

Получение, структура, свойства

Посвящается 100-летию
Национальной академии наук Украины

УДК 620.22-419:621.921.34:622.23.051.7

В. Н. Колодницкий^{1,*}, О. Э. Багиров^{2,}**

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

²SOCAR-AQS LLC, г. Баку, Азербайджан

*stmj@ism.kiev.ua

**obagirov@socar-aqs.com

О формировании структуры композиционных алмазосодержащих материалов, применяемых в буровом и камнеобрабатывающем инструменте (Обзор)

Выполнен анализ работ, посвященных исследованиям структуры и свойств композиционных алмазосодержащих материалов алмаз–WC–Co, алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn), алмаз–(Co–Cu–Sn) и алмазно-твердосплавных пластин, применяемых для изготовления инструментов для бурения нефтяных и газовых скважин, а также камнеобрабатывающей промышленности. Особое внимание уделено формированию структуры переходной зоны алмаз–матрица, механическим и эксплуатационным свойствам композитов. Определены перспективные направления развития материаловедения композиционных алмазосодержащих материалов, применяемых в породоразрушающем инструменте.

Ключевые слова: алмаз, карбид вольфрама, кобальт, железо, никель, медь, олово, алмазно-твердосплавная пластина, композит, температура, свойства, породоразрушающий инструмент.

ВВЕДЕНИЕ

Динамичное развитие нефтегазодобывающей и камнеобрабатывающей промышленности в значительной степени определяется работоспособностью инструмента. В этой отрасли широкое применение получил инструмент, оснащенный породоразрушающими элементами на основе композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ). К таким материалам относятся композиты систем алмаз–(WC–Co), алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn–Co) и алмаз–(Co–Cu–Sn), а также алмазно-твердосплавные пластины (АТП), которые обладают достаточными прочностью, твердостью, теплопроводностью, трещиностойкостью, износостойкостью и надежностью [1–5].

Композиты системы алмаз–WC–Co используют для оснащения буровых инструментов различного функционального назначения. В промышленных условиях их изготавливают из шихты, состоящей из смеси частиц природного алмаза зернистостью 800/630–1000/800 с менее крупными частицами карбида вольфрама и кобальта, средний размер которых составляет 2–5 мкм, методом горячего прессования. Для активации процесса спекания и обеспечения требуемых механических и эксплуатационных свойств КАМ в их состав вводят различные добавки переходных металлов в малом количестве по сравнению с основными компонентами.

Окончательная структура таких КАМ формируется при температуре 1350–1450 °С и давлении 20–40 МПа [4, 5]. Такие композиты можно получать также с применением высоких давлений квазигидростатического сжатия [6, 7], электроимпульсного спекания [8]. Однако их использование ограничено недостаточной износостойкостью и производительностью при бурении прочных горных пород, что обусловлено, в свою очередь, преждевременным выпадением алмазов из матрицы композита (низкая способность к алмазодержанию). К недостаткам таких КАМ следует отнести и то, что переходная зона алмаз–матрица предрасположена к образованию графитовых включений вследствие графитизации алмазов при спекании, ей также не свойственны высокие показатели теплопроводности, вязкости и пластичности, которые характерны для основных фаз матрицы [9]. Кроме того, из-за слабого смачивания кобальтом между алмазом и слоем взаимодействия могут возникать несплошности, что приведет к нарушению контакта между алмазом и матрицей.

Для повышения механической скорости и износостойкости бурового инструмента рядом зарубежных фирм разработаны АТП, которые состоят из алмазного поликристаллического слоя и подложки из твердого сплава, выполненных как одно целое в условиях высоких давлений и температур [10–12]. Их изготавливают спеканием в условиях высоких давлений 6–9 ГПа и температур 1350–1900 °С при различном времени изостатической выдержки с использованием порошков синтетического алмаза зернистостью 40/28 [13–19]. В поисках путей повышения износостойкости и работоспособности алмазных буровых инструментов в [10–19] было выявлено ряд важных факторов, связанных с их влиянием на физико-механические свойства АТП:

- износостойкость и надежная работа бурового инструмента определяется термостойкостью АТП и уровнем остаточных напряжений как в алмазосодержащем слое, так и в твердосплавной матрице;

- термостойкость АТП существенным образом зависит от содержания кобальта в алмазосодержащем слое;

- использование в составе исходных веществ композита карбида кремния и диборида хрома препятствует диффузии кобальта из твердосплавной матрицы в алмазосодержащий слой;

- возможность для кобальта, карбида кремния и диборида хрома, как материала связки в рабочем слое композита, найти способ повышения термостойкости и некоторых механических свойств АТП.

Важное место среди указанных материалов занимают КАМ на металлических связках, содержащих железо, кобальт, медь, никель и олово, используемые для изготовления отрезных кругов, канатных пил, сверл, коронок, шлифовальных и полировальных инструментов для камнеобрабатывающей [3–5]. В промышленных условиях такие КАМ изготавливают методами порошковой металлургии, в частности спеканием в пресс-формах в печах с по-

следующей горячей допрессовкой и горячим прессованием шихты, содержащей порошки алмаза каталитического синтеза зернистостью 315/250–500/400, железа, кобальта, меди, никеля и олова.

Средний размер металлических частиц составляет 5–50 мкм. В зависимости от способа получения окончательная структура таких КАМ формируется при температуре 700–900 °С и давлении от 20 до 200 МПа [20]. Несмотря на значительное количество публикаций по теории и технологии получения таких КАМ [21–31], сведения о природе удержания алмазных зерен металлической связкой и механизмах, приводящих к улучшению их структуры и свойств, на данный момент отсутствуют [32–34]. Причиной является пространственная нелокальность (градиентность) строения переходной зоны алмаз–металлическая матрица, которая возникает в результате формирования композита в условиях нестационарного массопереноса при неизотермическом спекании.

В указанных выше работах отсутствует информация об оптимальной структуре переходной зоны алмаз–матрица, а также не приводятся сведения о влиянии взаимодействия углерода с карбидообразующими добавками на ее строение и свойства КАМ. Последствиями этого взаимодействия является появление в переходной зоне графитовых включений, что снижает износостойкость КАМ. Проблема создания эффективного инструмента является актуальной и в настоящее время она решается путем создания КАМ, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [9, 30, 32, 35, 36]. Эта цель может быть достигнута в результате формирования более совершенных структур рассматриваемых композитов. Для успешного развития этого направления требуются глубокие исследования особенностей формирования структуры алмазосодержащих элементов, которые применяют в буровом инструменте.

Цель настоящей работы провести анализ опубликованных результатов исследований в области формирования структуры КАМ и определить перспективные пути развития этого направления.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В БУРОВОМ ИНСТРУМЕНТЕ

КАМ получают методами порошковой металлургии путем спекания порошковой шихты. В настоящее время хорошо разработана теория твердофазного спекания КАМ на атомном, нано-, микро- и макроуровне. Термодинамика формирования структуры композиционных материалов освещена в работе [37], а феноменология, кинетика, механизмы и математические модели обобщены в обзорах [32, 33, 38]. Окончательная структура КАМ формируется в период жидкофазного спекания. Научные основы жидкофазного спекания КАМ изложены в монографии R. M. German [39] и в [40]. Результаты исследований [32, 33, 37–40] позволили разработать математические модели формирования структуры композитов, в частности математическую модель спекания многокомпонентных алмазосодержащих композитов [21] и кинетическую модель поведения многофазных композитов алмаз–WC–Co и алмаз–WC–Co–CrB₂–W₂B₂ [41].

КАМ системы алмаз–WC–Co состоят из кристаллов алмаза размерами 400–1000 мкм, которые размещены в WC–Co-матрице. Эти материалы являются типичными мезоструктурными композитами [42]. Структура мезокомпозиции описывается методами стереологии [43, 44]. Свойства этих материа-

лов зависят от состава, структуры и состояния мезоэлементов, матрицы и межфазной поверхности мезоэлемент/матрица [45]. Наиболее существенное влияние на работоспособность бурового инструмента оказывает структура межфазной поверхности мезоэлемент–матрица. В связи с этим исследователи особое внимание уделили изучению структуры поверхности алмаз–WC–Co–матрица [46].

Новые структуры в композите алмаз–WC–Co получают в результате введения различных соединений в его шихту [47]. Стратегия выбора вводимых соединений для получения требуемой структуры разработана в [48]. На основании термодинамических исследований автор [48] обосновал три условия, выполнение которых позволяет сформировать новые фазы в композите алмаз–WC–Co. Первое условие предусматривает растворение в связке компонентов вводимого соединения. Согласно второму условию, вводимое соединение должно быть неустойчивым в композите алмаз–WC–Co и взаимодействовать с компонентами системы Co–C–W. Третье условие должно гарантировать получение зародыша новой фазы и его рост. Возникновение новых фаз, а также исчезновение существующих в композите алмаз–WC–Co, например включений графита, происходит тогда, когда на каждом этапе имеет место уменьшение термодинамического потенциала системы.

