

УДК 620.22 – 419:621.921.34

В. А. Мечник, канд. техн. наук

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

(м. Київ, e-mail: vlad.me4nik@ukr.net)

ОЦІНКА ВПЛИВУ ВЗАЄМОДІЇ ВУГЛЕЦЮ ІЗ СПОЛУКАМИ КАРБІДІВ, БОРИДІВ, НІТРИДІВ І СИЛІЦИДІВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ АЛМАЗ–Fe-Cu-Ni-Sn

У рамках теорії пружності отримано вираз для визначення енергії, необхідної для входу атома вуглецю в кристалічну решітку карбідів, боридів, нітридів, силіцидів перехідних металів Ti, V, Cr, Mo, Nb, Hf, Cr, W і Zr, а також сполук кремнію і бору, що дозволяє оцінити їх вклад на структуру і властивості композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) системи Алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn в процесі їх одержання. Встановлено, що введення добавки CrB₂ до вихідної шихти Алмаз–51%Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn на відміну від добавок інших тугоплавких сполук забезпечує повне знеуглецювання в перехідній зоні алмаз–матриця шляхом утворення прошарків Cr₃C₂, Cr₇C₃ і Fe₃C нанорозмірних (5–40 нм) товщин та істотне підвищення зносостійкості КАМ. Із застосуванням одержаної формули та комплексу методів фізичного матеріалознавства встановлені параметри складу і р-Т-t умови гарячої допресовки алмазовмісних систем, які дозволяють набувати кращих фізико-механічних властивостей КАМ, ніж у КАМ, виготовлених промисловими технологіями.

В рамках теорії упругості получено выражение для определения энергии, необходимой для внедрения атома углерода в кристаллическую решетку карбидов, боридов, нитридов, силцидов переходных металлов Ti, V, Cr, Mo, Nb, Hf, Cr, W и Zr, а также соединений кремния и бора, которое позволяет оценить их роль на структуру и свойства композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ) системы Алмаз–Fe-Cu-Ni-Sn в процессе их формирования. Установлено, что введение добавки CrB₂ в состав исходной шихты Алмаз–51%Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn в отличие от добавок других тугоплавких соединений обеспечивает полное обезуглероживание в переходной зоне алмаз–матрица путем образования прослоек Cr₃C₂, Cr₇C₃ и Fe₃C наноразмерных (5–40 нм) толщин и существенное повышение износостойкости КАМ. С использованием полученного выражения и комплекса методов физического материаловедения установлено параметры состава и р-Т-t условия горячей допрессовки алмазосодержащих систем, которые позволяют получать лучшие свойства КАМ, чем в КАМ, изготовленных по промышленным технологиям.

1. Актуальність проблеми

Розвиток каменеобробної, добувної та будівельної промисловості України вимагає від матеріалознавців створення нових композиційних алмазовмісних матеріалів із необхідним комплексом фізико-механічних властивостей і прогресивних технологій їх отримання. У промислових умовах такі КАМ виготовляють гарячим ізостатичним пресуванням, вільним спіканням, вільним спіканням з наступною гарячою допресовкою та гарячим пресуванням. Особливе місце серед зазначених матеріалів займають КАМ на металевих зв'язках, що вміщують залізо, мідь, нікель і олово. Це пов'язано із тим, що вони використовуються для виготовлення відрізних кругів, канатних пил, свердл-коронки та шліфувальних і полірувальних інструментів [1]. Ці КАМ мають ряд певних переваг у порівнянні з їх аналогами, поширеними зараз. До таких переваг належать: присутність рідкої фази у системі Cu-Sn-Ni при відносно низькій температурі спікання, що дозволяє зберегти міцність алмазів; здатність складових зв'язки до холодного пресування та відносно високі значення її теплопровідності і в'язкості, що дозволяє одержати КАМ різної форми з високою щільністю компонентів; ви-

сокі показники різальних властивостей, що дозволяє їх використовувати для обробки різних гірських порід. Проте, ці КАМ не позбавлені також недоліків: їх зносостійкість помітно нижча зносостійкості КАМ на кобальтовій основі; недостатня твердість металевої зв'язки та низькі значення границі міцності на стиск, що не дозволяє досягти високої стійкості КАМ проти абразивного зношування; перехідна зона алмаз–матриця здебільшого схильна до утворення графітових включень, що є причиною її руйнування по механізму інтенсивного розтріскування та передчасного випадіння алмазів з матриці [2, 3].

Для того щоб в таких КАМ відтворилися унікальні властивості алмазу, зокрема теплопровідність, твердість, міцність та зносостійкість, у зв'язці композиту має бути рівномірний розподіл елементів і продуктів їх взаємодії, особливий стан перехідної зони за наявності наноструктури на границі поділу алмаз–матриця та хімічних зв'язків [4,5]. Процес часткової графітизації алмазів під час формування композицій та відсутність адгезії зв'язка–алмаз є загальною проблемою таких КАМ. Це спричиняє утворення графітових включень в перехідній зоні, а можливості перешкодити цьому небажаному процесу дуже обмежені, що погіршує фізико-механічні властивості КАМ [6, 7]. З іншої сторони, процес часткової графітизації алмазів можна використати як для поліпшення структури перехідної зони, так і для одержання нових корисних властивостей КАМ [8]. Для цього необхідно знати умови, за яких відбувається взаємодія вуглецю, що утворюється в процесі графітизації алмазів, з твердою фазою (α -Fe). Зазначимо, що цій взаємодії перешкоджає присутність на границі поділу алмаз–матриця рідкої фази (Cu-Sn). Це є основною причиною утворення графітових включень в перехідній зоні, її руйнування по механізму інтенсивного розтріскування і, як наслідок, передчасного випадіння алмазів з матриці композитів, що знижує їх зносостійкість.

