельній печі за температури 800°С впродовж 1 h, на мікроструктуру перехідної зони КАМ V (*a*), VI (*b*), VII (*d*), VIII (*e*) і мікроелектронограми її фрагментів для зразків V (*c*) і VIII (*f*) при *p* = 160 MPa, *t* = 2 min (зразок V); *p* = 160 MPa, *t* = 3 min (зразок VI); *p* = 200 MPa, *t* = 2 min (зразок VII); *p* = 200 MPa, *t* = 3 min (зразок VIII).

Fig. 2. Effect of *p*-*t* parameters of hot post-pressing of the composites sintered in a muffle furnace at 800°C for 1 h on the microstructure of transition zone ofn the diamond-containing materials (DCM) V (*a*), VI (*b*), VII (*d*), VIII (*e*) and microelectronograms of its fragments for samples V (*c*) and VIII (*f*) at *p* = 160 MPa, *t* = 2 min (specimen V); *p* = 160 MPa, *t* = 3 min (specimen VI); *p* = 200 MPa, *t* = 2 min (specimen VII); *p* = 200 MPa, *t* = 3 min (specimen VIII).

Порівнюючи одержані результати з даними структурного аналізу (рис. 2*a*), бачимо, що перехідна зона для зразка V, отриманого за тиску 160 MPa впродовж 2 min, складається з фаз γ -Cu i Ni₃Sn з графітовими включеннями. За збільшення тривалості процесу в перехідній зоні зразка VI (рис. 2*b*) виявили карбідні прошарки Fe₃C i Cr₃C₂ завтовшки 5...40 nm та повну відсутність графітових включень. Це обумовлено тим, що за дозволеного тиску та тривалості гарячого допресовування атоми вуглецю, які утворилися за графітизації поверхні алмазів під час спікання композиції, продифундували у кристалічну решітку CrB₂ та α-Fe. За підвищення тиску від 160 до 200 МРа структура перехідної зони зразка VII, одержаного за тривалості процесу 2 min, складається з таких самих фаз (γ-Cu, Ni₃Sn i C_{graphite}), як і зразок V (рис. 2*d*). Тут атоми вуглецю не змогли продифундувати в кристалічну решітку CrB₂ та α -Fe, що і є причиною утворення графітових включень і, як наслідок, руйнування перехідної зони під час роботи КАМ за механізмом інтенсивного розтріскування та передчасного випадання алмазів з матриці. Зі збільшенням тривалості процесу в перехідній зоні зразка VIII виявили карбідні прошарки Cr₃C₂ і Fe₃C та відсутність графітових включень і недоліків різного типу (рис. 2e). Механізм цих процесів такий самий, як і для зразка VI. Проте взаємодія між елементами за більших значень тиску і тривалості процесу сильніша. Відзначимо, що тоді у гетерофазній системі дифузія елементів має кооперативний характер, тому перехідна зона алмаз-матриця по її периметру складається не з одного типу наноструктури, а з декількох, зокрема, складних боридів (рис. 3*a*, *b*) та колоній карбідних фаз Cr₇C₃ і α-Fe (рис. 3*c*). Отже, атомам вуглецю, утворених в результаті графітизації алмазів під час спікання композиції у печі, ліпше розташовуватися біля кристалічної решітки CrB2 та α-Fe, ніж в оточенні рідкої фази в системі Cu-Sn-Ni. Усі зазначені ефекти відбуваються тільки за вдалого визначення кількості CrB₂ у складі вихідної шихти та параметрів гарячого допресовування. Тоді висота виступу зношених алмазів значно перевищує половину їх діаметра, а матриця в оточенні алмаза навіть не вирізняється зернистістю (рис. 4с), що суттєво поліпшує службові властивості КАМ. За невдалого визначення параметрів гарячого допресовування в перехідній зоні зразка V спостерігали нещільний контакт алмаз-матриця, відшарування матриці від алмазних частинок, зазори та порожнини (рис. 4*a*), що спричиняє її руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування та передчасне випадання алмазів з матриці (рис. 4b). Усе це знижує зносотривкість КАМ та інструментів на їх основі.



Рис. 3. Електронограма (*a*) і відповідні електронно-мікроскопічні зображення складної боридної фази Cr_{1,65}Fe_{0,35}B_{0,96} (*b*) та карбідних фаз Cr₇C₃ і Fe₃C (*c*) в перехідній зоні зразка КАМ, отриманого з шихти алмаз–50,235% Fe–31,52% Cu–8,865% Ni–7,88% Sn–1,5% CrB₂ (раціональний склад) спіканням у прес-формах у муфельній печі за температури 800°C впродовж 1 h з гарячим допресовуванням за тиску 200 MPa і тривалості витримки під тиском 3 min.

Fig. 3. Electron diffraction pattern (*a*) and corresponding electron microscope images of complex boride phase Cr_{1.65}Fe_{0.35}B_{0.96} (*b*) and carbide phases Cr₇C₃ and Fe₃C (*c*) in the transition zone of DCM (optimal mixture) diamond–50.235% Fe–31.52% Cu–8.865% Ni–7.88% Sn–1.5% CrB₂ sintered in the molds in the furnace at a temperature of 800°C for 1 h with hot afterpressing at a pressure of 200 MPa (holding time 3 min).

Результати визначення мікротвердості, міцності на згин та стиск досліджуваних зразків V–VIII наведено в табл. 2. Як бачимо, оптимізація технологічних режимів гарячого допресовування сприяє поліпшенню механічних властивостей КАМ. Так, зі збільшенням тиску з 160 до 200 МРа та тривалості процесу з 2 до 3 min підвищується мікротвердість ділянок зв'язки для фаз γ -Cu з 2,60...2,70 GPa (зразки V i VI) до 2,80...2,92 GPa (зразки VII i VIII) і відповідно для α -Fe з 2,93... 3,46 GPa до 3,98...4,12 GPa.



