

condition of HPA, and test of devices at sintering of products from composites.

Key words: piston-cylinder high pressure apparatus, large-sized compact, composite material, high pressure, high temperature, temperature field, stress-strain state.

Література

1. Shuangmeng Zhai, Eiji Ito. Recent advances of high-pressure generation in a multianvil apparatus using sintered diamond anvils // *Geoscience Frontiers*. – 2011. – Vol. 2. – Issue 1. – P. 101–106.
2. Osamu Ohtaka, Masaru Shimono, Naoyuki Ohnishi at al. HIP Production of Diamond-SiC Composites and Their Application to High-Pressure Anvils // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2004. – Vol. 143–144. – P. – 587–591.
3. Бурков П. В. Горячее прессование сплавов TiC-NiTi с нагревом ТВЧ // *Вестник КузГТУ*. – 2008. – № 5. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/goryachee-pressovanie-splavov-tic-niti-s-nagrevom-tvch>.
4. T. Prikhna, W. Gawalek, M. Eisterer at al. The effect of high-pressure synthesis on flux pinning in MgB₂-based superconductors // *Physica C: Superconductivity*. – 2012. – Vol. 479. – P. 111–114.
5. Полотняк С. Б. Методика чисельного моделювання процесів мартенситних фазових перетворень у малих обсягах матеріалів при деформуванні на алмазних ковадлах // *Сверхтв. матеріали*. – 2008. – № 2. – С. 13–28.
6. Лавриков С.А. Программный комплекс для моделирования процессов контактного взаимодействия твердых тел // *Артиллерийские ствольные системы, боеприпасы, Сб. трудов 2 Междунар. конф., Киев, 27-29 окт. 1998.* – Киев, 1998. – С. 36–51.
7. Idesman A. V. and Levitas V. I. Finite element procedure for solving contact thermoplastic problems at large strain, normal and high pressures // *Comp. Meth. in Appl. Mech. And Eng.* – 1995. – 126. – P. 39–66.
8. Лещук А. А. Термомеханика спонтанной кристаллизации алмазов в аппаратах высокого давления: дис. ... д-ра техн. наук. – Киев, 2004. – 324 с.

Поступила 12.06.15 г.

УДК 620.22–621.921.34

М. О. Азаренков, акад. НАН України¹; **В. А. Мечник**², **М. О. Бондаренко**²,
Е. С. Геворкян³, доктори технічних наук, **О. М. Мельник**³, канд. техн. наук, **В. О. Чишкала**¹,
кандидати технічних наук, **С. В. Литовченко**, д-р техн. наук¹, **М. О. Кузін**, канд. техн. наук⁴

¹Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

³Українська державна академія залізничного транспорту, Україна, м. Харків

⁴Львівська філія Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту
ім. ак. В. Лазаряна, Україна

ВПЛИВ СПОСОБУ СПІКАННЯ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ АЛМАЗ–(Fe-Cu-Ni-Sn)

Досліджено структуру та властивості композиційних матеріалів алмаз–(Fe-Cu-Ni-Sn), отриманих гарячим пресуванням за температури 20–800 °С та тиску 0,5–40 МПа і спіканням в прес-формі у печі в середовищі водню за температури 800 °С упродовж 1 год з гарячим допресовуванням за різного тиску. Структурні, хімічні, морфологічні та трибологічні властивості композитів визначено дифракцією рентгенівських променів, фотоелектронною рентгенівською спектроскопією, растровою та просвічувальною електронною мікроскопією, методами «штифт на крузі» і випробуванням на зносостійкість. Встановлено, що зносостійкість композиту за гарячого пресування порівняно із спіканням у прес-формі в печі з гарячим допресовуванням підвищується у 2,4

рази. Висока зносостійкість композитів зумовлена покращенням алмазоутримання внаслідок підвищення міцності контакту алмаз – металева зв'язка та границі міцності під час стискання і формування стійкої до передчасного руйнування структури металевої зв'язки.

Ключові слова: алмаз, залізо, мідь, олово, взаємодія, прошарок, перехідна зона, фаза, композит, зневуглецьовування, тиск, температура, структура, властивості, зносостійкість.

Вступ

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі металевих зв'язок, які містять залізо, мідь, нікель і олово, є предметом теоретичних і експериментальних досліджень, що зумовлено їх широким використанням для виготовлення відрізних кругів, канатних пил, свердел-коронки, шліфувальних і полірувальних інструментів для каменеобробної промисловості [1]. Структура і властивості КАМ залежать від складу, способів та технологічних режимів їх одержання [2; 3]. Сучасний стан теоретичних і експериментальних досліджень у цій галузі можна схарактеризувати як етап інтенсивного аналізу чинників поліпшення властивостей КАМ, вивчення їх зносостійкості та взаємозв'язку структури і властивостей [4–9]. З аналізу літературних даних випливає, що КАМ складу алмаз–(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn)², одержані спіканням у прес-формах за температури 800 °С упродовж 1 год з подальшим гарячим допресуванням, мають низку недоліків: недостатню зносостійкість, низьку твердість металевої зв'язки та границі міцності під час стискання, передчасне руйнування перехідної зони алмаз – металева зв'язка за механізмом інтенсивного розтріскування. У цьому зв'язку особливої актуальності набирає дослідження підвищення зносостійкості існуючих та створення нових структурованих КАМ з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей. Для їх об'єктивного оцінювання потрібні інформація про структурний та фазовий стан усіх ланок композиту [10–14]. Проте дослідження цих КАМ ускладнено через взаємовплив компонентів і продуктів їх взаємодії, відсутність фазових діаграм для металевої зв'язки, неізотермічні умови спікання.

Згідно з останніми дослідженнями в результаті цілеспрямованої зміни структури та фазового складу перехідної зони алмаз – металева зв'язка КАМ алмаз–(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn) вдається істотно впливати на їх властивості [15]. Як встановлено, структура перехідної зони алмаз – металева зв'язка таких КАМ значно відрізняється від структури зв'язки, оскільки на її формування впливає взаємодія вуглецю, що виділяється в результаті графітизації поверхні алмазних зерен при спіканні композиції, та її твердих компонентів. Вуглець, що виділяється на поверхні алмазних частинок залежить від тривалості спікання та технологічних параметрів гарячого допресування і впливає на формування в перехідній зоні прошарків з Fe₃C нанорозмірної товщини. Наслідками цього є зневуглецьовування та підвищення міцності контакту алмаз – металева зв'язка і експлуатаційних властивостей КАМ. Отже, підвищити зносостійкість КАМ можна зменшенням вуглецю, що утворюється при формуванні алмазовмісних композицій. Зазначену проблему можна розв'язати застосувавши метод одержання КАМ гарячим пресуванням, що сприяє значному зменшенню тривалості спікання і як наслідок зменшенню кількості вуглецю, що виділяється при графітизації поверхні алмазних зерен [16–21]. У жодному відомому дослідженні не наводяться а ні узагальнюючі результати поетапного формування оптимальної структури як зв'язки КАМ, так і перехідної зони алмаз – зв'язка та їх властивостей, а ні дані про кількість вуглецю, що виділяється внаслідок графітизації поверхні алмазних зерен при спіканні композиції, та його вплив на фазоутворення, хоча такий метод видається економічно вигідним та перспективним з огляду на високі механічні та експлуатаційні властивості виробів. Зазначені моменти вагомі як для науки, тому що дають змогу перевірити встановлені підходи, а можливо, й поглибити їх, так і для практики, оскільки сприяють одержанню КАМ з новими корисними властивостями та окреслюють нові сфери їх використання.

Мета цієї роботи – дослідити особливості структуроутворення та фізико-механічні властивості композиційних матеріалів алмаз–(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn), отриманих гарячим пресуванням

² Тут і далі склад композиції подано у відсотках за масою.

при тиску 0,5–40,0 МПа за температури 20–800 °С і спіканням у прес-формі за температури 800 °С упродовж 1 год з гарячим допресовуванням за різного тиску.