Додатковим джерелом для поліпшення структури та підвищення зносостійкості КАМ може бути використання у їх складі добавок боридів, карбідів, нітридів, силіцидів перехідних металів, а також інших сполук, які здатні забезпечити утворення в перехідній зоні більш стійких фаз, ніж Fe_3C . Дослідження процесів дифузії вуглецю в залізо та усі ці сполуки може бути джерелом нових даних для теорії і технології одержання КАМ з корисними властивостями. Для цього необхідно досліджувати множину ситуацій, у яких натурні експерименти вкрай утруднені внаслідок взаємного впливу елементів та нескінченно малої концентрації вуглецю, а чисто теоретичний аналіз надзвичайно складний. Більшість наукових праць у цій області зосереджені, як правило, на вивченні окремих аспектів структуроутворення та визначенні факторів, які підвищують зносостійкість КАМ. В них відсутні узагальнюючі дослідження, які б охоплювали етапи формування оптимальної структури КАМ та їх властивостей. Однак на цей час не існує методики контролювання нових фаз під час виготовлення КАМ. У зв'язку з цим розробка методів контролювання процесу утворення наноструктури в перехідній зоні під час одержання КАМ є достатньо актуальним завданням.

Відсутність цього комплексу закономірностей не дозволяє здійснити цілеспрямований вплив на структуроутворення в процесі формування алмазовмісних композицій та не дає можливості отримати КАМ із заздалегідь заданими властивостями.

Метою даної статті було розробка методики визначення добавок з ряду карбідів, боридів, нітридів і силіцидів перехідних металів Ti, V, Cr, Mo, Nb, Hf, Cr, W і Zr, а також сполук кремнію, карбиду бору і нітриду бору до вихідної шихти Алмаз–51%Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn, які забезпечують поліпшення структури та фізико-механічні властивості КАМ шляхом утворення в перехідній зоні наноструктури з нових фаз за найменших енерговитрат під час їх одержання. В роботі наведено результати впливу добавок TiB_2 , CrB_2 і WC до складу композитів, виготовлених промисловими технологіями, на структуру і властивості КАМ.

2. Об'єкти і методи дослідження

Об'єктами експериментального дослідження були попередньо відшліфовані зразки КАМ діаметром 10 мм і завтовшки 8 мм та тонкі фольги від них товщиною від 20 до 80 нм. Як вихідні речовини для виготовлення зразків КАМ використовували порошки алмазу 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), диборидів хрому і титану, карбіду вольфраму. Порошки заліза, міді, нікелю, олова та сполук перехідних металів піддавали механічному обробленню в барабанному млині з використанням розмельних куль з високощільної алюмооксидної кераміки в режимі сухого млива. Швидкість обертання млина становила 200 об/хв, що забезпечувало ударно-зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і порошоків становило 5:1, тривалість оброблення 10 год. Розміри вихідних порошоків не перевищували 5 мкм. Порошкові суміші змішували у спиртовому середовищі за схемами: серійного складу–51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (тут і далі % мас) і дослідних складів–серійний склад +X, де X–вміст тієї чи іншої сполуки. Співвідношення Fe/Ni = 51/9 та Cu/Sn = 32/8 у дослідних сумішах відповідає серійному складу. Алмазовмісні суміші одержали в інший спосіб. В порошоків суміші додавали алмазний порошок з розрахунку 1,54 карата на 1 см³ шихти (що відповідає відносній концентрації K = 35%), який був змочений гліцерином, та перемішували її до потрібної якості без використання розмельних куль. Для одержання зразків наважки алмазовмісних сумішей закладали в потрібній кількості в спеціальні форми, які виготовлені з жаростійкого сплаву ХУ77ТЮР (ГОСТ 5632 – 72) і за кімнатної температури та тиску 100 МПа отримали відповідні брикети діаметром 10 мм. Отримані брикети в цих самих формах піддавали спіканню в печі SNOL 72/100 за температури 800 °С протягом години та наступній гарячій допресовці на пресі ПГР400 10Т при різному тиску. Температуру системи в процесі гарячої допресовки зменшували з 800 до 770 °С (швидкість остигання ~10 °С/хв). Зміна типу добавки, складу вихідних речовин, тиску і тривалості перебування системи під тиском служили критеріями зміни усадки, кінетичних констант, структури і властивостей КАМ. Зразки пресували при тиску 100, 160 і 200 МПа.