АТП состоят из алмазного слоя толщиной 1,2–3 мм, который расположен на твердосплавной подложке диаметром 13–19 мм и высотой 8–16 мм. АТП получают при давлениях 6–7 ГПа и температурах 1500–1800 °C [49, 50]. Исследованиями [51] установлено, что после спекания в объеме АТП возникают высокие напряжения, которые отрицательно влияют на их эксплуатационную стойкость. В [52] представлен расчет остаточных внутренних напряжений в образцах АТП, которые возникают в результате спекания в условиях высоких давлений и температур. Исследования показали, что охлаждение образцов АТП от температуры спекания 1500–1850 °C до комнатной температуры приводит к возникновению в алмазосодержащем слое радиальных сжимающих напряжений 1000–1500 МПа, при этом в твердосплавной подложке возникают более низкие радиальные растягивающие напряжения 600–500 ГПа. Согласно полученным расчетным данным, величина этих остаточных напряжений зависит от соотношения толщины алмазосодержащего слоя и твердосплавной подложки. Диаметр образца АТП не оказывает заметного влияния на величину остаточных напряжений. В связи с этим уменьшение напряжений в объеме АТП является актуальной задачей, которая может быть решена путем формирования новых структур как алмазного слоя, так и твердосплавной подложки. В [53] представлены результаты исследований влияния различных параметров состава и технологических режимов спекания на термостойкость АТП, применение которых позволило существенно повысить скорость бурения и увеличить проходку на долото.

Таким образом, разработанные теоретические положения формирования структуры КАМ создали базу для экспериментальных исследований и более глубокого понимания процессов, которые имеют место при их спекании.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА АЛМАЗ–WC–Co

В настоящее время разработаны прогрессивные технологии, которые могут использоваться для получения композитов алмаз–WC–Co: электроискровое спекание (spark plasma sintering – SPS) [54], высокочастотное индукционное спекание (high frequency induction heated sintering – HFHS) [55], спекание

в пульсирующей плазме (pulse plasma sintering – PPS) [56], интенсивное электроспекание (intensive electric sintering – IES) [5], горячее прессование (hot pressing – HP) [4]. Технологии спекания SPS, HFHS, PPS позволяют проводить нагрев шихты со скоростью 150–1400 град/мин при давлении до 50 МПа. Интенсивное электроспекание проводят при давлении 300 МПа, при этом температура 1500 °С достигается за 80–100 с. Для изготовления композита алмаз–WC–Co используют шихту, состоящую из стандартной WC–Co твердосплавной смеси, и природные кристаллы алмаза. Твердосплавная смесь содержит 6–15 % (по массе) Co и частицы карбида вольфрама размерами 1–3 мкм.

При выборе технологии руководствуются ее производительностью, качеством получаемого продукта и его конкурентоспособностью на рынке. Чтобы получить высокое качество элементов, изготовленных из композита алмаз–WC–Co, необходимо в период жидкофазного спекания сформировать прочный карбидный скелет WC [57]. Перечисленным выше условиям в наибольшей степени соответствует технология горячего прессования, предусматривающая выдержку 480 с при температуре 1500 °С и давлении 40 МПа [4]. При температуре 1500 °С в твердом сплаве WC–Co кобальт находится в виде расплава, содержащего растворенные вольфрам и углерод [58]. Формирование карбидного скелета происходит путем перекристаллизации частиц WC через жидкую фазу, а также их коалесценции [59]. После горячего прессования в композите алмаз–WC–Co кристаллы алмаза размерами 600–1000 мкм равномерно распределены в WC–Co-матрице. Частицы WC образуют карбидный скелет, пронизанный прослойками Co-фазы.

Разрушение породы в режиме истирания происходит путем ее микроскалывания кристаллами алмаза. В связи с этим важным условием высокой работоспособности инструмента является удержание кристаллов алмаза твердосплавной матрицей и высокая усталостная прочность последней.

Коэффициент термического расширения кристалла алмаза $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [60], а твердосплавной матрицы, содержащей 6 % (по массе) Co, $-\alpha = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [61]. Это означает, что после горячего прессования в период остывания WC–Co-матрица обжимает кристалл алмаза. При этом в кристалле алмаза возникают напряжения сжатия, а в матрице – напряжения растяжения, что обеспечивает механическое удержание кристаллов алмаза в породоразрушающем элементе. Следует отметить, что кроме эффекта сжатия алмазных зерен твердосплавной матрицей после остывания вследствие различных упругих модулей компонентов КАМ возникают напряжения, обратные тем, которые происходят из-за их различных коэффициентов термического расширения. Эти напряжения могут оказывать влияние на удержание алмазных зерен твердосплавной матрицей и износостойкость КАМ.

В [46] установлено, что в образце КАМ, полученного из шихты $\text{C}_{\text{алмаз}}-(94\text{WC}-6\text{Co})^1$ горячим прессованием при давлении 32 МПа и температуре 1450 °С, на границе раздела алмаз–матрица имеется повышенное содержание углерода в том числе и в свободном состоянии в виде хлопьев или нанодисперсных выделений (рис. 1), что приводит к ее преждевременному разрушению и выпадению алмазных зерен из матрицы КАМ.

¹ Здесь и далее составы композитов представлены в % (по массе) относительно матриц WC–Co, WC–Co–CrB₂–W₂B₅, WC–Co–CrSi₂, Fe–Cu–Ni–Sn, Co–Cu–Sn, Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂, Co–Cu–Sn–CrB₂.

В этой же работе было установлено, что на структуру и эксплуатационные свойства таких композитов существенное влияние оказывает добавление порошка $\text{CrB}_2\text{-W}_2\text{B}_2$ в малом количестве по сравнению с основными компонентами. Для образцов, полученных на основе шихты $\text{C}_{\text{алмаз}}\text{-(WC-6Co)}$, наблюдается главным образом грубозернистое строение (размеры элементов микроструктуры составляют 3–6 мкм) (рис. 2, *а*), для образцов, полученных на основе шихты $\text{C}_{\text{алмаз}}\text{-(WC-6Co)}$ с добавкой порошка ($\text{CrB}_2\text{-W}_2\text{B}_2$) – мелкозернистое (размеры элементов микроструктуры не превышают 1 мкм) (рис. 2, *б*, *в*).

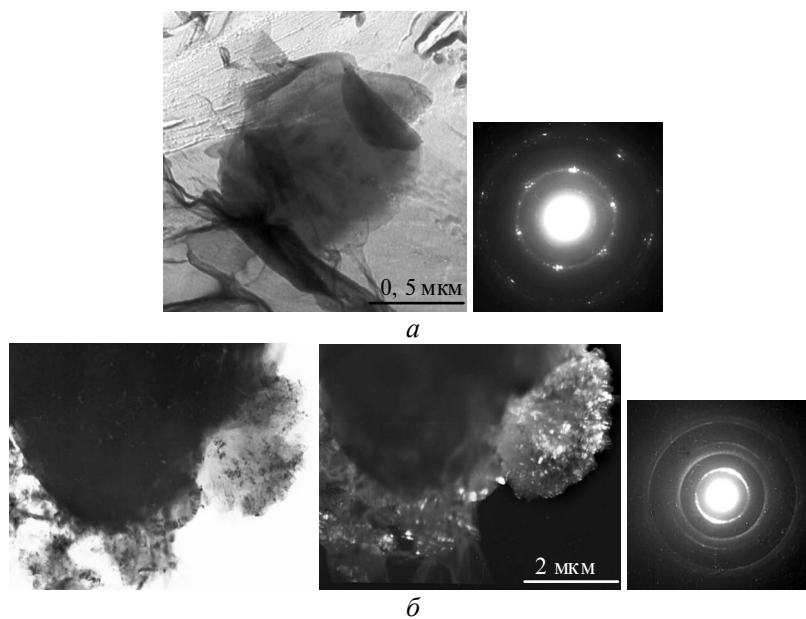


Рис. 1. ПЭМ-изображения участков переходной зоны алмаз–матрица: *а* – частица графита и микроэлектронграмма от нее; *б* – нанодисперсные включения графита на поверхности частиц карбида вольфрама (светлополюсное и темнополюсное изображения в 002г) и типичная микроэлектронграмма от графита [46].