Об'єкти та методи дослідження

Як об'єкти експериментального дослідження взяли: вихідну суміш 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn для металевої зв'язки до і після спікання, попередньо відшліфовані зразки КАМ (діаметром 10 мм, товщиною 8 мм) та тонкі фольги від них (товщиною 80–100 нм). Для виготовлення зразків КАМ використовували порошки алмазу АС50 зернистістю 125/100 (ТУ 2-37-344-85), заліза ПЖ1М2 (ГОСТ 9849-74), нікелю ПНЕ (ГОСТ 9722-79), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75) і олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73). Порошки заліза, міді, нікелю і олова обробляли механічно в барабанному млині розмельними кулями з високошліфної алюмооксидної кераміки в режимі сухого помелу за частотою обертання млина 200 об./хв, що забезпечувало ударно-зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і порошоків становило 5:1, тривалість оброблення – 10 год. Порошкові суміші для металічної зв'язки 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn змішували у спиртовому середовищі. До них додавали змочений гліцериним алмазний порошок з розрахунку 1,54 карата на 1 см³ шихти (що відповідає відносній концентрації $K = 35\%$) та перемішували без використання розмельних куль. Спікання здійснювали гарячим пресуванням при тиску 0,5–40 МПа за температури 20–800 °С та спіканням у прес-формі в печі SNOL 72/100 у середовищі водню за температури 800 °С упродовж 1 год (вільне спікання) з подальшим гарячим допресовуванням за різного тиску. Гаряче пресування зразків КАМ здійснювали прямим пропусканням змінного струму через графітові прес-форми за температури 800 °С і питомого тиску 20 і 40 МПа у вакуумі [22]. Нагрівання до температури ізотермічної витримки здійснювали з постійною швидкістю 200 °С/хв. Для одержання зразків другого типу потрібну кількість наважок алмазовмісних сумішей засипали в спеціальні форми, які виготовлені з жаротривкого сплаву ХУ77ТЮР (ГОСТ 5632-72). За кімнатної температури та тиску 100 МПа отримували брикети діаметром 10 мм, які в цих самих формах спікали в печі SNOL 72/100 та піддавал гарячому допресовуванню на пресі ППР400 10Т за різних тисках [23; 24]. З метою запобігання різкому зниженню температури при гарячого пресуванні, контактуючі поверхні пресу і форми ізолювали азбестовими матеріалами. Температуру системи при гарячому допресовуванні знижували з 800 до 770 °С (за швидкості охолодження ~10 °С/хв). Зміна способу спікання, тиску та тривалості перебування системи під тиском була критерієм зміни структури і властивостей КАМ. Зразки пресували за тиску 100; 160 і 200 МПа.

Мікроструктуру металевої зв'язки та перехідної зони алмаз – металева зв'язка зразків КАМ і відповідні дифракційні картини досліджували за допомогою трансмісійного мікроскопу SELMI TEM з потенціалом прискорення 125 кВ (роздільна здатність становила 0,18 нм). Кількісний фазовий склад металевої зв'язки визначали повнопрофільним аналізом з використанням пакету MAUD. Тонкі фольги для дослідження полірували в електроліті 20%HClO₄ + 30%HNO₃ + H₂O. Дифрактограми отримували за допомогою дифрактометра ДРОН 4.13С у випромінюванні мідного аноду. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за стандартною методикою з використанням програмного пакету X-powder [25]. Дифракційний спектр зразків у вигляді набору уточнених значень міжплощинної відстані d_i кристалічної ґратки фази та відносної інтенсивності рефлексів цієї фази I_i ідентифікували, порівнюючи з еталонним за допомогою картотеки ICPDS–ASTM [26]. Морфологію поверхні перехідної зони та її хімічний склад вивчали за допомогою растрового електронного мікроскопу SELMI SEM–106М з потенціалом прискорення 20 кВ. Кількісні розрахунки хімічного складу здійснювали за методикою ZAF корекції та програмного пакету magelanes 3.1. Похибки визначення складу: для важких елементів ~ 0,01 мас.% і легких ~ 1 мас.%. Мікротвердість зразків визначали приладом ПМТ-3 з використанням

індентора Віккерса при навантаженні 4,91 Н. Відбитки наносили у фазах без зерен алмазу. Розміри відбитків вимірювали при збільшенні у 25 разів. Твердість розраховували за формулою $H_b = 0,4636P/x^2$, де P – навантаження; x – діагональ відбитка. Міцність на згин та стискання досліджували за стандартною методикою (похибка $\leq 5\%$). За величину зношування приймали втрату маси зразків. Зважували зразки на аналітичних вагах ВЛА-20г-М з точністю ± 4 мг.

Результати дослідження та їх обговорення

Вихідні речовини і суміші для спікання експериментальних зразків КАМ у початковому стані. На рис. 1 зображено окремі частинки порошоків алмазу (а), заліза (б), міді (в), нікелю (г) та олова (д) для спікання зразків КАМ у вихідному (насіпному) стані, а також вихідної суміші 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn (е) і брикет з неї, одержаний за кімнатної температури та тиску 100 МПа (є).

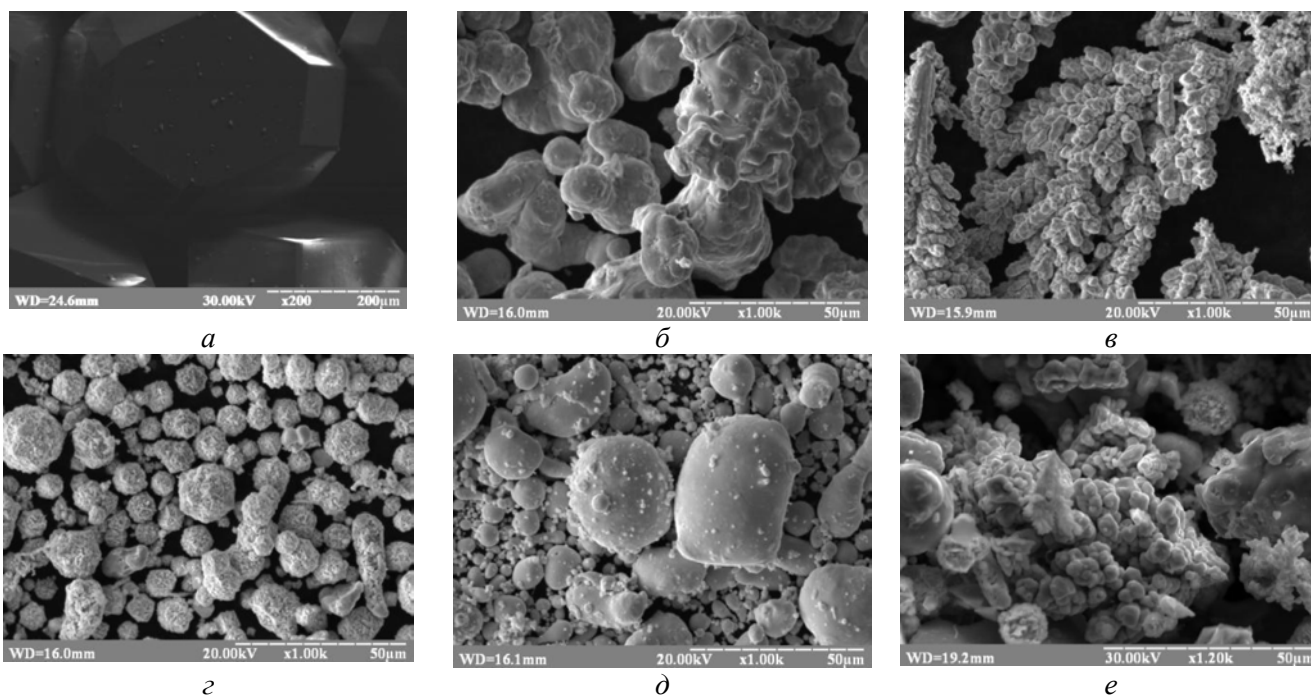


Рис. 1. Мікрофотографії у початковому стані порошоків: а – алмазу; б – заліза; в – міді; г – нікелю; д – олова; е – вихідної суміші 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn

На поверхні алмазних зерен (рис. 1, а) немає дефектів (тріщин, сколів), що свідчить про їх високу якість. Частинки порошку заліза (рис. 1, б) розміром 5–20 мкм округлої форми з дуже щільною структурою, схильні до агломерування внаслідок міжмолекулярної взаємодії. Частинки порошку міді (рис. 1, в) середнього розміру 4–6 мкм мають не таку щільну та тоншу просторову структуру з яскраво вираженими гілками, що зумовлює зниження відносно насипної густини та перешкоджає їх щільному укладанню у вільно насипному стані. Частинки порошку нікелю (рис. 1, г) середнього розміру 6–15 мкм становлять дендрити округлої форми з дуже щільною структурою, що зумовлює, як і в порошках заліза, доволі щільне укладення в насипному стані. Частинки порошку олова (рис. 1, д) переважно округлої форми, іноді видовженої та неправильної. На поверхні цих частинок спостерігаються напливи металу, а також частинки малого розміру (сателіти). Округла форма частинок сприяє їх щільному укладанню в насипному стані.