Дослідження мікроструктури зразків КАМ далеко від контакту алмаз–матриця зроблене за допомогою електронного мікроскопа Zeiss EVO-50-XVP, оснащеного енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA-450 «Instruments». Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони алмаз–матриця зразків КАМ та відповідні дифракційні картини досліджували на трансмісійному мікроскопі SELMI TEM з потенціалом прискорення 125 kV при збільшенні від 50000 до 300000 разів (роздільна здатність 0,18 нм). Тонкі фольги для дослідження отримали методом електролітичного полірування в електроліті 20%НСІО₄ + 30%ННО₃ + Н₂О. Зйомку дифрактограм здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН 4.13С у випромінюванні мідного анода. Рентгенофазовий аналіз зроблено за стандартною методикою з використанням програмного пакета X–powder. Ідентифікація фаз проведена з використанням картотеки ASTM з базою PDF2. Морфологію поверхні перехідної зони та її хімічний склад здійснювали на растровому електронному мікроскопі SELMI SEM–106М з потенціалом прискорення 20 kV та діаметром електронного зонду 0,7 мкм. Кількісні розрахунки хімічного складу проведено з використанням методики ZAF корекції та програмного пакета magelanes 3.1. Похибки визначення складу: для важких елементів ~0,01% і легких ~1% (% за масою). Мікротвердість зразків здійснювали за допомогою мікротвердоміра ПМТ – 3 з використанням індентора Віккерса за навантаження 4,91 Н. Відбитки наносили у фазах, що не містять зерен алмазу. Розміри відбитків вимірювали при збільшенні у 25 разів. Твердості розраховували за формулою $H_b = 0/4636P/x^2$, де P – навантаження, x – діагональ відбитка. Міцність на згинання та стискання досліджували за стандартною методикою (похибка ≤ 5%).

Далі наведені приклади використання наукових результатів в технології одержання КАМ різного функціонального призначення. Галузь практичного використання одержаних в роботі результатів – алмазні відрізи сегментні круги (АВСК) для каменеобробної промисловості та алмазні коронки для буріння свердловин. Об'єктами промислового випробування, впровадження та вдосконалення складу і технології виробництва були АВСК 320 АС 160 Т 400/315 М6–14 35 (1). АВСК 320 АС 160 Т 400/315 М–16 35 (2) серійного виробництва та дослідний АВСК 320, КАМ якого виготовлено на основі вихідної шихти з добавкою СгВ₂ в малій кількості в порівнянні до основних складових шихти – круг (3).

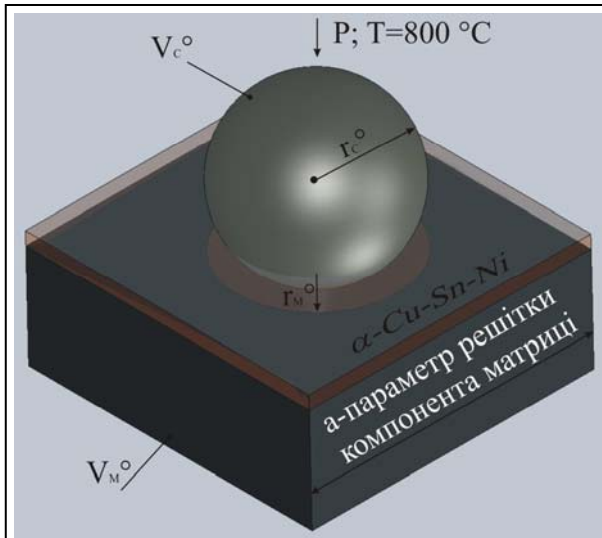


Рис. 1. Схема входження атома вуглецю в кристалічну решітку матриці в процесі гарячої допресовки композиції:

r_c^0 і r_m^0 – відповідно атомні радіуси вуглецю і матриці; V_c^0 і V_m^0 – атомні об'єми вуглецю і матриці; α – Cu-Sn-Ni – евтектична рідина; a – параметр кристалічної решітки тієї чи іншої сполуки ($r_m^0 \approx 0,5a$); T і p – температура і тиск в системі

3. Елементи теорії

Ідея ужитого заходу полягає у визначенні енергії, необхідної для входження атомів вуглецю в кристалічну решітку тієї чи іншої сполуки, з використанням фізичної моделі, запропонованої Мотом і Набарро [9], і порівнянні одержаних результатів зі структурою та властивостями отриманих КАМ та відомими у цьому напрямку експериментальними даними [10]. Розглядається можливість входження атома вуглецю в кристалічну решітку того чи іншого твердого компонента матриці, атомні об'єми і атомні радіуси яких в початковому стані відповідають V_c^0 і V_m^0 , r_c^0 і r_m^0 відповідно. Схему входження атома вуглецю в кристалічну решітку матриці наведено на рис. 1. Тут і далі компоненти матриці позначаємо літерою «м» у нижньому індексі як для радіуса r , так і об'єму V , а компоненти атома вуглецю – «с».

Відповідно до моделі неспівпадаючих сфер у теорії пружності, запропонованої Мотом і Набарро [9], проникаючий атом вуглецю розглядається як пружна

сфера, поміщена у отвір об'єму V_m^0 в ізотропному пружному континуумі. Нехай атомні радіуси чистих компонентів (вуглецю і матриці) відповідають r_c^0 і r_m^0 , тоді зв'язок між ними визначається таким виразом:

$$r_c^0 = (1 + \varepsilon)r_m^0, \quad (1)$$

де $\varepsilon = \frac{\partial x}{\partial y}$ – відносна швидкість зміни атомного радіуса, а отже, і параметра решітки.