Рис. 4. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні контакту алмаз-матриця зразків, одержаних спіканням у прес-формах у печі за температури 800°С впродовж 1 h з гарячим допресовуванням за різних умов: *p* = 160 MPa, *t* = 2 min (зразок V після одержання (*a*), після випробування (*b*)); *p* = 200 MPa, *t* = 3 min (зразок VIII після випробування (*c*)).

Fig. 4. Electron microscope images of the diamond-to-matrix contact surface, sintered in the mold in the furnace at 800°C for1 h with hot post-pressing under various conditions: p = 160 MPa, t = 2 min (specimen V after sintering (*a*), after testing (*b*)); p = 200 MPa, t = 3 min (specimen VIII after testing (*c*)).

Таблиця 2. Механічні властивості зразків КАМ, отриманих гарячим пресуванням

Зразок	р, MPa	Тривалість гаря- чого допресову- вання <i>t</i> , min	Mir	кротверд <i>HV</i> , GPa	ість	Міцність на стиск σ_C	Міцність на згин σ _в
			γ-Cu	Ni ₃ Sn	α-Fe	MPa	
V	160	2	2,60	2,76	2,93	730	640
VI	160	3	2,70	2,82	3,46	750	645
VII	200	2	2,80	3,03	3,98	780	655
VIII	200	3	2,92	3,48	4,12	840	675

При цьому спостерігали підвищення показників мікротвердості для фаз Ni₃Sn та міцності на стиск з 730...750 MPa до 780...840 MPa і згин – з 640...645 MPa до 655...675 MPa. Зносотривкість досліджуваних зразків КАМ, на відміну від їх механічних характеристик, зростає суттєвіше. Так, порівняльні випробування показали, що після шліфування кварцитового пісковику в однакових умовах зносотривкість зразка VIII (0,5 карат) в тричі перевищує зносотривкість зразка V (1,5 карат). Цей ефект пов'язаний з тим, що під час гарячого допресовування композиції (зразок VIII), вуглець, який утворився в результаті графітизації поверхні алмазів під час спікання в прес-формах у печі, продифундував у кристалічну решітку α -Fe та CrB₂ з утворенням в перехідній зоні наноструктури з Fe₃C, Cr₃C₂, Cr₇C₃ i Cr_{1.65}Fe_{0.35}B_{0.96} (див. рис. 2*b*, *e* і рис. 3*a*–*c*).

З аналізу отриманих результатів випливає, що, використовуючи комплексний підхід [2], можна не тільки оцінювати фізичний стан багатокомпонентних алмазовмісних систем під час їх гарячого допресовування, а й впливати на структуру і властивості КАМ. Ключовим для отримання промислово-перспективних композиційних матеріалів алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ є контрольованість дифузії вуглецю, утвореного в результаті графітизації поверхні алмазних частинок на етапі спікання композиції в печі, в кристалічну решітку α -Fe та CrB₂ під час її гарячого допресовування. За правильного визначення складу вихідних речовин та технологічних режимів гарячого допресовування вуглець стає додатковим потужним джерелом для підвищення службових властивостей КАМ.

ВИСНОВКИ

Розкрито механізми впливу компонентів системи алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ і продуктів їх взаємодії на формування мікро- і наноструктури та властивостей композитів, одержаних комбінованим способом. Доведено, що кінетичні константи під час гарячого допресовування алмазовмісної композиції відображають ключові моменти структурно-фазових перетворень і дають змогу виявити фізичні закономірності, які зумовлюють характер зміни властивостей досліджуваних композитів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано особенности формирования микро- и наноструктуры в композиционных материалах алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂, полученных спеканием в пресс-формах в муфельной печи с последующим горячим прессованием. Выяснено механизмы, которые способствуют улучшению механических свойств таких композитов в зависимости от технологических режимов их получения.

SUMMARY. Peculiarities of the formation of the micro- and nanostructures in the composite diamond–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ sintered in molds in a muffle furnace with subsequent hot pressing are investigated. The mechanisms that contribute to the improvement of mechanical properties of such composites depending on their production technology have been found.

- Бондаренко Н. А., Жуковский Н. А., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Под. ред. Н. В. Новикова. – К.: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 455 с.
- 2. Мечник В. А. Композиційні алмазовмісній матеріали алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn з прогнозовано стабільними характеристиками // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2012. № 5. С. 34-42.
- 3. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
- Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций.
 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.
- 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.
- Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases. Inorganic. – Philadelphia, 1974.
- 7. Kingery W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase // J. Appl. Phys. 1959. **30**, № 3. P. 301-307.
- Савицкий А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.
- Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: в 2-х т. / Пер. с англ. под ред. И. И. Новикова, И. Л. Рогельберга. – М.: ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1962. – Т. 2. – 622 с.
- Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах: Справ. / Под. ред. Л. Н. Ларикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 510 с.
- Свойства элементов: в 2-х ч. Ч. 1. Физические свойства: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
- 12. *Hirano K. J., Cohen M., Averbach B. L.* Diffusion of nickel into iron // Acta met. 1961. **9**, № 5. P. 440–445.
- 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.
- 14. 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.
- 15. Лазарев В. А., Голиков В. М. Диффузия меди в железе и его сплавах // ФММ. 1970. **29**, № 3. С. 598–602.

Одержано 01.10.2012