Форми і розміри порошків заліза, міді, нікелю та олова у вихідній суміші 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn не змінюються (рис. 1, *e*) з відносно рівномірним розподілом компонентів, що суттєво для одержання якісних КАМ.

Внаслідок навантаження при брикетуванні форма частинок змінюється несуттєво, без ознак їх зварювання (рис. 2, *б-д*), хоча порівняно з початковим станом частинки більшою мірою ущільнені (рис. 1, *б-д*). Сферична форма частинок олова при ущільненні змінюється на поліендричну (рис. 2, *г*) У зазначених пресовках спостерігаються несущільності внаслідок недостатнього тиску холодного пресування. Міцність пресовок зумовлюється лише затисканням частинок.

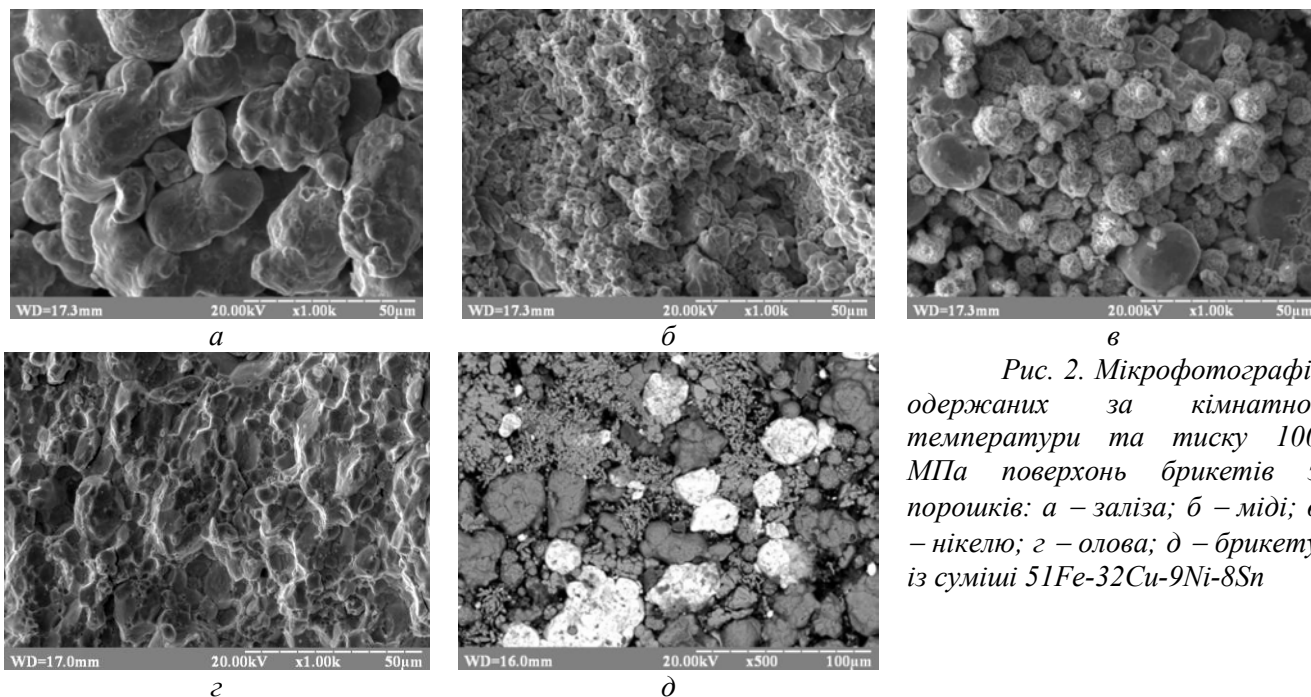


Рис. 2. Мікрофотографії одержаних за кімнатної температури та тиску 100 МПа поверхонь брикетів з порошків: *a* – заліза; *б* – міді; *в* – нікелю; *г* – олова; *д* – брикету із суміші 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn

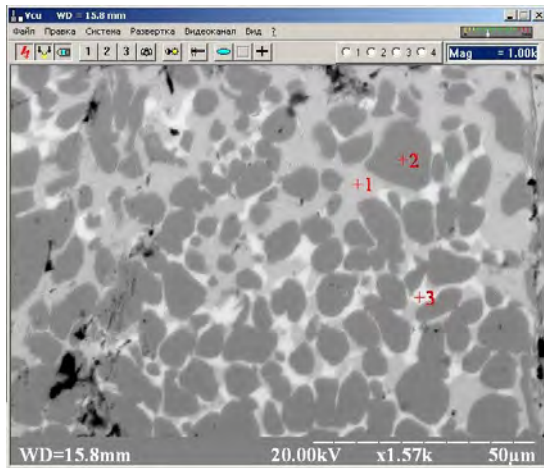
При пресуванні вихідної суміші 51Fe-32Cu-9Ni-8Sn частинки деформуються внаслідок взаємного контактування. У цьому разі складові металевої зв'язки ущільнюються шляхом підлаштування поверхонь суміжних частинок одна до одної. Такий механізм пресування порошків сприяє суттєвому збільшенню площі контакту, що важливо для спікання таких систем [27]. Процес утворення міцної пресовки може також впливати на механізм її руйнування після подальшого спікання. Внаслідок взаємопроникнення частинок знижуватиметься ймовірність утворення крихких сколів навколо контакту і частинки, руйнуючись, краще зрощуватимуться. Методом рентгенівської флюорометрії встановлено, що частка домішок у вихідних речовинах (порошках заліза, міді, нікелю та олова) не перевищує 0,2 мас. %, що свідчить про високу якість порошків, виготовлених в Україні.

Структура і фазовий склад металевої зв'язки

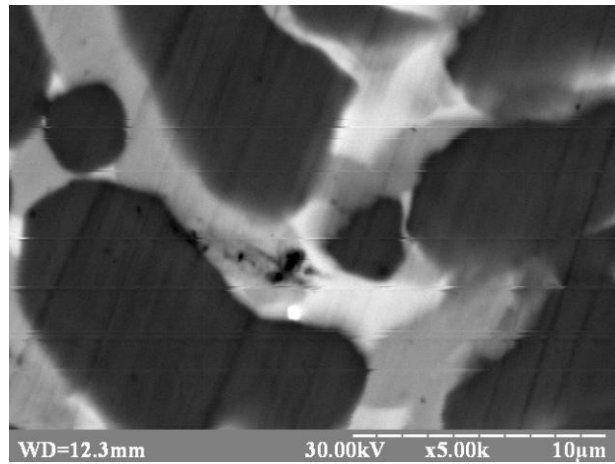
У результаті мікрорентгеноспектрального аналізу виявлено, що зразок КАМ, одержаний з шихти алмаз-(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn) гарячим пресуванням за температури 20–800 °С та тиску 0,5–40 МПа, має гетерофазну структуру (рис. 3).