Нехай проникаючий атом вводиться в нескінченний кристал, де його обсяг стає V_m , а ефективний радіус

$$r_c = (1 + C_6\varepsilon)r_m^0, \quad (2)$$

де C_6 – константа, що визначається формулою $C_6 = \frac{3K_c}{3K_c + 4\mu_m}$; K_c – модуль стискання проникаючого атома і μ_m – модуль зрушення для того чи іншого компонента матриці.

Енергія деформації всієї системи складається із суми енергій деформацій матриці й проникаючого атома

$$W = W_m + W_c, \quad (3)$$

де [9]

$$\begin{aligned} W_m &= 6\mu_m C_6^2 \varepsilon^2 V_c, \\ W_c &= 9V_c K_c (C_6 - 1)^2 \varepsilon^2 / 2. \end{aligned} \quad (4)$$

Підставляючи (4) у (3), одержуємо

$$W = 6\mu_m C_6 \varepsilon^2 V_c. \quad (5)$$

Враховуючи, що різниця атомних об'ємів компонента матриці й проникаючого атома вуглецю

$$V_c^0 - V_m^0 = 4\pi(r_m^0)^3, \quad (6)$$

то отримаємо

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \left[\left(\frac{r_c^0}{r_m^0} \right)^3 - 1 \right]. \quad (7)$$

Підставляючи співвідношення (7) у (5), нами отримано вираз, що дозволяє знайти енергію, необхідну для входження проникаючого атома вуглецю в кристалічну решітку того чи іншого компонента матриці та оцінити його вплив на структуру і властивості КАМ

$$W = \frac{2}{3} \mu_m \pi C_6 \left[\left(\frac{r_c^0}{r_m^0} \right)^3 - 1 \right]^2 (V_c^0)^3. \quad (8)$$

4. Аналіз результатів

Використовуючи формулу (8), нами проведено розрахунок енергії, необхідної для входження атома вуглецю в кристалічну решітку тугоплавких сполук перехідних металів Ті, Сr, Мо, Nb, Та, Hf, W, V, Zr, а також кремнію, BN і В₄С, для випадку, коли вони контактують з алмазом. Отримані результати подано в табл. 1. Тут також наведені значення пружних модулів, які використовувалися під час розрахунку [11], а також відомі експериментальні дані енергії активації дифузії вуглецю в кристалічну решітку заліза, ванадію, нікелю, кремнію, молібдену, танталу, гафнію, вольфраму, хрому та цирконію [10]. Слід відзначити, що з фізики металів [12, 13] відомо, що чим менше значення цієї енергії, то вірогідність утворення нової фази в сплавах більша. При цьому в сплаві відбувається поліпшення структури та механічних характеристик. Тому це положення було використано нами для аналізу можливого стану алмазовмісної композиції під час її формування. Аналіз отриманих даних (табл. 1) показує, що для CrB₂ і Cr₃C₂ спостерігається найменше значення *W* (~209 кДж/моль) серед усіх цих сполук, далі ідуть сполуки VB і VN, для яких значення *W* складає 261 і 275 кДж/моль. Для інших сполук значення цієї енергії зростає від 275 до 600 кДж/моль. Різні значення *W* можна пояснити тим, що фізико-механічні властивості цих сполук суттєво відрізняються.

Отже, отримані дані дають підставу стверджувати, що у випадку використання дибориду хрому у складі вихідної шихти слід очікувати утворення на границі поділу алмаз-матриця фаз Cr₃C₂, Cr₇C₃ чи (або) (Fe, Cr)_xC_y (де *x*, *y* > 1) з одночасним поліпшенням структури та підвищенням показників зносостійкості КАМ. Більші значення *W* для усіх інших сполук свідчить про те, що у цих випадках вірогідність утворення нових фаз менша, тому тут слід очікувати погіршення структури перехідної зони алмаз-матриця, нижчий рівень зносостійкості КАМ. З табл. 1 видно, що розраховані значення енергії, необхідної для входження атома вуглецю в кристалічну решітку заліза, титану, ванадію, ніобію, танталу, вольфраму, хрому і цирконію, добре узгоджуються з експериментально визначеною енергією активації для дифузії вуглецю в кристалічну решітку цих металів [10]. Підтвердженням таких теоретичних висновків є результати структурних досліджень зразків КАМ на ПЕМ, які були отримані на основі стандартної шихти Алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (зразки 1, 2), а також зразків КАМ, отриманих на основі аналогічної шихти з добавками CrB₂ (зразки 3, 4), TiB₂ (зразок 5) і WC (зразок 6) в кількості 2% (рис. 2). Видно, що структура перехідної зони цих зразків має специфічну будову і залежить від складу вихідної шихти.