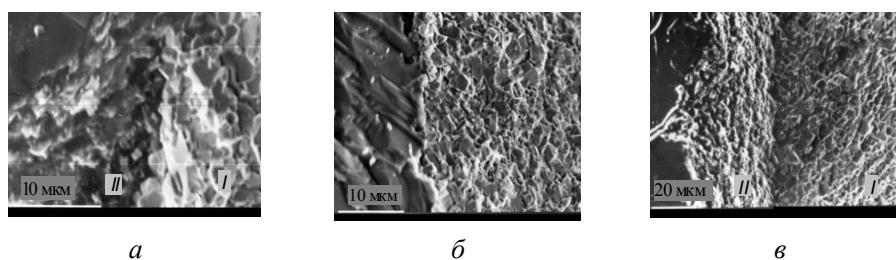


Рис. 2. РЭМ-изображения границы раздела алмаз–матрица для КАМ, полученных на основе шихты $\text{C}_{\text{алмаз}}\text{-(WC-6Co)}$ (*а*) и $\text{C}_{\text{алмаз}}\text{-(WC-6Co)-(CrB}_2\text{-W}_2\text{B}_2)$ (*б*), горячим прессованием при давлении 32 МПа в интервале температур 20–1450 °С (*I* – матрица; *II* – переходная зона алмаз–матрица) [46].

При этом в переходной зоне в образцах, содержащих добавку $\text{CrB}_2\text{-W}_2\text{B}_2$, наблюдается плотный контакт частиц алмаза с твердосплавной матрицей при полном отсутствии графитовых включений, что позволило в 1,7 раз повысить износостойкость КАМ.

Чтобы уяснить сущность этой проблемы, был проведен анализ опубликованных работ, посвященных исследованиям структуры межфазных поверхностей в композите алмаз–WC–Co, а также влиянию силицидов переходных металлов на стабильность фаз [45]. Анализ показал, что одной из эффективных легирующих добавок в шихту композита алмаз–WC–Co является дисилицид хрома CrSi₂. В системе алмаз–WC–Co дисилицид хрома является неустойчивой фазой, он взаимодействует с углеродом, образуя карбиды хрома. При введении 1,5 % CrSi₂ в шихту композита алмаз–WC–Co были обнаружены частицы карбида хрома. При этом кремний растворился в Co-фазе, которая представляла твердый раствор Co(W, C, Cr, Si) [45]. Легирование кремнием повышает механические свойства WC–Co твердого сплава [63].

Фазовые превращения в системах алмаз–(WC–6Co) с добавкой 2 % CrSi₂ и причины улучшения структуры и физико-механических свойств КАМ были исследованы в [64]. Методом просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) установлено, что структура твердосплавной матрицы WC–Co однородна, состоит из карбидной фазы WC и Co-фазы. В зоне контакта алмаз–матрица обнаружена прослойка графита. Следует отметить, что структурообразование в исследуемом композите, в том числе формирование составляющих микроструктуры переходной зоны, определяется превращениями в твердом растворе вольфрама и углерода в кобальте. В окружении частиц алмаза такой раствор сильно обогащен углеродом, что и способствует его выделению в виде графитовых включений и сажи.

Полученные данные согласуются с результатами работы [35], в которой было установлено, что в процессе спекания аналогичного композита в переходной зоне алмаз–матрица в результате графитизации поверхности алмазных зерен происходит выделение углерода в виде графитовых включений, что является причиной ее преждевременного разрушения по механизму интенсивного растрескивания и выпадения алмазных зерен из матрицы композита. Таким образом, наличие графитовых включений в переходной зоне алмаз–матрица в композите является закономерным.

Основным отличием переходной зоны образца КАМ, полученного из шихты C_{алмаз}–(68,62WC–4,38Co–2CrSi₂), от переходной зоны образца КАМ, изготовленного на основе шихты C_{алмаз}–(70,5WC–4,5Co), является отсутствие в переходной зоне графитовых включений, пор и микротрещин [63]. Структура переходной зоны состоит из карбидной фазы WC и фазы α-Co структурного типа Mg пространственной группы $P6_3/mmc-D_{6h}^4$. Параметры кристаллической решетки фазы α-Co следующие: $a = 2,510–2,520 \text{ \AA}$, $c = 4,100–4,120 \text{ \AA}$ соответствуют данным картотеки ASTM ($a = 2,505 \text{ \AA}$, $c = 4,089 \text{ \AA}$) [65].

Из-за повышенного содержания вольфрама в таком растворе имеет место кристаллизация тройных (Co₃W₃C) и возможно двойных (WCo, Cr₃C₂, Cr₇C₃) карбидов. Следует отметить, что на износостойкость КАМ оказывает существенное влияние напряженно-деформированное состояние [66, 67].

Анализ расчетов напряженно-деформированного состояния матрицы, содержащей алмазные зерна, показал [66, 67], что при отсутствии в переходной зоне графитовых включений наблюдается уменьшение радиальной и касательной составляющих напряжений, а также угловых перемещений алмазных зерен в матрице, что еще раз подтверждает точность и достоверность полученных результатов. Необходимо отметить, что кремний снижает энергию дефекта упаковки Co-фазы и таким образом способствует полиморфному превращению Co_(ГЦК) → Co_(ГПУ) [68]. Увеличение содержания гексагональной

модификации кобальта ($\text{Co}_{\text{ГПУ}}$) в спеченных твердых сплавах WC-Co уменьшает их усталостную прочность [69]. Это явление можно исключить, легируя Co -фазу никелем, который стабилизирует кубическую модификацию кобальта [69]. Полученные результаты позволяют сделать заключение, что в процессе спекания композита с добавками дисилицида хрома формируется переходная зона без включений графита, микропор и несплошностей, в результате улучшается удержание алмазных зерен твердосплавной матрицей композита, что есть важным в технологии разработки буровых вставок с повышенной износостойкостью.

Результаты исследования механических и трибологических свойств рассмотренных выше КАМ представлены в табл. 1. Их анализ показывает, что твердость матрицы и износостойкость образцов КАМ существенно зависят от состава исходных веществ. Наилучшие результаты получены для образцов 3 и 4, содержащих в составе исходной шихте добавки дисилицида хрома и карбида бора соответственно.

Повышение износостойкости этих образцов (образцы 3 и 4) по сравнению с образцом 1 обусловлено особым строением переходной зоны алмаз–матрица и структурой твердосплавной матрицы.

Таблица 1. Механические и эксплуатационные характеристики образцов КАМ

Образец	Состав композита	Значение микротвердости, ГПа		Интенсивность изнашивания, 10^{-6} г/м	Источник
		матрица	переходная зона		
1	$\text{C}_{\text{алмаз}}-(94\text{WC}-6\text{Co})$	21,5	13,0	1752	[46]
2	$\text{C}_{\text{алмаз}}-(\text{WC}-6\text{Co}-\text{CrB}_2-\text{W}_2\text{B}_5)$	29,1	23,8	762	[46]
3	$\text{C}_{\text{алмаз}}-(\text{WC}-6\text{Co}-\text{CrSi}_2)$	31,6	28,8	313	[63]

Формирование особой структуры переходной зоны алмаз–матрица в буровых вставках с повышенной износостойкостью $\text{C}_{\text{алмаз}}-(\text{WC}-\text{Co}-\text{CrSi}_2)$ и $\text{C}_{\text{алмаз}}-(\text{WC}-\text{Co}-\text{B}_4\text{C})$ указывает на возможность их использования при разработке инструментов при бурении нефтяных и газовых скважин.

Установленные закономерности являются актуальными и весомыми как для теории, так как углубляют известные подходы к прогнозированию физического состояния алмазосодержащих композитов на основе твердых сплавов при их формировании, так и для технологии, поскольку позволяют получать буровые вставки с новыми полезными свойствами.

Вышеизложенный анализ результатов исследований показал эффективность легирования композита алмаз– WC – Co некоторыми карбидообразующими элементами. Для более глубокого понимания процессов, протекающих в композите алмаз– WC – Co при введении легирующих добавок, было бы желательно в последующих исследованиях раскрыть механизм их влияния на структуру границы алмаз/матрица и композита в целом.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛМАЗНО-ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПЛАСТИН

Алмазосодержащему слою присуще такое важное функциональное свойство, как режущая способность. Эта характеристика делает АТП уникальным материалом для оснащения бурового инструмента.

Впервые авторы [70] обосновали научно-технологические возможности получения АТП. В настоящее время выполнен комплекс исследований, в которых установлены зависимости свойств АТП от исходных материалов. В [71] приведены результаты исследований зависимости величины трещиностойкости, предельной прочности при сжатии, ударной прочности, модуля Юнга от размера алмазных частиц и содержания кобальта. Содержание кобальта в алмазосодержащем слое варьировали от 4 до 15 % (по объему), а размер алмазных частиц от 5 до 150 мкм. Установлено, что с увеличением размера алмазных частиц от 5 мкм до 150 мкм предельная прочность при сжатии уменьшается от 1550 до 400 МПа, величина трещиностойкости достигает максимума в диапазоне 10–30 мкм, модуль Юнга увеличивается при увеличении размера алмазных частиц и при уменьшении содержания кобальта в алмазосодержащем слое.