Структурно зразок складається з твердого розчину на основі міді та олова з незначним вмістом заліза і нікелю (дрібнозерниста сіра фаза) (рис. 3, *a*), твердого розчину на основі заліза та нікелю з незначним вмістом міді та олова у вигляді темних фаз, що значно різняться розмірами (рис. 3, *a*), а також, ймовірно фаз, на основі міді та олова з незначним вмістом нікелю і заліза у вигляді світлих дрібнозернистих фаз (рис. 3, *a*). Результати хімічного аналізу цих фаз наведено в табл. 1.

Утворені фази мають різноманітну конфігурацію, розмір найбільших не перевищує 10 мкм, що набагато менший від розмірів вихідних порошків. Виявлено, що в металевій зв'язці фази розподіляються відносно рівномірно, на міжфазних границях немає тріщин і пор (рис. 3, б), що позитивно впливає на механічні та експлуатаційні властивості зразків КАМ.



а



б

Рис. 3. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу структури зразка алмаз–(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn), одержаного гарячим пресуванням (а, б): сірі фази – твердий розчин на основі міді, олова і заліза (+1), темні – на основі заліза, нікелю, міді та олова (+2), світлі – інтерметалідні фази на основі Cu-Sn (+3)

Згідно з результатами аналізу отриманих даних зразок металевій зв'язки складається з різних фаз, що значно відрізняються елементним складом.

Окремі фрагменти структури металевій зв'язки значно дисперговані без явних порушень суцільності, що зумовлено взаємодією елементів при формуванні композиту. При гарячому пресуванні композиції після появи рідкої фази Cu-Sn, що активує усадку, олово поступово розчиняє мідь. У цьому разі мідь дифундує в олово, а олово – у мідь. При цьому нікель не розчиняється в олові, а олово частково розчиняється в залізі. Крім того, введення до вихідної шихти алмазних зерен може впливати на структуроутворення та фізико-механічні властивості композиту.

Таблиця 1. Хімічний склад металевій зв'язки, мас. %

Сірі фази (+1)

Елемент	Инт.	Погр. %	C %	C-Peig %	ZAF	ZAF-Peig	Валент.	Атом. %	Козф.	Текст
Fe	K	399	10.42	2.18	99.90	1.4292	1.0000	2	0.000	0.000
Fe	L	-2	45.77	0.00	0.0000	0.0000	2	0.000	0.000	
Ni	K	206	15.68	2.18	99.90	1.0358	1.0000	2	0.000	0.000
Ni	L	-17	18.84	0.00	0.0000	0.0000	2	0.000	0.000	
Cu	K	6458	1.92	85.93	99.90	0.9913	1.0000	1	0.000	0.000
Cu	L	154	3.51	0.00	99.90	0.0000	1.0001	1	0.000	0.000
Sn	L	1142	2.24	9.72	99.90	1.1700	1.0003	4	0.000	0.000
Sn	M	-1	121.96	0.00	0.0000	0.0000	4	0.000	0.000	

Темні фази (+2)

Информация

Напряжение (кВ): 20.00
Сумма %: 100.00

Элемент	Инт.	Погр. %	C %	C-Pur %	ZAF	ZAF-Pur	Валент.	Атом. %	Кэф.	Текст
Fe	K 10213	2.17	80.56	99.90	1.0303	1.0000	2	0.000	0.000	
Fe	L -1	98.03	0.00	0.00	0.0000	0.0000	2	0.000	0.000	
Ni	K 876	8.27	11.77	99.90	0.8485	1.0000	2	0.000	0.000	
Ni	L -4	35.33	0.00	0.00	0.0000	0.0000	2	0.000	0.000	
Cu	K 447	12.60	7.35	99.90	0.8363	1.0000	1	0.000	0.000	
Cu	L 3	58.68	0.00	99.90	0.0000	1.0001	1	0.000	0.000	
Sn	L 49	16.95	0.32	99.90	1.5883	1.0003	4	0.000	0.000	
Sn	M -1	143.93	0.00	0.00	0.0000	0.0000	4	0.000	0.000	

Світлі фази (+3)

Информация

Напряжение (кВ): 20.00
Сумма %: 100.00

Элемент	Инт.	Погр. %	C %	C-Pur %	ZAF	ZAF-Pur	Валент.	Атом. %	Кэф.	Текст
Fe	K 534	7.14	4.28	99.90	1.1120	1.0000	2	0.000	0.000	
Fe	L -2	51.56	0.00	0.00	0.0000	0.0000	2	0.000	0.000	
Ni	K 703	6.12	7.77	99.90	1.0159	1.0000	2	0.000	0.000	
Ni	L -13	21.89	0.00	0.00	0.0000	0.0000	2	0.000	0.000	
Cu	K 4410	2.12	60.89	99.90	0.9803	1.0000	1	0.000	0.000	
Cu	L 93	5.10	0.00	99.90	0.0000	1.0001	1	0.000	0.000	
Sn	L 2945	2.39	27.06	99.90	1.1116	1.0003	4	0.000	0.000	
Sn	M -3	39.42	0.00	0.00	0.0000	0.0000	4	0.000	0.000	

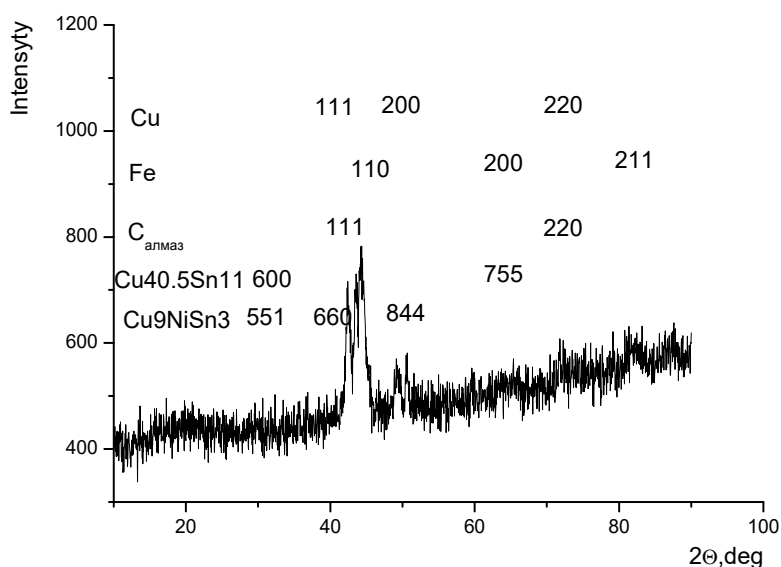


Рис. 4. Рентгенограмма з поверхні зразка КАМ, одержаного з шихти алмаз–(51Fe–32Cu–9Ni–8Sn) гарячим пресуванням

Рентгенограму зразка КАМ алмаз–(51Fe–32Cu–9Ni–8Sn), отриманого гарячим пресуванням за тиску 0,5–40 МПа та температури 20–800 °С показано на рис. 4. Зареєстровані на рентгенограмі інтерференційні максимуми від площин (111) і (220) для фаз С_{алмаз}; (111), (200) і (220) – міді ($a = 3,615 \text{ \AA}$); (110), (200) і (211) – заліза ($a = 2,8664 \text{ \AA}$); (600), (755) – Cu_{40,5}Sn₁₁ ($a = 18,011 \text{ \AA}$); (551), (660) і (844) – Cu₉NiSn₃ ($a = 18,01 \text{ \AA}$) відповідають даним картотеки ASTM [26] та експериментальним даним для міді та заліза [28]. Дифракційні дані (міжплощинна відстань, відносна інтенсивність, кути 2 θ), фази та індекси кристалічної

ґратки (hkl), що відповідають рентгенівським інтерференційним максимумам, наведено в табл. 2. З аналізу отриманих результатів випливає, що при формуванні зразка КАМ внаслідок взаємодії

елементів утворюються інтерметаліди $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$, Cu_9NiSn_3 і тверді розчини на основі заліза та нікелю, що підтверджується зміною параметрів кристалічної ґратки порівняно з чистими елементами для заліза ($a = 2,864 \text{ \AA}$) і міді ($a = 3,615 \text{ \AA}$).