Таблиця 1. Розрахункові значення енергії, необхідної для входження атома вуглецю в кристалічну решітку складових матриці КАМ

Елемент, сполука	Параметри, які використовувалися під час розрахунку			Розрахункове значення W , кДж/моль	Експериментальні значення E_a , кДж/моль
	Параметр решітки a , нм	Модуль зрушення μ_m , ГПа	Константа C_6		
Fe	0,286	82,0	0,883	90,8	80,4
Ti	0,302	43,3	0,904	103,3	128
TiB ₂	0,300	210,0	0,707	392,4	–
TiC	0,440	193,0	0,680	424,8	–
TiN	0,420	160,0	0,683	349,1	–
TiSi	0,500	98,0	0,808	263,6	–
TiSi ₂	0,320	108,0	0,791	298,0	–
V	0,288	49,0	0,893	111,2	114;116
VN	0,412	140,2	0,750	275,0	–
VB	0,300	130,0	0,759	260,8	–
VB ₂	0,300	160,0	0,719	304,0	–
VC	0,412	156,0	0,724	358,5	–
Si	1,851	70,8	0,852	212,7	330
SiC	1,274	68,1	0,857	205,4	–
α -SiC _{II}	0,300	197,5	0,857	447,0	–
α -SiC _{IV}	1,772	197,5	0,857	596,9	–
α -SiC _V	4,280	197,5	0,857	597,0	–
Mo	0,329	119,3	0,774	262,5	248
MoSi ₂	0,320	176,6	0,698	344,1	–
Mo ₃ Si ₂	0,488	63,8	0,865	282,7	–
BN	0,362	328,5	0,554	548,3	–
B ₄ C	0,560	280,0	0,593	562,0	–
Nb	0,165	39,6	0,912	103,0	169
NbC	0,442	198,2	0,673	432,4	–
Ta	0,330	69,4	0,807	169,1	180
TaB ₂	0,308	221,0	0,649	388,0	–
TaC	0,440	215,8	0,716	500,0	–
Hf	0,160	30,4	0,931	79,0	167
HfB ₂	0,314	228,0	0,643	403,1	–
HfC	0,464	221,3	0,642	465,7	–
W	0,330	160,4	0,718	328,2	435
WC	0,290	280,0	0,593	424,0	–
WSi ₂	0,322	106,0	0,794	336,0	–
Cr	0,228	71,6	0,851	154,8	110; 117
CrN	0,416	99,1	0,805	254,0	–
Cr ₃ Si	0,454	161,5	0,717	378,0	–
CrB ₂	0,297	106,0	0,759	210,4	–
Cr ₃ C ₂	0,300	98,0	0,807	209,1	–
Zr	0,162	34,3	0,923	90,0	128
ZrB ₂	0,317	221,2	0,649	397,0	–
ZrC	0,468	161,8	0,716	381,4	–
ZrN	0,457	156,0	0,724	369,0	–
ZrSi ₂	0,372	107,9	0,791	260,0	–

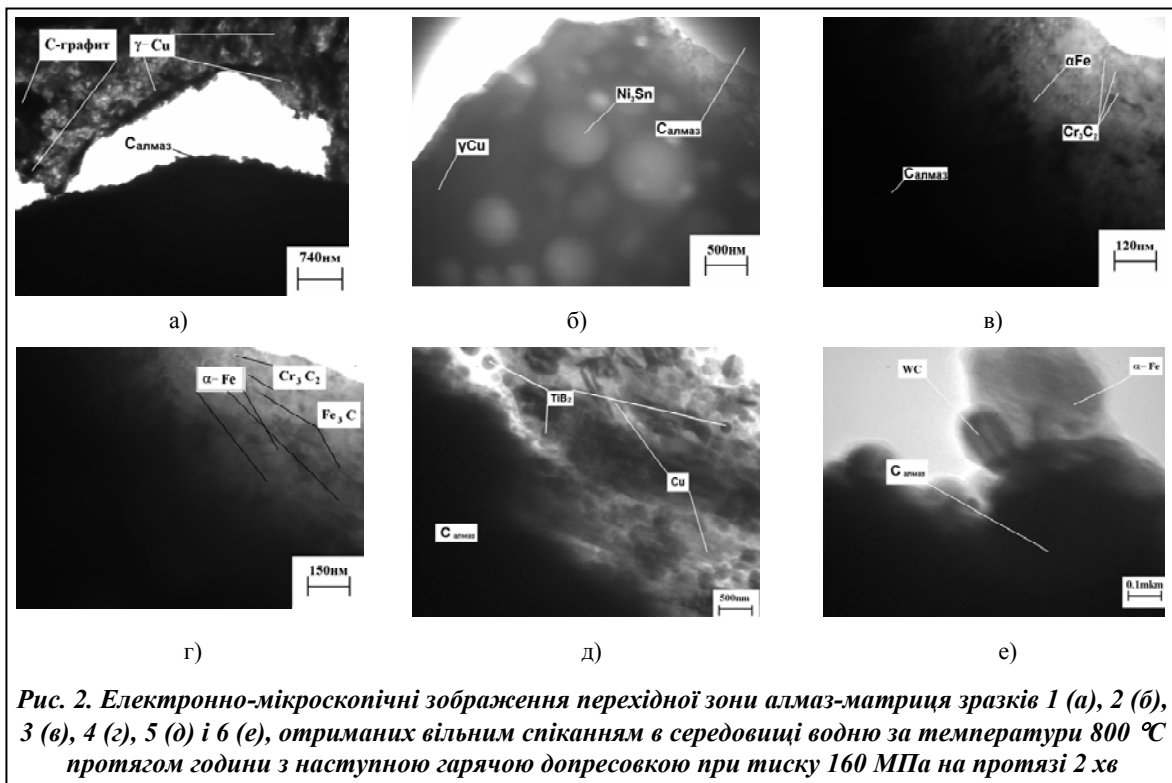


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони алмаз-матриця зразків 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д) і 6 (е), отриманих вільним спіканням в середовищі водню за температури 800 °С протягом години з наступною гарячою допресовкою при тиску 160 МПа на протязі 2 хв