В [72] приведены результаты исследования термостойкости АТП, величины износостойкости и трещиностойкости алмазосодержащего слоя, при этом установлено, что величина износостойкости уменьшается с увеличением размера алмазных частиц. Методом рамановской спектроскопии установлено, что в зоне контакта твердосплавной подложки с алмазосодержащим слоем имеется аморфная фаза углерода. Это объясняется тем, что в процессе спекания идет диффузия углерода в подложку, в результате чего расплав кобальта в подложке становится насыщенным углеродом. При охлаждении избыточный углерод выделяется в виде аморфной фазы. Результаты опытов определения остаточных напряжений, осуществленных с помощью рамановской спектроскопии, указывают на наличие напряжений сжатия в алмазосодержащем слое АТП. Установлено, что в алмазосодержащем слое АТП на основе алмазного порошка со средним размером частиц 5 мкм имеются высокие (1,9 ГПа) напряжения сжатия, в то время как в АТП на основе алмазного порошка, средний размер частиц которого составляет 30 мкм, напряжения сжатия не превышают 0,5 ГПа.

В результате многочисленных лабораторных исследований образцов композита АТП и оценки эксплуатационных характеристик бурового инструмента, оснащенного этим сверхтвердым материалом, было установлено, что АТП характеризуется низким показателем термостойкости [17]. Высокое (6–18 % (по массе)) содержание кобальта в структуре алмазосодержащего слоя приводит к низкой термостойкости образцов АТП, которая не позволяет эффективно их использовать при температурах выше 750 °С. Снижение физико-механических свойств этого композита после воздействия температуры объясняется двумя причинами.

Прежде всего, это является следствием того, что значение коэффициента термического расширения алмаза ($1,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и кобальта ($12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) существенно различаются. При нагревании АТП в структуре композита возникает большое количество микротрещин. Второй причиной снижения прочностных характеристик АТП после нагревания выше 750 °С является графитизация алмазных частиц в результате полиморфного превращения алмаз→графит, которое имеет место в зоне контакта алмаза и кобальта. Низкая термостойкость АТП ограничивает их применение при высокоскоростных режимах бурения. В связи с этим актуальной является проблема создания новых вставок АТП с высокой термостойкостью.

За последние 20 лет развитие научно-технологических разработок в области усовершенствования и получения новых видов АТП развивается в двух направлениях:

– увеличение термостойкости, прочности и износоустойчивости алмазо-содержащего слоя АТП [73–75];

– снижение остаточных напряжений в АТП после спекания [51, 54, 76].

В [73] утверждается, что значительного увеличения термостойкости АТП можно достичь при удалении кобальта из структуры алмазосодержащего слоя методом химического травления кислотами HNO_3 , HF или щелочами NaOH , KOH . Показано, что таким образом можно удалить кобальт на глубину до 100 мкм (рис. 3, *а*).

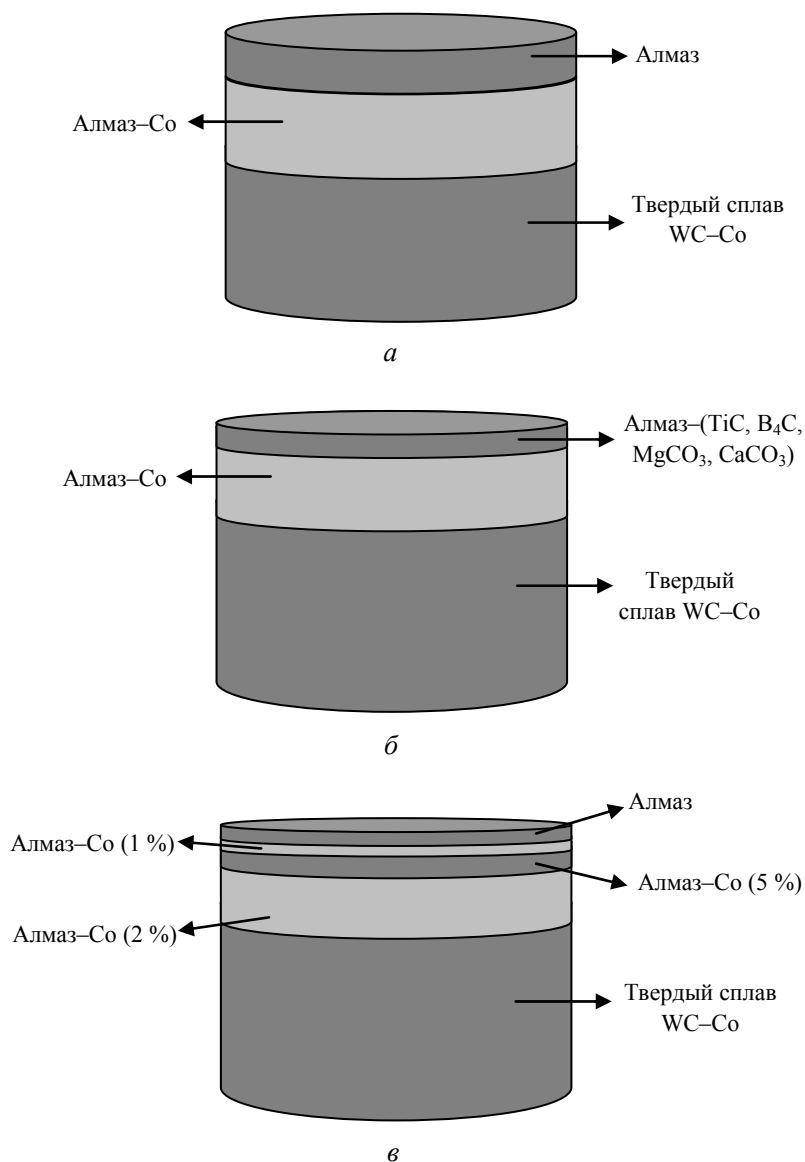


Рис. 3. Схематическое изображение АТП, предложенных в [73] (*а*), [74] (*б*) и [75] (*в*).

В [74] предложен метод спекания трехслойного композиционного материала (см. рис. 3, *б*), который отличается тем, что структура промежуточного слоя содержит кобальт, а режущий слой формируется таким образом, что

спеченные алмазные микропорошки содержат включения B_4C , TiC , $MgCO_3$, $CaCO_3$ и др.

С целью увеличения термостойкости и износостойкости алмазосодержащего слоя АТП был предложен способ спекания композита, который состоит из пяти слоев с различным содержанием кобальта и размером алмазных зерен [75]. Верхний рабочий слой представляет спеченные алмазные микропорошки после выщелачивания кобальта, размер алмазных частиц меньше 20 мкм, следующий промежуточный слой имеет размер алмазных частиц 20–40 мкм и содержание кобальта ~ 1 % (по массе), за ним расположен промежуточный слой, который имеет размер зерен 1–20 мкм и содержание кобальта не менее 5 % (по массе), следующий промежуточный слой характеризуется крупнозернистой структурой с размером алмазных частиц больше 20 мкм и содержанием кобальта меньше 2 % (по массе) (см. рис. 3, в).

Экспериментальная оценка остаточных внутренних напряжений в образцах АТП с использованием метода микро-рамановской микроскопии, приведена в [51]. В результате измерений было установлено, что величина напряжения сжатия на внешней стороне алмазосодержащего слоя составляет 1300 МПа, а величины растягивающих напряжений в твердосплавной подложке составляют от 870 до 950 МПа.

Результаты исследований остаточных напряжений в АТП активизировали научно-технические работы относительно возможности уменьшения и перераспределения напряжений с целью улучшения эксплуатационных характеристик: износостойкости и термостойкости алмазосодержащего слоя, прочности соединения между твердосплавной подложкой и алмазосодержащим слоем.

За последние 20 лет зарегистрировано более 50-ти патентов США, в которых эта проблема решается путем создания различной конфигурации рельефа поверхности твердосплавной подложки.

Анализ опубликованных работ последних лет свидетельствует о том, что главной целью исследований является создание новых слоистых структур, которые позволяют получить алмазосодержащий слой с увеличенной термостойкостью и уменьшенными остаточными напряжениями. Это достигается удалением кобальта из структуры алмазного слоя, а также формированием алмазно-карбидного слоя при отсутствии кобальта. Не меньший научный и технологический интерес представляет проведение комплекса исследований закономерностей формирования слоистых композитов в системе алмаз-карбидообразующие элементы (Si, B, Ti, Cr)–твердосплавная подложка (WC–Co) с целью создания новых видов термостойких АТП.

Второй путь уменьшения отрицательного влияния остаточных напряжений в АТП состоит в создании переходного слоя между алмазосодержащим слоем и твердосплавной подложкой. Создание переходного слоя позволяет распределить напряжения, возникающие на границе контакта алмазный слой–подложка, по объему переходного слоя.

Одним из перспективных направлений, позволяющих решить указанную проблему, является формирование градиентной структуры в твердосплавной подложке [77]. Для достижения этой цели авторы [77] использовали явление поглощения металлических расплавов спеченными композиционными телами (ММІ-phenomen) [78, 79] и явление реакционного впитывания (reactive imbibition). Поглощение металлических расплавов композиционными телами происходит под действием давления миграции П, величина которого зависит

от удельной поверхности тугоплавких частиц и объемной доли жидкой фазы и композиционного материала [80]:

$$\Pi = b \left(\frac{1-u}{u} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

где b – коэффициент, учитывающий удельную поверхность тугоплавких частиц и межфазные натяжения.