Таблиця 2. Характеристика зразка металевої зв'язки КАМ, одержаного з вихідної шихти

d_i , нм	2θ , град	I_i	Фаза	hkl
0,30192	29,5879	616,63	Cu_9NiSn_3 , $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$	551, 600
0,21278	42,4848	838,69	$\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$	660
0,20781	43,5515	917,95	Cu_9NiSn_3 , Cu	111
0,20478	44,2303	988,82	C	111
0,20351	44,6182	761,82	Fe	110
0,18290	49,4667	489,59	Cu_9NiSn_3	844
0,18030	50,6303	678,86	Cu, $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$	200, 755
0,155501	59,6485	335,76	Cu_9NiSn	1200
0,11757	81,9515	391,59	Fe	211

Слід відзначити, що при дослідженні даної композиції мікрорентгеноспектральним аналізом утворення інтерметалідів $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$ і Cu_9NiSn_3 не виявлено, що обумовлено точністю самого методу. Ці нові фази впливають на структуру та механічні властивості композитів. Нижче розглянуто еволюцію зеренної структури зразків КАМ, одержаних гарячим пресуванням.

Результати структурного дослідження зразків КАМ методом просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) показано на рис. 5. Як бачимо, структура металевої зв'язки в околі алмазного зерна складається з фаз міді, контакт алмаз – металева зв'язка щільний, границі між зернами тонкі, чітко сформовані, без видимих пор і тріщин (рис. 5, а і в), що позитивно впливає на алмазоутримання, механічні та експлуатаційні властивості. У цьому разі структурно металева зв'язка має зернисту будову матеріалу (фазу міді) з включеннями іншої фази як по межах зерен, так і рівномірно розподіленими в матриці зерна. Результати аналізу цих зображень свідчать, що між частинками міді є суцільні фізичні контакти. Це закономірно, тому що за дії тиску при контакті поверхонь вони легко зближуються на відстані, що дорівнюють міжатомній.

На кільцевих відбитках мікроелектронограми досліджуваного зразка чітко видно фази міді (рис. 5, б, г). Зерна цієї фази бездефектні, текстуровані за напрямками (200), (111) і (220).

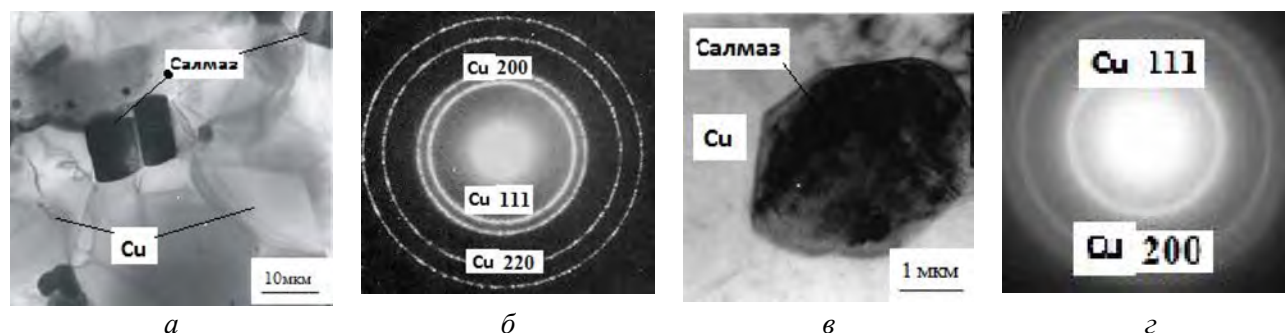


Рис. 5. Електронно-мікроскопічні зображення поверхонь зразка КАМ (а, в) і мікроелектронограми фрагментів (б, г), одержаного з шихти алмаз–(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn) гарячим пресуванням

Наявність дифракційних максимумів на кільцевих відбитках свідчить про текстуру, а також низький ступінь кристалічності цієї фази. Дислокаційна картина металевої зв'язки неоднорідна з явними максимумами та мінімумами за щільністю ямок травлення, що ідентифікуються як виходи дислокацій на поверхню зерен міді (рис. 6, а). При цьому інтенсивно виявляються дефекти. На рис. 6,

a показано лінії ковзання, що утворюються, вочевидь, з посиленням щільності дислокацій. Слід зауважити, що в сусідніх зернах лінії ковзання мають різні напрями.

Це свідчить про те, що зерна деформується по-різному, зміщуючись один щодо іншого. У разі порушення їх взаємозв'язку іноді з'являються тріщини.

Особливість мікроструктури металевої зв'язки полягає в наявності фаз Cu_9NiSn_3 (рис. 6, *в*) та дислокаційних петель, що утворилися в умовах взаємодії елементів при спіканні. Поблизу дрібніших частинок заліза щільність утворених інтерметалідів (Cu_9NiSn_3) дещо вища (рис. 6, *в*). Аналізуючи мікроструктуру отриманих зразків, зауважимо, що пластичні зсуви в Cu здійснюються повними дислокаціями і сприяють вже після 4 хв процесу утворенню скупчень дислокацій високої щільності у формі контурів вигину (рис. 5, *a* і рис. 6, *а*). Такі контури є ознакою утворення у кристалах зон пружно-пластичного вигину ґратки [29].

Поява таких зон зумовлює виникнення переважно структур з орієнтуванням, що постійно змінюється. Динамічні перебудови дефектної структури в зернах Cu відбуваються в такій послідовності. Спочатку розсіюються дислокаційні скупчення, з яких складаються контури вигину. Потім утворюються субграниці різного структурного стану: у формі неупорядкованих груп дислокацій, плоских та лінійних скупчень дислокацій. Часто субзерна обмежені сполученням границь різного структурного стану (рис. 6, *а, в*). На кільцевих відбитках мікроелектронограми (МЕГ) досліджуваного зразка чітко видно присутність міді (рис. 6, *б*), заліза і фаз Cu_9NiSn_3 (рис. 6, *г*), що свідчить про трифазну структуру металевої зв'язки. Зерна фази міді текстуровані за напрямком (111) і (220). Зерна фази заліза текстуровані за напрямком (111), а Cu_9NiSn_3 – за напрямком (511).

Як впливає з результатів дослідження, ріст і заліковування дефектів при гарячому пресуванні у зв'язці композиту визначають дислокаційні механізми. Дефекти або заліковуються за дії навантажень стискання, розпадаючись на дислокаційні петлі, або зростають при напруженні розтягування, випускаючи міжвузлові петлі. Згідно з отриманими результатами елементи активно взаємодіють при формуванні композиції, що спричиняє утворення нових фаз $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$ і Cu_9NiSn_3 і можливість впливу на фазоутворення та одержання КАМ гарячим пресуванням.

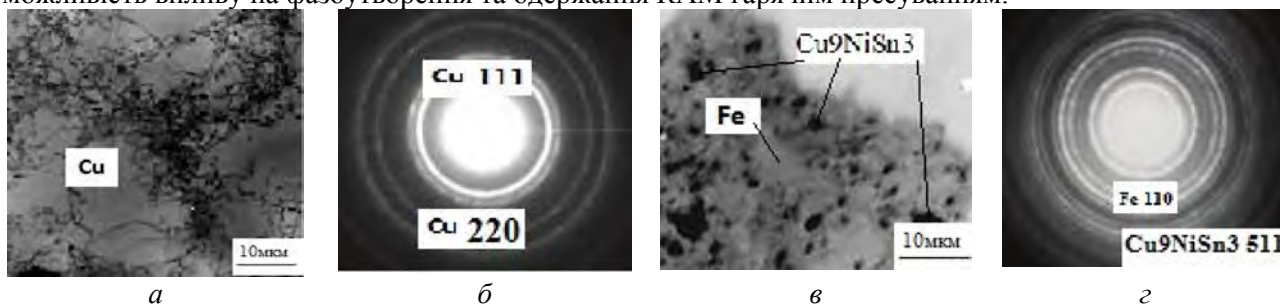


Рис. 6. Електронно-мікроскопічні зображення структури ділянок металевої зв'язки (*а, в*) і мікроелектронограми її фрагментів (*б, г*) зразка КАМ, одержаного гарячим пресуванням

Порівняння особливостей структури та властивостей композитів алмаз–(Fe-Cu-Ni-Sn), одержаних гарячим пресуванням і спіканням у прес-формі в печі з гарячим допресуванням

У результаті порівняння структури КАМ складу алмаз–(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn), одержаних гарячим пресуванням, зі структурою аналогічних КАМ, одержаних спіканням у печі в середовищі водню у прес-формах за температури 800 °С упродовж 1 год з подальшим гарячим допресуванням при тиску 100, 160 і 200 МПа [10, 15], виявили як їх загальну ідентичність, так і принципові відмінності. Такі відмінності характерніші для композиції при її спіканні у прес-формах з гарячим допресуванням [10, 15]. Так, структури металевої зв'язки зразків КАМ першого і другого типу ідентичні, складається з твердих розчинів на основі заліза та міді змінного складу і сполук Cu_9NiSn_3 . Зауважимо, що у структурі металевої зв'язки зразків першого типу містяться фази $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$, у структурі металевої зв'язки зразків другого типу – фази Ni_3Sn .