Структура перехідної зони зразків серійного типу (зразки 1 і 2) сформована переважно з фази γ -Cu з графітовими включеннями та фази Ni_3Sn (див. рис. 2, а, б), що є причиною викрашування та руйнування по механізмі інтенсивного розтріскування. Введення до складу вихідної шихти добавок TiB_2 (зразок 5) і WC (зразок 6) не приводить до утворення нових фаз та не спричиняє поліпшення структури (див. рис. 2, д, е). Проте в структурі перехідної зони алмаз-матриця зразків 3 і 4, які містять у складі вихідних речовин добавки CrB_2 , виявлено утворення прошарків Cr_3C_2 та Fe_3C , товщина яких знаходиться в інтервалі від 5 до 20 нм (див. рис. 2, в, г), що спричинило знеуглецювання з одночасним поліпшенням структури КАМ. Така ситуація обумовлена дифузиею атомів вуглецю, які утворилися при частковій графітизації алмазів на етапі вільного спікання, в кристалічну решітку CrB_2 та α -Fe, що було передбачено під час розрахунку енергії, необхідної для входження атома вуглецю в кристалічну решітку матриці (див. табл. 1). Введення до складу вихідної шихти добавок TiB_2 (зразок 5) і WC (зразок 6) не привело до утворення нових фаз та поліпшення структури КАМ (рис. 2, д, е). Це пов'язано із тим, що за таких умов одержання композицій атоми вуглецю, які утворилися внаслідок часткової графітизації алмазів на етапі спікання в муфельній печі, не можуть увійти в кристалічну решітку даних сполук. Для з'ясування природи алмазоутримання та механізмів, які спричиняють поліпшення структури з одночасним поліпшенням властивостей таких КАМ, необхідно знати умови (технологічні режими спікання чи p - T - t умови), які спричиняють це поліпшення в тій чи іншій системі.

У випадку підвищення тиску гарячої допресовки від 160 до 200 МПа в перехідній зоні зразка 7 на відміну від зразків 3 і 4 виявлено карбідні прошарки Fe_3C і Cr_3C_2 товщиною від 5 до 40 нм та відсутність структурних недоліків різного типу, включаючи і графітові включення (рис. 3, а). Характерною особливістю зразка 8, отриманого під час більшої тривалості процесу (3 хв) на відміну від зразка 7 є те, що мікроструктура перехідної зони майже не розрізняється зернистістю (рис. 3, в, г). Механізм цих процесів обумовлений тим, що при дозволених тиску та тривалості гарячої допресовки атоми вуглецю, які утворилися у разі часткової графітизації алмазів на етапі вільного спікання, легко входять в кристалічну решітку CrB_2 та α -Fe. Це є причиною утворення таких прошарків та підвищення механічних вла-