Поток расплава металла q в композиционном материале описывается следующей зависимостью [80]:

$$q = k_m \text{grad} \Pi, \quad (2)$$

где k_m – коэффициент миграции.

Основываясь на законе миграции жидкой фазы (2), получено дифференциальное уравнение миграции расплава металла в композиционном материале [80]:

$$\Phi(\Pi) \frac{\partial \Pi}{\partial \tau} = -k_m \nabla^2 \Pi, \quad (3)$$

где τ – время; ∇^2 – оператор Лапласа; $\Phi(\Pi) = -u_0 \exp(-C\Pi)$; u_0 – количество жидкой фазы, при котором исчезает контактная поверхность твердое тело–твердое тело; C – коэффициент.

Выражения (1)–(3) явились базой для разработки технологии получения градиентных структур в спеченных твердых сплавах [81, 82].

Реакционное впитывание основано на высокотемпературной обработке твердосплавного изделия химически активным веществом, например VN. Бор, проникает в твердосплавное изделие, образуя твердые соединения с кобальтом и вольфрамом $W_xCo_yB_z$ [77]. В результате этой реакции в поверхностном слое уменьшается содержание жидкой фазы и возникает градиент давления Π между сердцевиной изделия и его наружным слоем. Согласно (2), под действием градиента давления Π в объеме тела возникает поток расплава кобальта. Вышеописанные явления авторы [77] использовали для создания в твердосплавной подложке АТП шатрообразной зоны с повышенным содержанием кобальта, что позволило увеличить износостойкость АТП в 1,6 раз.

Для успешного развития этого направления целесообразно определить поля напряжений, которые возникают в алмазном слое АТП на границе алмазный слой–подложка и в объеме подложки с шарообразной градиентной структурой. Снижение величин напряжений в алмазном слое, на границе алмазный слой–подложка и в объеме подложки может быть достигнуто путем формирования в этих элементах АТП заданных градиентных структур. Для развития этого направления имеется хорошо разработанная теоретическая база и накоплен достаточный объем экспериментальных исследований. Методы создания градиентных структур в спеченных твердых сплавах обобщены в [83].

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ АЛМАЗ–МАТРИЦА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ АЛМАЗ–(Fe–Cu–Ni–Sn) И АЛМАЗ–(Co–Cu–Sn)

В настоящее время для изготовления камнеобрабатывающего и горнодобывающего инструмента широко используют композиционные материалы алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn) и алмаз–(Co–Cu–Sn) [3–5, 27, 28]. Физико-механичес-

кие свойства таких КАМ обуславливаются химическим составом, структурой и морфологией, которые, в свою очередь, зависят от свойств их составляющих, способов и технологических режимов их получения [30, 31]. Исследование таких КАМ затруднено из-за взаимовлияния компонентов и продуктов их взаимодействия, отсутствия фазовых диаграмм для металлической связки, неизотермические условия спекания, а также малую концентрацию аморфного и (или) графитового углерода, выделяемого в переходной зоне алмаз–металлическая связка вследствие графитизации поверхностных слоев алмазных зерен при спекании. Этот углерод является основной причиной преждевременного разрушения переходной зоны и выпадение алмазных зерен из металлической связки КАМ, что ухудшает их физико-механические и эксплуатационные свойства [30].

Следует отметить, что некоторые важные свойства этих КАМ резко изменяются при изготовлении и их эксплуатации, что в основном связывают с их структурно-фазовыми превращениями в процессе различных технологических операций, в том числе под влиянием контактных нагрузок [84], напряженно-деформированного состояния связки в окрестности алмазного зерна, находящегося под действием радиальной и касательной составляющих нагрузки [66, 67] и развиваемых контактных температур [85–88]. Однако использование решенных задач в [84, 66, 67, 85–88] для разработки КАМ рассматриваемых систем с заданным комплексом физико-механических свойств – проблематично. Попытки использовать методы расчета кинетических констант в процессе формирования этих КАМ с целью выявления механизмов, способствующих улучшению структуры и свойств композитов, привели к серьезным ограничениям и неточностям [21, 30, 31]. Для их выявления и понимания природы алмазоудержания необходимы знания о влиянии взаимодействия элементов и продуктов их взаимодействия на структуру и свойства КАМ, включая процессы фазообразования в различных условиях термодинамического воздействия. Поэтому оптимизация структурно-механических свойств и разработка новых более износостойких КАМ, которые работают в сложных эксплуатационных условиях, является весьма актуальной научно-технической задачей [31]. Проанализируем кратко структуры и свойства таких КАМ.

В [89] методами рентгеновской дифракции, оптической флуориметрии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии (соответственно РЭМ и ПЭМ) исследовали особенности формирования микро-и наноструктуры, а также механические и эксплуатационные свойства КАМ ($C_{алмаз}-46,54Fe-29,2Cu-8,21Ni-7,3Sn$), полученных спеканием при температуре 800 °C в течение 1 ч, с последующей горячей допрессовкой. Согласно этой работе структура и фазовый состав металлической матрицы независимо от технологических параметров горячей допрессовки состоит из матричных фаз Cu и Fe и образовавшихся соединений Cu_9NiSn_3 и Ni_3Sn , содержание которых составляет соответственно 15,1 и 7,1 %. Структура переходной зоны алмаз–матрица в отличие от структуры металлической матрицы имеет совсем иное строение, поскольку на ее формирование оказывает влияние взаимодействие углерода, образуемого при графитизации поверхностных слоев алмазных зерен при спекании, с компонентами КАМ. В этой работе авторы определили технологические параметры горячей допрессовки, позволяющие получать в переходной зоне взамен частиц структурно свободного графита нанокарбид Fe_3C , присутствие которого обеспечивает существенное повышение прочности сцепления алмазных частиц с металлической матрицей и механических и

эксплуатационных характеристик КАМ. При этом в переходной зоне границы между зернами тонкие, четко сформированные с плотным контактом, без видимых пор и трещин.

В настоящее время природа удержания алмазных зерен металлической матрицей композита окончательно не выяснена. Считают, что основной причиной улучшения структуры переходной зоны и повышения механических и эксплуатационных характеристик таких КАМ является диффузия углерода, образуемого при графитизации поверхностных слоев алмазных зерен при спекании в кристаллическую решетку α -Fe.

В литературе практически отсутствуют исследования влияния добавок боридов и карбидов переходных металлов на структурообразование, механические и эксплуатационные свойства композитов системы алмаз-(Fe-Cu-Ni-Sn). Из обнаруженных работ в этом направлении можно выделить работы [90, 91]. В частности, установлено [90], что добавление нанопорошка WC в состав композита алмаз-(Fe-Cu-Co-Sn) в малом количестве по сравнению с основными компонентами способствует уменьшению графитизации алмазных зерен при спекании и, как следствие, повышению его износостойкости. Выявили [91] изменения структуры и износостойкости композитов $C_{алмаз}$ -(46,54Fe-29,2Cu-8,21Ni-7,3Sn) и $C_{алмаз}$ -(45,52Fe-28,56Cu-8,03Ni-7,14Sn-2CrB₂), полученных спеканием в пресс-формах в печи при температуре 800 °C в течение 1 ч, в зависимости от технологических параметров горячей допрессовки. Было установлено, что структура переходной зоны алмаз-матрица в обоих типах образцов КАМ, полученных спеканием в пресс-формах в печи при температуре 800 °C в течение 1 ч с последующей горячей допрессовкой при давлении 100 МПа, состоит из фаз Cu и Ni₃Sn с графитовыми включениями, что является основной причиной преждевременного разрушения переходной зоны по механизму интенсивного растрескивания и выпадения алмазных зерен из металлической матрицы. При увеличении давления горячей допрессовки от 100 до 200 МПа в переходной зоне в первых формируются фазы α -Fe и Fe₃C, а в других – α -Fe, Fe₃C, Cr₃C₂, Cr₇C₃ и Cr_{1,65}Fe_{0,35}В_{0,95} при отсутствии графитовых включений. Этот способ экономичен, поскольку для повышения прочности и износостойкости КАМ не требуется использования дорогих нанопорошков металлов или неметаллов. В этом случае переходная зона имеет мелкозернистую структуру, контакт алмаз-связка плотный, границы между зернами тонкие, четко сформированные, без пор и трещин, а также отсутствие графитовых включений улучшает удерживание алмазных зерен металлической связкой и повышает износостойкость КАМ. В [91] также выявлены корреляционные связи между структурным состоянием, химическим и фазовым составом, физико-механическими свойствами полученных КАМ, с одной стороны, и их износостойкостью – с другой.