Найістотніша відмінність структури зразків другого типу полягає в наявності перехідної зони алмаз – металева зв'язка (рис. 7) [15].

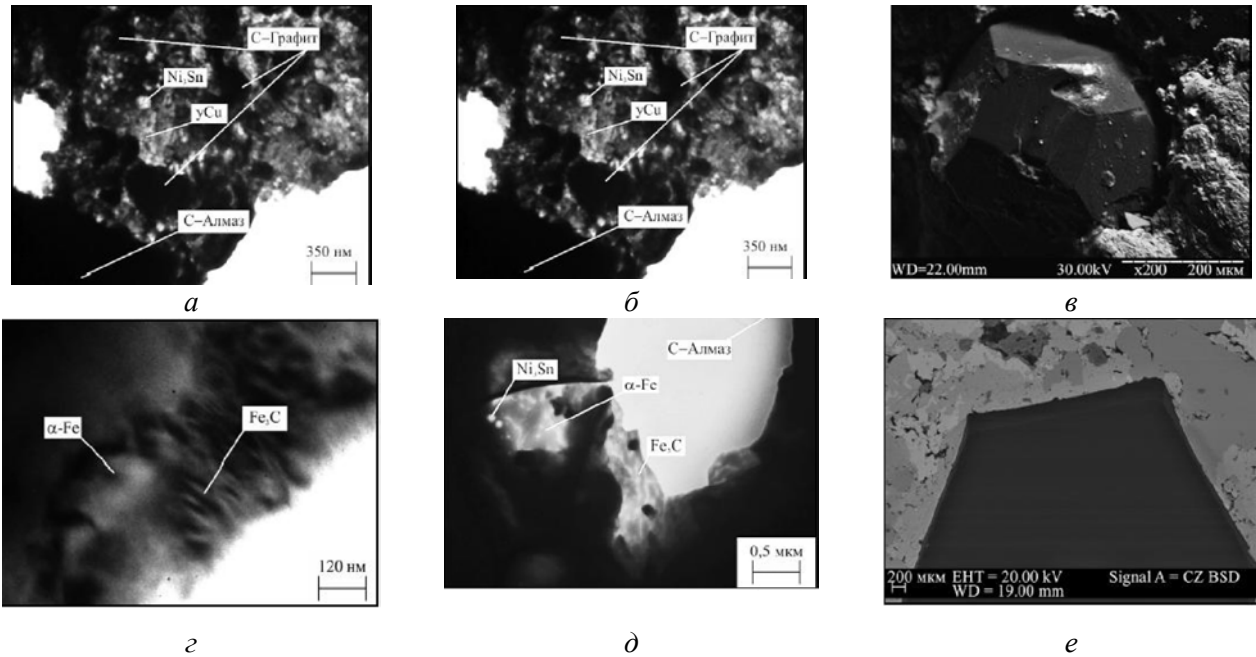


Рис.7. Електронно-мікроскопічні зображення структури зразків КАМ, одержаних з шихти алмаз-(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn) спіканням у прес-формі в печі за температури 800 °С упродовж 1 год з гарячим допресовуванням: а – при $p = 100$ МПа; б, в – при $p = 160$ МПа; г – е – при $p = 200$ МПа; а, б, г, д – ПЕМ-зображення перехідної зони алмаз – металева зв'язка; в, е – РЕМ-зображення зв'язки в околі алмаза

Згідно з результатами аналізу [15] перехідна зона в КАМ, отриманих за недостатнього тиску (нижче 200 МПа) та тривалості гарячого допресовування (3 хв), складається з фаз γ -Cu, Ni_3Sn із графітовими включеннями (рис. 7, а), що спричиняється до її передчасного руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування і випадіння зерен алмазів зі зв'язки та інтенсивного зношування КАМ (рис. 7, б, в). При спіканні композиції евтектична рідина в системі Cu-Sn контактує з алмазом і перешкоджає взаємодії вуглецю (0,0150–0,0180 мас. %), який отримується внаслідок графітизації поверхні алмазних зерен при формуванні композиції на етапі спікання з твердою фазою α -Fe. Усе це спричиняє утворення графітових включень у перехідній зоні, що погіршує механічні та експлуатаційні властивості таких композитів. Основна відмінність структури перехідної зони КАМ, одержаних за тиску щонайменше 200 МПа, від структури КАМ, виготовлених за нижчому тиску, полягає у вмісті в перших прошарків Fe_3C нанорозмірної товщини та відсутності графітових включень (рис. 7, г, д). Це зумовлено тим, що вуглець, який отримано при графітизації поверхневих шарів алмазних зерен при спіканні композиції, провзаємодіяв з α -Fe при гарячому допресовуванні, утворюючи карбіди заліза. У результаті значно поліпшилось алмазоутримання (рис. 7, е). З порівняння характеру взаємодії та структури КАМ, одержаних гарячим пресуванням і спіканням у прес-формі в печі з подальшим гарячим допресовуванням, впливає, що у структурі композиційних матеріалів першого типу не виявляються графітові включення та несучільності на границі розподілу алмаз – металева зв'язка, а також нанорозмірні утворення Fe_3C (див. рис. 5 і 6). Це спричинено відсутністю вуглецю через нетривалість спікання. У цьому разі на границі поділу алмаз – металева зв'язка спостерігається ідеальний механічний контакт (алмазні зерна затиснуті фазами міді та заліза) за відсутності несучільностей, пор та графітових включень, що позитивно впливає на алмазоутримання, механічні та експлуатаційні властивості таких КАМ.

Мікротвердість і границі міцності під час згинання та стискання досліджуваних зразків наведено в табл. 3.

Таблица 3. Механічні властивості отриманих зразків КАМ

Тиск, МПа	Тривалість процесу, хв	Мікротвердість H_v , ГПа			Границя міцності під час стискання σ_c , МПа	Границя міцності під час згинання, σ_z , МПа
		γ -Cu	Ni ₃ Sn	α -Fe		
Спінання у прес-формах в печі з гарячим допресовуванням [15]						
100	2	2,60	2,76	2,93	730	620
160	2	2,70	2,82	3,46	750	645
160	3	2,80	3,03	3,98	780	655
200	2	2,92	3,48	4,12	840	675
200	3	2,99	3,63	4,34	846	680
Гаряче пресування						
20	5	2,88	–	4,18	842	790
40	5	2,90	–	4,36	845	810

Як бачимо, механічні властивості КАМ складу алмаз–51Fe–32Cu–9Ni–8Sn залежать як від способу, так і технологічних параметрів їх одержання. Наприклад, зі збільшенням тиску гарячого допресовування з 100 до 200 МПа та тривалості процесу з 2 до 3 хв після спікання композиції у прес-формі в муфельній печі за температури 800 °С упродовж 1 год мікротвердість ділянок зв'язки для фаз γ -Cu підвищилась з 2,60 ГПа (зразок 1) до 2,99 ГПа (зразок 5), для Ni₃Sn – з 2,76 до 3,63 ГПа та для α -Fe – з 2,93 до 4,34 ГПа.