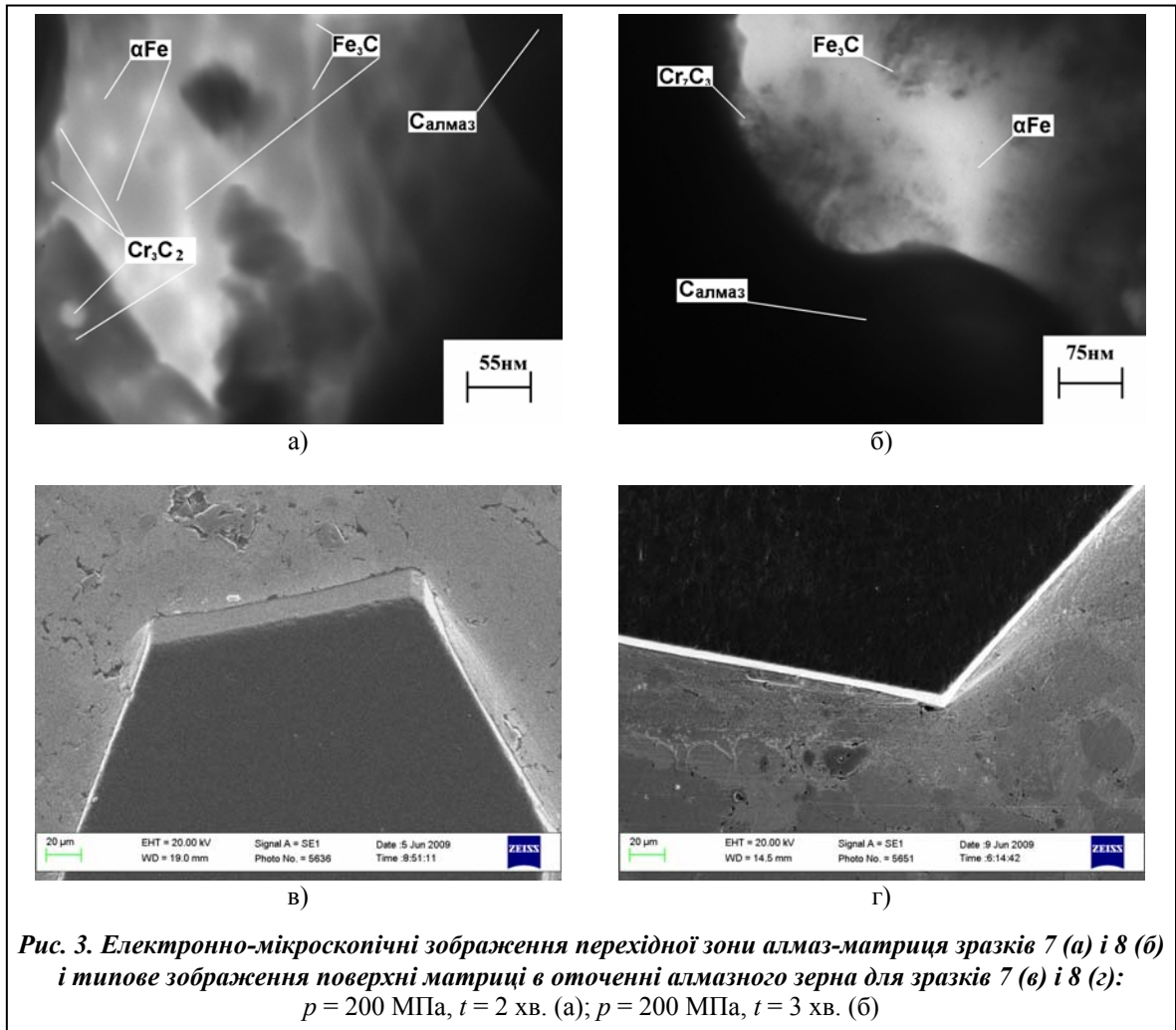


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони алмаз-матриця зразків 7 (а) і 8 (б) і типові зображення поверхні матриці в оточенні алмазного зерна для зразків 7 (в) і 8 (г): $p = 200$ МПа, $t = 2$ хв. (а); $p = 200$ МПа, $t = 3$ хв. (б)

стивостей КАМ, що було передбачено під час розрахунку енергії, необхідної для входження атома вуглецю в кристалічну решітку складової матриці.

Результати визначення мікротвердості, міцності на згинання та стискання зразків КАМ 1 – 8 подано в табл. 2. Ці результати наочно демонструють, що введення дибориду хрому до складу шихти алмаз–51%Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn та оптимізація технологічних режимів гарячої допресовки поліпшує показники механічних властивостей КАМ.

Таблиця 2. Механічні властивості зразків КАМ, отриманих гарячим пресування

Зразок	Тиск, МПа	Тривалість гарячої допресовки, хв	НКН під час навантаження 4,91Н, ГПа			Міцність на стискання σ_c , МПа	Міцність на згинання σ_3 , МПа
			Світлі фази	Змішані фази	Темні фази		
1	160	2	1,90	2,00	2,20	620	610
2	160	2	1,93	2,16	2,36	690	630
3	160	2	2,44	2,76	2,92	700	640
4	160	2	2,50	2,82	3,46	716	651
5	160	2	2,04	2,10	2,32	610	600
6	160	3	2,00	2,12	2,30	626	598
7	200	2	2,80	3,03	3,98	780	635
8	200	3	2,92	3,48	4,12	840	620

Так, введення дибориду хрому при гарячому пресуванні зразка 3 і 4 порівняно зі зразками 1 і 2, отриманих на основі вихідної шихти алмаз–51%Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn при однакових тиску (160 МПа) та тривалості процесу (2 хв), підвищує мікротвердість м'яких фаз з 1, 90–1,93 до 2,44–2,50 ГПа. При цьому спостерігається підвищення значень мікротвердості для змішаних і темних фаз та суттєве підвищення міцності на стиск з ~620 до ~700 МПа, а на згин – 610 до 651 МПа. У разі підвищення тиску від 160 до 200 МПа мікротвердість світлих, змішаних і темних фаз та міцність на стиск для зразків 7 і 8 продовжують зростати. Підвищення показників механічних характеристик у зразках 3, 4, 7 і 8 у порівнянні зі зразками 1, 2, 5 і 6 раз означає, що взаємодія елементів під час одержання КАМ відбувається по-різному, і передусім, залежить як від складу вихідних речовин, так і технологічних режимів спікання і по-різному впливає на процеси структуроутворення та фізико-механічні властивості таких композитів.

5. Промислові випробування

Галузь практичного використання одержаних в роботі результатів – алмазні відрізи сегментні круги (АВСК) для каменеобробної промисловості та алмазні коронки для буріння свердловин. Об'єктами промислового випробування, впровадження та вдосконалення складу і технології виробництва були АВСК 320 АС 160 Т 400/315, оснащені КАМ на основі шихти Алмаз–51%Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn (1) і шихти Алмаз–97%Co–3%Sn (2) серійного виробництва, та дослідний АВСК 320, який було виготовлено на основі вихідної шихти Алмаз–51%Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn з добавкою CrB_2 в малій кількості порівняно з основними складовими шихти – круг (3). Промислові випробування цих інструментів проведено під час розпилювання гранітних плит Капустянського родовища на стаціонарному верстаті Breton FR 800 на фірмі ООО «Інстех». Порівняльні результати показали, що зносостійкість АВСК (3) з розроблених КАМ в два рази перевищує аналогічний параметр серійних інструментів (1) і в 1,3 рази – (2). Також на основі створених КАМ типу (3) були виготовлені дослідні зразки алмазних коронок діаметром 76 мм і проведені їх виробничі випробування під час буріння свердловин в гранітах VIII–X категорій по буримості на Київській геологорозвідувальній експедиції. Результати цих випробувань показали, що за стійкістю дослідна коронка, яка не містить у складі вихідної шихти твердого сплаву, мала такі самі показники, як і серійна коронка BC01, що містить у шихті переважно твердий сплав, а за швидкістю буріння дещо перевищує. Таким чином, результати роботи дослідних інструментів свідчать про ефективність розроблених КАМ та конкурентоспроможність інструментів на їх основі.

Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено явний зв'язок енергії, необхідної для вбудування атомів вуглецю в кристалічну решітку складових матриці, зі структурою і властивостями КАМ на металевих зв'язках, що вміщують залізо, мідь, нікель і олово. Вона може служити фізичним параметром для визначення добавок з ряду карбідів, боридів, силіцидів і нітридів перехідних металів до складу вихідних речовин, які здатні забезпечити зневуглицювання в перехідній зоні алмаз–матриця з одночасним поліпшенням структури та властивостей КАМ. Тому важливим для теорії і технології одержання КАМ із задалегідь заданими властивостями є з'ясування механізмів, які спричиняють поліпшення їх структури та фізико-механічних властивостей. Дослідження процесів дифузії вуглецю в залізо та усі ці сполуки може бути джерелом нових даних для теорії і технології КАМ нового покоління.

Висновки

1. З використанням фізичної моделі, запропонованої Мотом і Набарро, одержано вираз для розрахунку енергії, необхідної для входження атома вуглецю в кристалічну решітку карбідів, боридів, нітридів, силіцидів перехідних металів Ti, V, Cr, Mo, Nb, Hf, Cr, W і Zr, а також сполук кремнію, карбіду бору і нітриду бору, що дозволяє оцінити їх вклад на структуру і фізико-механічні властивості КАМ системи Алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn в процесі їх одержання.

2. Досліджено вплив введення добавок TiB₂, CrB₂ і WC до складу вихідної шихти Алмаз–51%Fe–32%Cu–9%Ni–8%Sn на структуру і зносостійкість КАМ, одержаних спіканням в муфельній печі в середовищі водню за температури 800 °С протягом години з наступною гарячою допресовкою за різних значень тиску та тривалості процесу.

3. Встановлено, що дозволене введення CrB₂ до складу вихідної шихти та оптимізація технологічних режимів гарячої допресовки покращує структуру перехідної зони алмаз–матриця шляхом утворення в ній наноструктури з Cr₃C₂, Cr₇C₃ і Fe₃C з одночасним підвищенням показників зносостійкості та експлуатаційних властивостей КАМ. Показано, що аналогічне введення TiB₂ і WC до складу вихідної шихти не покращує структуру і властивості КАМ у порівнянні з КАМ, виготовлених за промисловою технологією.

4. Показано можливості одержання КАМ на металевих матрицях, що вміщують залізо, мідь, нікель, олово та домішки тугоплавких сполук, із задалегідь заданими властивостями.

Література

1. *Бондаренко Н. А.* Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник. Киев: Ин–т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 455 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. – Т. 7, № 3. – С. 79–87.
3. *Формирование* структуры и свойств сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов / Н. В. Новиков, В. А. Мечник, А. Н. Жуковский и др. // Доп. НАН України. – 2003. – № 11. – С. 88–90.
4. *Мечник В. А.* Энергетические аспекты эффекта улучшения структуры сверхтвердых материалов. Система алмаз–(Fe+Cu+Ni+Sn) / В. А. Мечник // Пробл. машиностроения. – 2007. – Т. 10, № 3. – С. 87–93.
5. *Бондаренко М. О.* Вплив технологічних режимів гарячої допресовки на структуру і властивості композитів Алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn для породоруйнівних інструментів / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник // Наук. пр. ДонНТУ. Сер. Гірничо-геологічна. 2011. – Вип. 14 (181). – С. 143–149.
6. *Бондаренко Н. А.* О природе повышенного алмазоудержания в композитах Алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn, полученных комбинированным методом Мечник // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 14. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С. 327–334.
7. *Бондаренко Н. А.* Закономерности формирования микро- и нанонеоднородностей в переходной зоне алмаз – матрица и их влияние на механические свойства композитов алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 14. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С. 327–334.
8. *Механізми масопереносу і структуроутворення в алмазовмісній системі при наявності енергетичних бар'єрів* / М. О. Бондаренко, В. А. Мечник, О. О. Куракевич и др. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 301 – 310.
9. *Дж. Кристиан.* Теория превращений в металлах и сплавах: Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Под. ред. А. Л. Ройтбурда. – М.: Мир, 1978. – 806с.

10. *Лариков Л. Н.* Структура и свойства металлов и сплавов / Л. Н. Лариков, В. И. Исайчев. – Киев: Наук. думка. – 1987. – 510 с.
11. *Францевич И. Н.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов : Справ / И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута. – Киев: Наукова думка, 1982. – 227 с.
12. *Смирнов А. А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов / А. А. Смирнов. – М.: Наука, 1966. – 488 с.
13. *Герцрикен С. Д.* Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дегтяр. – М.: Физматгиз, 1960. – 564 с.

Поступила в редакцию
01.09.11