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что управляя процессами взаимодействия углерода, образовавшегося при графитизации поверхностных слоев алмазных зерен, с твердыми компонентами металлической матрицы возможно влиять на микроструктуру переходной зоны алмаз-матрица и физико-механические свойства КАМ. Следует отметить, что на структуру и свойства рассматриваемых композитов существенное влияние оказывает способ и температуры спекания КАМ.

Структуру, механические и эксплуатационные свойства композиционных материалов состава алмаз-(51Fe-32Cu-9Ni-8Sn), полученных горячим прессованием при давлении 40 МПа и температуре 800 °C исследовали в [92]. Анализ полученных результатов показал, что структура полученного композита состоит из твердых растворов на основе железа и меди переменного

состава и новых фаз $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$ и Cu_9NiSn_3 при полном отсутствии графитовых включений. Показано, что горячее прессование по сравнению со спеканием в пресс-форме в печи с последующим горячим допрессованием позволяет в 2 раза увеличить износостойкость композита за счет увеличения предела прочности при изгибе от 680 до 810 МПа и формирования устойчивой к преждевременному разрушению структуры металлической матрицы. При этом металлическая матрица характеризуется мелкозернистой структурой, отсутствием пор на межфазных границах, что способствует повышению прочности границы раздела алмаз–матрица и упрочению непосредственно металлической матрицы композита. Природа алмазодержания и механизм повышения износостойкости таких композитов еще до конца не изучены. Причина этого – пространственная нелокальность (градиентность) строения переходной зоны алмаз–металлическая связка, которая возникает в результате формирования композита в условиях нестационарного массопереноса при неизотермическом спекании. Для разработки КАМ с заданным комплексом физико-механических свойств необходимы новые подходы, которые позволяют спрогнозировать структурно-фазовое состояние переходной зоны в процессе формирования и определить факторы, влияющие на уменьшение ее толщины.

В частности, в [93] разработана математическая модель теплопроводности композита алмаз–(Ni–Cu–Sn), которая учитывает форму кристалла алмаза и контактную теплопроводность его граней. Результаты моделирования показали значительное влияние контактного сопротивления на температурный режим работы алмазного инструмента. В [87] получена система уравнений для определения изнашивания алмазного круга с учетом зависимости коэффициента износа от контактной температуры. Эти уравнения базируются на результатах экспериментов и не позволяют моделировать физическое состояние КАМ. В [66] сформулирована и решена задача для перемещения алмазного зерна, находящегося под действием радиальной и касательной составляющих нагрузки и напряженно-деформированного состояния связки вокруг него. Однако при этом в задаче не рассматривали переходную зону и влияние ее строения на состояние композита в условиях ее формирования, что принципиально важно при разработке КАМ и инструментов на их основе. В [94] разработана методика расчета оптимальных параметров структуры переходной зоны алмаз–металлическая связка, при которых обеспечиваются максимальные механические и трибологические свойства композитов. Методами рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии выявлены некоторые закономерности изменения структуры переходной зоны композита состава алмаз–(51Fe–32Cu–9Ni–8Sn) после спекания при температуре 800 °С в течение 1 ч в зависимости от параметров горячей допрессовки и их влияние на механические и трибологические свойства полученных композитов. Выявлено, что уменьшение параметра градиентности механических свойств приводит к повышению прочности переходной зоны и улучшению удержания алмазных зерен металлической связкой, следовательно, к повышению износостойкости КАМ. Механизм повышения механических и эксплуатационных характеристик композита заключается в том, что образуемый углерод в результате графитизации поверхностных слоев алмазных зерен на этапе спекания взаимодействует с железом, образуя на границе раздела алмаз–связка нанокарбид Fe_3C , а также в измельчении структуры и уменьшении толщины переходной зоны. Однако в [66, 87, 93,

94] отсутствует информация об оптимальной структуре переходной зоны алмаз–металлическая связка КАМ и ее свойствах.

Авторы [95–98] предприняли попытки изготовить некоторые КАМ, содержащие металлы Cu, W и керамику (например, SiC и Al₂O₃). Полученные композиционные материалы обладают недостаточной шлифующей и режущей способностью. Используя метод порошковой металлургии, получены различные композиты на основе керамики и металлокерамические гибридные композиты с хорошей способностью к обработке [99–101, 54]. В этих работах приведены также результаты разработки композиционных алмазосодержащих материалов на основе матрицы Ag–Cu–Ti для оснащения отрезных кругов из нержавеющей стали для камнеобрабатывающей промышленности. Такие композиты были изготовлены спеканием при температуре 700–1000 °С в вакууме.

В [102] методами рентгенофазного и рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей микроскопии детально исследована микроструктура переходной зоны алмаз–связка и металлической связки образцов КАМ системы алмаз–(Co–Cu–Sn). Согласно данным [102] структура металлической связки образца КАМ состава алмаз–(80Co–12Cu–8Sn), полученного спеканием в пресс-форме при температуре 800 °С с последующей горячей допрессовкой при давлении 100 МПа и времени выдержки под давлением 3 мин, состоит из фазы Co с многочисленными включениями второй фазы (CoSn), распределенными по границам зерен (рис. 4, а). На межфазных границах в таком образце наблюдаются поры, в которых может накапливаться влага, что негативно влияет на теплофизические и механические свойства КАМ. Установлено, что структура переходной зоны алмаз–матрица для этого образца отличается от структуры матрицы. Она состоит из фазы Cu с графитовыми включениями (см. рис. 4, б), что является основной причиной преждевременного разрушения и выпадения алмазных зерен из матрицы композита в процессе работы инструмента. Авторы [102] выявили, что с ростом давления горячей допрессовки структура металлической матрицы и переходной зоны алмаз–матрица улучшается за счет образования наноструктуры.

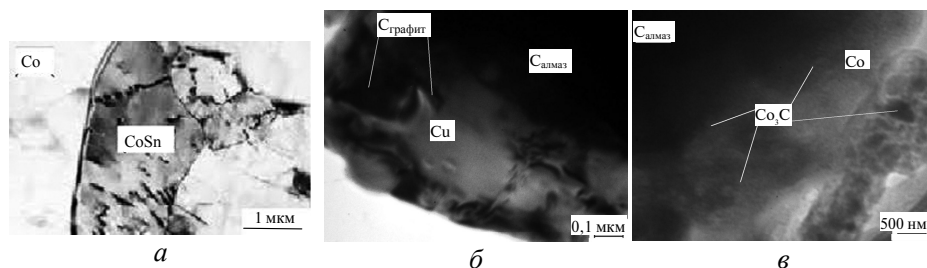


Рис. 4. ПЭМ-изображения участков металлической матрицы (а) и переходной зоны алмаз–матрица (б, в) образцов КАМ алмаз–(80Co–12Cu–8Sn), полученных спеканием при температуре 800 °С в течение 1 ч с горячим допрессованием при $p = 100$ МПа, $t = 3$ мин (а, б) и при $p = 200$ МПа, $t = 3$ мин (в) [102].

Например, в композитах, полученных при давлении 200 МПа, переходная зона состоит из фазы Co и нанокарбида Co₃C при полном отсутствии графита и микропор (см. рис. 4, в). В этом случае выявили повышение пределов прочности при сжатии от 770 до 816 МПа и при изгибе от 745 до 790 МПа. Трибологические свойства (коэффициент трения η , массовый износ Δm и интен-

сивность изнашивания I) этих образцов КАМ после их испытаний в паре с абразивным кругом из электрокорунда представлены в табл. 2 [102]. Анализ приведенных в табл. 2 данных показал, что при увеличении давления горячей допрессовки от 100 до 200 МПа и времени выдержки под давлением от 2 до 3 мин наблюдается снижение η с 0,30 до 0,19, Δm с 0,362 до 0,240 г и I с 0,02662 до 0,01765 г/км.

Повышение износостойкости образца 2 по сравнению с образцом 1 обусловлено тем, что графит, который образовался при спекания композита, взаимодействует с кобальтом в процессе горячей допрессовки, образуя при этом карбид кобальта.

Таблица 2. Результаты испытаний на трение и изнашивание образцов КАМ [102]

Образец	Давление горячей допрессовки, МПа	Коэффициент трения, η	Массовый износ Δm , г	Интенсивность изнашивания I , г/км
1	100	0,30	0,362	0,02662
2	200	0,19	0,240	0,01765

Таким образом, изменение режимов горячей допрессовки позволяет получать в переходной зоне взамен частиц структурно свободного графита, образующегося при графитизации поверхностных слоев алмазных зерен, нанокарбида Co_3C , присутствие которых способствует улучшению удержания алмазов матрицей композита и повышению его износостойкости. В настоящее время механизм улучшения удержания алмазных зерен металлической матрицей в таких КАМ еще окончательно не изучен. Для проверки и уточнения механизма механических и эксплуатационных свойств КАМ, исследуемого в [102], необходимо провести дополнительные исследования переходной зоны алмаз–матрица методом рентгеноспектрального анализа.