При цьому границі міцності під час стискання підвищується з 730 до 846 МПа, а при згинанні – з 640 до 680 МПа. Мікротвердість ділянок металеві зв'язки і границі міцності під час стискання зразків КАМ, одержаних гарячим пресуванням, змінилися неістотно, а границя міцності під час згинання підвищилась з 640 до 810 МПа, що важливо для розроблення технології одержання КАМ з підвищеними механічними і експлуатаційними властивостями та інструментів на їх основі.

Зміна мікротвердості, границі міцності під час стискання та згинання досліджуваних зразків свідчить про те, що елементи при їх одержанні взаємодіють по-різному, залежно від способу та технологічних параметрів їх одержання, що по-різному впливає на структуру і властивості КАМ.

На зносостійкість випробовували зразки КАМ за допомогою спеціального стенду шліфуванням кварцитового пісковика при вертикальному навантаженні на зразок 100 Н, швидкості ковзання 4 м/с упродовж 600 с. Як охолоджувальну рідину використовували звичайну воду. Зносостійкість зразків визначали ваговим методом. Результати випробувань наведено в табл. 4.

Таблица 4. Результати випробувань на зношування отриманих зразків КАМ

Тиск, МПа	Тривалість процесу, хв	Масове зношування I_m , г
Спінання у прес-формах у печі з гарячим допресовуванням		
100	2	0,96
160	2	0,84
160	3	0,75
200	2	0,68
200	3	0,54
Гаряче пресування		
20	5	0,58
40	5	0,39

Згідно з цими результатами масове зношування зразків КАМ, як і механічні властивості, залежить від способу та технологічних режимів їх одержання. Так, порівняльні результати засвідчили, що після шліфування кварцитового пісковика в однакових умовах в результаті підвищення тиску

гарячого допресовування з 100 до 200 МПа масове зношування I_m менше, ніж зразків, отриманих за нижчого тиску при гарячому допресовуванні зразка. Цей ефект пов'язаний з тим, що при гарячому допресовуванні композиції вуглець, який утворився в результаті графітизації поверхні алмазів при спіканні у прес-формах в печі, провзаємодіяв з α -Fe з утворенням у перехідній зоні наноструктури з Fe_3C (див. рис. 7, з, д). Схожа тенденція залежності зношування від тиску зберігається для зразків КАМ, одержаних гарячим пресуванням. Виявлено, що при підвищенні тиску гарячого пресування композиції з 20 до 40 МПа масове зношування I_m зменшується (див. табл. 4). Це зумовлено тим, що за підвищення тиску гарячого пресування композиції границя міцності під час згинання суттєво підвищується. При цьому зносостійкість зразків КАМ, одержаних гарячим пресуванням, на відміну від зносостійкості зразків КАМ, одержаних спіканням у прес-формі в печі з гарячим допресовуванням підвищується значніше.

Таким чином, одержані результати свідчать про те, що застосована технологія забезпечує поліпшення структури та механічних властивостей композитів алмаз-(Fe-Cu-Ni-Sn) шляхом формування металевої зв'язки з підвищеними параметрами міцності. Встановлені закономірності актуальні і вагомі як для теорії, оскільки поглиблюють відомі підходи до прогнозування фізичного стану алмазовмісних композицій при їх формування, так і для технології, оскільки сприяють впливу на взаємодію елементів у потрібному напрямі та одержанню КАМ з новими корисними властивостями.

Висновки

1. Досліджено структуру та властивості композиційних матеріалів складу алмаз-(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn), отриманих гарячим пресуванням за тиску 0,5–40 МПа та температури 20–800 °С і спіканням у прес-формі в печі в середовищі водню за температури 800 °С упродовж 1 год з гарячим допресовуванням за різного тиску. Встановлено низку переваг гарячого пресування порівняно зі спіканням у прес-формах в печі з гарячим допресовуванням.

2. Гаряче пресування дозволяє сформувати структуру металевої зв'язки, яка складається з твердих розчинів на основі заліза і міді змінного складу і фаз $Cu_{40,5}Sn_{11}$ і Cu_9NiSn_3 , що забезпечує високу адгезію алмазних зерен до металевої зв'язки, покращення механічних властивостей та суттєве підвищення зносостійкості композиційних матеріалів.

3. Підвищення тиску гарячого допресовування з 100 до 200 МПа композиції алмаз-(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn) після спікання у прес-формі за температури 800 °С упродовж 1 год дає змогу отримувати в перехідній зоні алмаз – металева зв'язка замість часточок структурно вільного графіту, що утворюється при графітизації поверхні алмазних зерен, нанокарбіди Fe_3C , наявність яких забезпечує підвищення зносостійкості таких композитів.

4. Границя міцності під час згинання і зносостійкість зразків КАМ, отриманих гарячим пресуванням, відповідно в 1,3 і 2,4 раза вищі, ніж при спіканні у прес-формах у печі з гарячим допресовуванням.

5. Суттєве підвищення зносостійкості КАМ, отриманих гарячим пресуванням, зумовлено застосуванням тиску 40 МПа, що забезпечує поліпшення границі поділу алмаз – металева зв'язка та зміцнення безпосередньо металевої зв'язки.

Исследованы структура и свойства композиционных материалов алмаз-(Fe-Cu-Ni-Sn), полученных горячим прессованием при температуры 20–800 °С и давлении 0,5–40 МПа и спеканием в пресс-форме в печи в водороде при температуре 800 °С в течение 1 ч с горячим допрессовыванием при различном давлении. Структурные, химические, морфологические и трибологические свойства композитов определяли дифракцией рентгеновских лучей, фотоэлектронной рентгеновской скопией, растровой и просвечивающей электронной микроскопией, методом «штифт на круге» и испытанием на износостойкость. Установлено, что при горячем прессовании по сравнению со спеканием в пресс-форме в печи с горячим допрессовыванием износостойкость композита повышается в 2,4 раза. Высокая износостойкости композита обусловлена улучшением алмазообразования вследствие повышения прочности контакта алмаз – металлическая связки и формирования устойчивой к преждевременному разрушению структуры металлической связки, а также повышения предела прочности при сжатии.

Ключевые слова: алмаз, железо, медь, олово, взаимодействие, прослойка, переходная зона, композит, обезуглероживание, давление, температура, свойства, износостойкость.

A comparative study of the structure and properties of the diamond composite materials (Fe-Cu-Ni-Sn), obtained by hot pressing (pressure 0,5–40 MPa, temperature of 20–800 °C) and the sintering of the mold (in hydrogen temperature is 800 °C, duration 1 hour) with hot before pressure at different pressure. Found that compared to hot pressing with a before pressure agglomeration enables a 2,4 fold increase the wear resistance of the composite. High wear resistance of composites is due to the improvement of diamond by increasing of the contact diamond–metal bond and the formation of a stable to premature failure of the structure of the metallic bond, as well as an increase in the compressive strength of the border.

Key words: diamond, iron, copper, tin, interaction, interlayer, transition zone, phase, composite, decarburization, pressure, temperature, structure, properties, wear resistance.