В [103] изучены изменения структуры переходной зоны алмаз–металлическая матрица и металлической матрицы в композитах алмаз–(78,4Co–11,76Cu–7,84Sn–2CrB₂) после спекания в пресс-форме в печи при температуре 800 °С в течение 1 ч в зависимости от параметров горячей допрессовки, а также исследовано их влияние на физико-механические и трибологические свойства КАМ. Выявлено, что структура металлической матрицы полученных композитов состоит из матричной фазы Co и равномерно распределенных нанокристаллических включений CoSn и CrB₂ по всему объему образца (рис. 5, а). Характерной особенностью микроструктуры металлической матрицы этого композита в отличие от образца, полученного из шихты без добавки диборида хрома (см. рис. 4, а), является отсутствие пор на межфазных границах (см. рис. 5, а), что положительно влияет на прочностные и эксплуатационные свойства КАМ. Образование такой структуры связано, по нашему мнению, с влиянием диборида хрома, который растворяется в процессе спекания композита, а при охлаждении выделяется в виде наноразмерной фазы, что приводит к дисперсионному упрочнению композита.

Выявили, что микроструктура переходной зоны алмаз–металлическая матрица образцов КАМ (см. рис. 5, а, б) коренным образом отличается от микроструктуры металлической матрицы (см. рис. 5, а) и существенно зависит от технологических параметров горячей допрессовки. Переходная зона образцов, полученных при недостаточном давлении (100 МПа) состоит из фаз Cu и Cu₃Sn с графитовыми включениями, что приводит к ее преждевремен-

ному разрушению и выпадению алмазных зерен из матрицы композита (см. рис. 5, б). Переходная зона образцов КАМ, полученных при давлении горячей допрессовки менее 200 МПа, состоит из фаз Co и Cr_3C_2 при полном отсутствии включений графита (см. рис. 5, в), что обеспечивает повышение их износостойкости. Размер зерен кобальта, меди, и карбида хрома в таких КАМ не превышает 300 нм, в то время как размер зерен этих порошков в исходном состоянии составлял 5–20 мкм. В этом случае выявили повышение пределов прочности при сжатии от 816 до 1720 МПа, при изгибе от 790 до 1250 МПа, а износостойкости – в 2,4 раза. Считают, что механизм повышения механических и эксплуатационных свойств композита заключается в том, что образующийся графит в процессе спекания взаимодействует с хромом, в результате чего в переходной зоне образуется карбид Cr_3C_2 .

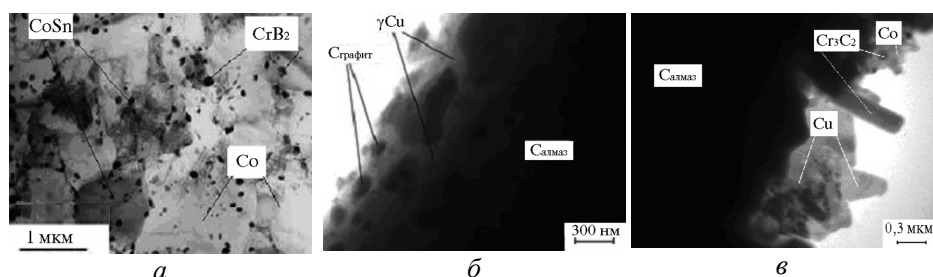


Рис. 5. ПЭМ-изображения участков металлической матрицы (а) и переходной зоны алмаз–матрица (б, в) для образцов КАМ, полученных спеканием при температуре 800 °С в течение 1 ч с последующей горячей допрессовкой при $p = 100$ МПа, $t = 3$ мин (а, б) и при $p = 200$ МПа, $t = 3$ мин (в) [103].

Следует ожидать, что введение в исходную шихту других соединений переходных металлов и изменение способа и технологических режимов спекания приведет к новым эффектам и явлениям, что, несомненно, повлияет на структуру переходной зоны и физико-механические свойства композиционных алмазосодержащих материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный обзор работ свидетельствует о развитии различных направлений исследований в области создания и применения КАМ: разработка расчетных моделей напряженно-деформированного состояния и теплопроводности КАМ и изнашивания алмазного инструмента; оценка прочности контакта алмаз–матрица; изучение микроструктуры фаз на нано- и микроуровнях; исследование состава и структуры межфазной границы алмаз–матрица.

При бурении на нефть и газ актуальной остается проблема стойкости алмазосодержащего инструмента при высокой скорости проходки. Чтобы решить эту проблему исследователи особое внимание уделили формированию новых структур композитов алмаз–WC–Co и алмазно-твердосплавных пластин. Существенное воздействие на структуру КАМ оказывает легирование их различными элементами. Наибольшие успехи достигнуты при создании структуры границы алмаз–матрица, не содержащей включений графита. Для развития этого направления целесообразно уяснить механизмы протекающих процессов, что позволит направленно влиять на структуру и физико-механические свойства КАМ.

При изготовлении АТП существует две проблемы – возникающие высокие напряжения после спекания АТП в условиях высоких давлений и темпе-

ратур и низкая их термическая стойкость. Эффективным методом решения этих проблем является формирование алмазосодержащего элемента из нескольких слоев, которые различаются содержанием связки, размером алмазных частиц, наличием включений специального назначения. На сегодня это направление, по-видимому, достигло высшей точки и при дальнейшем его развитии не следует ожидать весомых результатов.

Новым перспективным направлением усовершенствования АТП является формирование градиентных структур в подложке и в алмазном слое. Первые исследования по формированию градиентных структур дали положительные результаты по износостойкости и сопротивлению ударным нагрузкам.

Следует отметить, что остается мало изученной проблема формирования структуры зоны контакта алмазного слоя и подложки, в частности, удаление включений графита из этой зоны позволит добиться прочного соединения алмазного слоя с подложкой и в сочетании с формированием градиентных структур получить высокоэффективные АТП.

Использование композитов на основе многокомпонентных металлических матриц, которые обеспечивают химическое соединение алмазов с металлической матрицей с дисперсно-упрочненной структурой, открывает новые возможности для разработки конкурентоспособных инструментов для камнеобрабатывающей промышленности.

Разработке высокоэффективных инструментов из КАМ и АТП с заданным уровнем механических и эксплуатационных характеристик препятствует отсутствие диаграмм состояния для многокомпонентных алмазосодержащих систем, а также недостаточность знаний о твердофазном взаимодействии углерода с компонентами металлической матрицы, включая различные соединения переходных металлов, с учетом жидкой фазы. Поэтому дальнейшее развитие теоретико-экспериментальных исследований в этом направлении на сегодня является актуальной и важной задачей как в теоретическом, так и в практическом плане.

Виконано аналіз робіт, присвячених дослідженням структури і властивостей композиційних алмазовмісних матеріалів алмаз–WC–Co, алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn), алмаз–(Co–Cu–Sn) і алмазно-твердосплавних пластин, що застосовуються для виготовлення інструментів для буріння нафтових і газових свердловин, а також камнеобробної промисловості. Особливу увагу приділено формуванню структури перехідної зони алмаз–матриця, механічним і експлуатаційним властивостям композитів. Визначено перспективні напрями розвитку матеріалознавства композиційних алмазовмісних матеріалів, що застосовуються у породоруйнівному інструменті.

Ключові слова: алмаз, карбід вольфраму, кобальт, залізо, нікель, мідь, олово, алмазно-твердосплавна пластина, композит, температура, властивості, породоруйнуючий інструмент.

The publications on the studies of structures and properties of diamond-containing composite (diamond–WC–Co), diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn), diamond–(Co–Cu–Sn) and diamond-hard alloy plates used to produce tools for drilling oil and gas wells as well as stone-working tools have been analyzed. Particular attention has been given to the structure formation of the diamond–matrix transition zone, mechanical and operating properties of the composites. The promising lines of the development of the materials science of diamond-containing composite used in rock destruction tools have been defined.

Keywords: diamond, tungsten carbide, cobalt, iron, nickel, copper, tin, diamond-carbide plate, composite, temperature, properties, rock cutting tool.

1. Вовчановский И. Ф. Породоразрушающий инструмент на основе славутича для бурения глубоких скважин. – К.: Наук. думка. – 1979. – 210 с.