Література

1. Бондаренко Н. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Н. А. Бондаренко, А.Н. Жуковский, В. А. Мечник; под ред. Н. В. Новикова. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
2. Новиков Н. В. 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. – Т. 7. – № 3. – С. 71–77.
3. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств. / Н. А. Новиков, Н. А. Бондаренко, О. Г. Кулик и др. // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № 3. – С. 79–87.
4. Бондаренко Н. А. Анализ основных теорий спекания материалов. 1. Спекание в изотермических и неизотермических условиях (обзор) / Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В.А. Мечник // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 6. – С. 3–17.
5. Бондаренко Н. А. Анализ основных теорий спекания материалов. 2. Химические реакции и процессы зародышеобразования. Основные положения моделирования спекания сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов (обзор) / Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 1. – С. 3–15.
6. Бондаренко М. О. Особливості усадки і її швидкості в системі $C_{\text{алмаз}}\text{-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB}_2$ при гарячому пресуванні зразків, попередньо отриманих вільним спіканням / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, М. В. Супрун // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 4. – С. 29–39.
7. Бондаренко М. О. Енергетичний стан і механізми перенесення маси при гарячому пресуванні сплавів Fe-Cu-Ni-Sn і Fe-Cu-Ni-Sn-CrB₂ / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, М. В. Супрун // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 2. – С. 463–472.
8. Мечник В. А. Оцінка впливу взаємодії вуглецю із сполуками карбідів, боридів, нітридів і силіцидів на структуру і властивості композитів алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn / В. А. Мечник // Проблеми машиностроения. – 2011. – Т. 11. – № 5. – С. 72–75.
9. Мечник В. А. Вплив домішок CrB₂, TiB₂ і WC на структуроутворення в системі алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn: Отримання, властивості, застосування / В. А. Мечник // Физическая инженерия поверхности. – 2013. – Т.11. – №4. – С.378–392.
10. Мечник В.А. Композиційні алмазовмісні матеріали алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn з прогнозовано стабільними характеристиками / В. А. Мечник // Фізико-хімічна механіка матеріалів.–2012.–№ 5.–С. 34 – 42.
11. Горячее прессование нанопорошков монокарбида вольфрама при нагревании электрическим током / Э. С. Геворкян, Л. А. Тимлфеева, В. А. Чишкала, П.С. Кислый // Наноструктурное материаловедение . – 2006. – №2. – С. 46 – 51.

12. Фазовые и структурные состояния в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония. / Э. С. Геворкян, О. М. Мельник, В. А. Чишкала, В. В. Сирота // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – №7 – 8.
13. Получение материалов из нанопорошков оксида алюминия с применением современных методов консолидации / П. С. Кислый, Э. С. Геворкян, В. А. Шкуропатенко, Ю. Г. Гуцаленко // Сверхтвердые материалы. – 2010. – №5. – С. 28 – 35.
14. Геворкян Э. С. Некоторые особенности структурообразования циркониевой керамики с добавками нано-WS / Э. С. Геворкян, О. М. Мельник, В.А. Чишкала // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №7-8. – С.22 – 26.
15. Мечник В. А. Одержання композиційних матеріалів алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn підвищеної зносостійкості / В. А. Мечник // Порошкова металургія. – 2013. – № 9/10. – С.115 – 127.
16. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз–твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью / Н. А. Бондаренко, Н.В. Новиков, В. А. Мечник и др. // Сверхтвердые материалы. – 2004. – №6. – С.3 – 14.
17. Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. 2. Результаты аттестации структурного состояния сверхтвердых материалов состава алмаз – твердый сплав ВК6 / Н. В. Новиков, Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 2. – С. 107 – 116.
18. Мечник В.А. Структурные особенности и свойства композитов алмаз–(51Fe+32Cu+9Ni+8Sn), отличающихся способами спекания / В.А. Мечник // Наук. вісн. нац. гірничого ун-ту. – 2007. – № 7. – С. 10 – 14.
19. Интенсивное электроспекание алмазосодержащих композиционных материалов / А. Л. Майстренко, С. А. Иванов, В. П. Переяслов, М. Н. Волошин // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 5. – С. 39 – 45.
20. Исследование механизма и кинетики уплотнения при интенсивном электроспекании. Сообщение 1. Лабораторные исследования / В. И. Куц, С. А. Иванов, А. Л. Майстренко, В. П. Переяслов // Сверхтвердые материалы. – 2007. – № 2. – С. 18 – 25.
21. Исследование механизма и кинетики уплотнения при интенсивном электроспекании. Сообщение 2. Теоретическая модель и ее проверка / В. И. Куц, С. А. Иванов, А. Л. Майстренко, В. П. Переяслов // Сверхтвердые материалы. – 2007. – № 4. – С. 21 – 29.
22. Пат. 72841 Україна, МПК (2012.01) В22F3/00. Пристрій для гарячого пресування порошоків шляхом прямого пропускання електричного струму / М. О. Азаренков, Е. С. Геворкян, С. В. Литовченко та ін.; заявник і патентовласник Е.С. Геворкян.– № у 201203031. Заяв. 15.03.2012; опубл. 27.08.2012; Бюл. № 116. – 6 с.
23. Пат. 64274 Україна, МПК В24D3/04, В22F3/12, Е21В10/46, С22С29/14. Шихта для виготовлення абразивного матеріалу / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, О. М. Жуковський та ін.; заявник і патентовласник ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України.– Заяв. 24.02.2003; опубл. 15.12.2005; Бюл. № 12. – 5 с.
24. Пат. 63989 Україна, МПК В24D3/04, В24D3/06. Надтвердий композиційний матеріал / М. О. Бондаренко, А. Ф. Лисовський, В. А. Мечник; заявник і патентовласник ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України. – Заяв. 04.04.2011; опубл. 25.10.2011; Бюл. № 20. – 4 с.
25. Kraus W. Powder Cell–A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. – 1996. – N. 29. – P. 301–303.
26. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). // Intern, Centre for diffraction data. – USA, – 1988. – 432 p.
27. Selig R. P. Fundamentals of pressing of metal powder. IR.P. Selig; ed. by W. E. Kingston // The Physics of Powder Metallurgy. – McGraw-Hill, Book Comp. Inc. 1951. – P. 344–371.

28. *Свойства* элементов: В 2 ч. Ч. 1. Физические свойств : Справочник / Под ред. Г.В. Самонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
29. Константинова Т. Е. Мезоструктура деформированных сплавов / Т. Е. Константинова: – Донецк: ДонФТИ НАН Украины, 1997. – 168 с.

Надійшла 15.05.15

УДК 577.1;60-022.513.2

А. Н. Панова, канд. техн. наук¹, **В. Ю. Долматов**, д-р. техн. наук², **Н. И. Канюк**, канд. биол. наук³,
Г. Г. Цапюк, канд. хим. наук⁴, **М. А. Серга**, канд. техн. наук¹,
А. А. Беда⁴, **Д. В. Туркевич**¹, кандидаты химических наук

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург,
Российская Федерация

³Институт биохимии им. А. В. Палладина НАН Украины, г. Киев

⁴Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Исследовано влияние добавок алюминия в исходные смеси взрывчатых веществ на физические, физико-химические и биофизические свойства порошков детонационного наноалмаза (ДНА). Установлено, что ДНА, предположительно, легированные алюминием, имеют более дефектную структуру, развитую поверхность и характеризуются большей интенсивностью флуоресценции при возбуждении лазерным излучением с различными длинами волн, чем ДНА, полученные из чистой смеси взрывчатых веществ. Показана возможность создания композитов ДНА и активных веществ (доксорибуцин) для визуализации в оптической микроскопии, а также получения основы, взаимодействующей с мембранами клеток или проникающей внутрь клеток.

Ключевые слова: наноалмаз, флуоресценция, структура, легирование, оптическая микроскопия, доксорибуцин, *Saccharomyces cerevisia*.

В настоящее время существует широкий спектр органических красителей и меток, применяемых при исследовании биологических объектов методом конфокальной микроскопии [1].

Синтетические алмазы статического и динамического методов синтеза при возбуждении УФ-светом не люминесцируют, тогда как при возбуждении рентгеновскими лучами и электронами наблюдается свечение, центрами которого являются дефектные центры в кристаллической решетке алмаза [2].

Для наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) характерна интенсивная флуоресценция в видимом диапазоне [3], возникающая вследствие образования точечных дефектов, в том числе, отрицательно заряженных центров вакансия–азот (N–V)⁻. Данные центры образуются, как правило, при синтезе ДНА [4]. Интенсивное поглощение света наноалмазами наблюдается на длине волны ~560 нм, а максимум флуоресценции при ~700 нм [3]. Время жизни флуоресценции наноалмазов детонационного синтеза составляет ~11 нс [5], что значительно превышает собственную флуоресценцию клеток.

Получение ДНА с различной дефектностью возможно за счет введения различного типа легирующих добавок непосредственно в смесь взрывчатых веществ (ВВ), применяемых при их синтезе.

Целью данной работы было изучение влияния добавок металлического алюминия к исходной смеси ВВ при детонационном синтезе порошков ДНА на их физические, физико-химические и биофизические свойства.