2. Масленников И. К., Матвеев Г. И. Инструмент для бурения скважин. Справ. пособие. – М.: Недра, 1981. – 335 с.
3. Кизиков Э. Д. Алмазно-металлические материалы. – К.: Техника. – 1988. – 135 с.
4. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
5. Майстренко А. Л. Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов в технологических процессах. – К.: Наук. думка. – 2014. – 342 с.
6. Волошин М. Н., Коломиец В. П. Структура композиции WC-Co-алмаз, полученной электроимпульсным спеканием // Сверхтв. материалы. – 1996. – № 3. – С. 3–8.
7. Симкин Э. С., Цытин Н. В. Структура и свойства алмазосодержащих материалов, полученных в условиях высоких давлений // Там же. – 1989. – № 5. – С. 29–33.
8. Симкин Э. С. Исследование сверхтвердых композиционных материалов из синтетических алмазов для бурового инструмента // Физика и техника высоких давлений. – 1987. – Вып. 25. – С. 49–53.
9. Новиков Н. В., Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н. и др. Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. 2. Результаты аттестации структурного состояния сверхтвердых материалов состава алмаз–твердый сплав ВК6 // Физическая мезомеханика. – 2006. – 9, № 2. – С. 107–116.
10. Pat. 3141746 USA. Diamond compact abrasive / A. J. De Lai. – Publ. 21.07.64.
11. Pat. 4380471 USA, IC³ B 22 F 3/14. Polycrystalline diamond and cemented carbide substrate and synthesizing process therefore / M. Lee, L. E. Szala, R. E. Tuft. – Publ. 19.04.83.
12. Pat. 4411672 USA, IC³ B 24 D 3/02. Method for producing composite of diamond and cemented tungsten carbide / H. Ishizuka. – Publ. 25.10.83.
13. Scott D. E. The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil and gas industry // Ind. Diamond Rev. – 2006. – N 1. – P. 48–58.
14. Schell E. J., Phillippi D., Fabian R. T. New, stable PDC technology significantly reduces hard rock cost per foot // SPE/IADC Drilling Technical Conference. – Amsterdam, The Netherlands, Febr. 19–21, 2003. – USA: Society of Petroleum Engineers, 2003.
15. Pat. 6220375 USA, IC E 21 B10/567, B 22 F 7/06, E 21 B 10/16, E 21 B 10/56. Polycrystalline diamond cutters having modified residual stresses / T. N. Butcher, R. M. Horton, S. R. Jurewicz et al. – Publ. 24.04.2001.
16. Pat. 6408959 USA, IC E 21 B 10/56 E 21 B 10/573. Polycrystalline diamond compact cutter having a stress mitigating hoop at the periphery / K. E. Bertagnolli, K. M. Jensen. – Publ. 25.06.2002.
17. Bex P. A., Shafto G. R. The influence of temperature and heating time on PDC performance // Ind. Diamond Rev. – 1984. – 44. – P. 128–132.
18. Tomlinson P. N. Clark I. E. Syndax3 pins – new concepts in PCD drilling // Ind. Diamond Rev. – 1992. – N 3. – P. 109–114.
19. Osipov A. S., Bondarenko N. A., Petrusheva I. A., Mechnik V. A. Drill bits with thermostable PCD inserts // Diamond Tooling Journal. – 2010. – N 3. – P. 31–34.
20. Konstany J. Powder Metallurgy Diamond Tools. – UK, Oxford: Elsevier Science, 2005. – 152 p.
21. Новиков Н. А., Бондаренко Н. А., Мечник В. А., Жуковский А. Н. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 1. Математическая модель // Физическая мезомеханика. – 2004. – 7, № 3. – С. 71–77.
22. Новиков Н. А., Бондаренко Н. А., Кулик О. Г. и др. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств // Физическая мезомеханика. – 2004. – 7, № 3. – С. 79–87.
23. Ylikerälä J., Gasik M. Cobalt price hikes set search for alternates in train // Met. Powder Rep. – 2004. – 59, N 9. – P. 36–39.
24. Spriano S., Chen Q., Settineri L., Bugliosi S. Low content and free cobalt matrixes for diamond tools // Wear. – 2005. – 259, N 7–12. – P. 1190–1196.
25. Tillmann W., Gathen M., Vogli E., Kronholz C. New materials and methods beckon for diamond tools // Met. Powder Rep. – 2007. – 62, N 7. – P. 43–46 (48).
26. Nitkiewicz Z., Swierzy M. Tin influence on diamond-metal matrix hot pressed tools for stone cutting // J. Mater. Proc. Tech. – 2006. – 175, N 1–3. – P. 306–315.

27. Зайцев А. А., Сидоренко Д. А., Левашов Е. А. и др. Алмазный инструмент для резки высокоармированного железобетона с дисперсно-упрочненной наночастицами металлической связки // *Сверхтв. материалы.* – 2010. – № 6. – С. 78–89.
28. Зайцев А. А., Сидоренко Д. А., Левашов Е. А. и др. Разработка и применение дисперсно-упрочненной связки на основе сплава Cu–Ni–Fe–Sn для режущего инструмента из сверхтвердых материалов // *Там же.* – 2012. – № 4. – С. 75–88.
29. Sidorenko D. A., Zaitsev A. A., Kirichenko A. N. et al. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal–matrix composites as studied by Raman spectroscopy // *Diamond Relat. Mater.* – 2013. – **38**. – P. 59–62.
30. Мечник В. А. Композиційні алмазовмісні матеріали алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn з прогнозовно стабільними характеристиками // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2012. – № 5. – С. 34–42.
31. Мечник В. А. Закономірності структуроутворення в системі алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ // *Там само.* – 2013. – № 1. – С. 85–92.
32. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Анализ основных теорий спекания материалов. 1. Спекание в изотермических и неизотермических условиях (обзор) // *Сверхтв. материалы.* – 2005. – № 6. – С. 3–17.
33. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Анализ основных теорий спекания материалов. 2. Химические реакции и процессы зародышеобразования. Основные положения моделирования спекания сверхтвердых композиционных алмазосодержащих материалов (обзор) // *Там же.* – 2006. – № 1. – С. 3–15.
34. Бондаренко М. О., Мечник В. А., Супрун М. В. Особливості усадки і її швидкості в системі C_{алмаз}–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ при гарячому пресуванні зразків, попередньо отри-
маних вільним спіканням // *Там же.* – 2009. – № 4. – С. 29–39.
35. Бондаренко Н. А., Мечник В. А. Влияние структуры переходной зоны алмаз–матрица на износостойкость и эксплуатационные характеристики бурового инструмента ИСМ // *SOCAR Proceedings.* – 2011. – Вып. 2. – С. 18–24.
36. Бондаренко Н. А., Мечник В. А. Бурение нефтегазовых скважин алмазным инструментом ИСМ // *Там же.* – 2012. – Вып. 3. – С. 6–12.
37. Lisovsky A. F. Thermodynamics of the formation of composite material structures. A review // *Сверхтв. материалы.* – 2015. – № 6. – С. 3–17.
38. Olevsky E. A. Theory of sintering: from discrete to continuum // *Mater. Sci. Eng.: R: Reports.* – 1998. – **23**, N 3. – P. 41–100.
39. German R. M. *Liquid Phase Sintering.* – N. Y.; London: Plenum Press, 1985. – 240 p.
40. Лисовский А. Ф. Термодинамика спекания композиционных материалов с участием жидкой фазы // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 3. – С. 30–38.
41. Новиков Н. В., Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. 1. Кинетическое описание систем C_{алмаз}–VK6 и C_{алмаз}–(VK6–CrB₂–W₂B₂) // *Физическая мезомеханика.* – 2005. – **8**, № 2. – С. 99–106.
42. Лисовский А. Ф. Особенности формирования микроструктуры в WC–Co твердых сплавах // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 2. – С. 96–98.
43. Chaix J. M. Quantitative analysis of microstructure and modeling of sintering // *Mater. Sci. Forum. Sintering Fundamentals.* – 2009. – **624**. – P. 1–18.
44. Golovchan V. T., Litoshenko N. V. On the contiguity of carbide phase in WC–Co hardmetals // *Int. J. Refrac. Met. Hard Mater.* – 2003. – **21**, N 5–6. – P. 241–244.
45. Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А. Роль межфазных и контактных поверхностей в формировании структуры и свойств композиции алмаз–(WC–Co). Обзор // *Сверхтв. материалы.* – 2014. – № 3. – С. 3–17.
46. Бондаренко Н. А., Новиков Н. В., Мечник В. А. и др. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз–твердый сплав VK6, отличающихся износостойкостью // *Там же.* – 2004. – № 6. – С. 3–15.
47. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
48. Лисовский А. Ф. Термодинамика образования новой фазы в композиционном материале // *Сверхтв. материалы.* – 2016. – № 4. – С. 17–22.
49. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.

50. Clark I. E., Bex P. A. The use of PCD for petroleum and mining drilling // *Ind. Diamond Rev.* – 1999. – **59**, N 580. – P. 43–49.
51. Vohra Y. K., Catledge A. S., Ladi R., Rai G. Micro-Raman stress investigation and X-ray diffraction analysis of polycrystalline diamond (PCD) tools // *Diamond Relat. Mater.* – 1996. – **5**, N 10. – P. 1159–1165.
52. Lin T. L., Hood M., Cooper G. A., Smith R. H. Residual stress in polycrystalline diamond compacts // *J. Am. Cer. Soc.* – 1994. – **77**, N 6. – P. 1562–1568.
53. Шульженко А. А., Бочечка А. А., Гаргин В. Г. Получение, структура и свойства поликристаллических и композиционных материалов на основе алмаза // *Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Моногр. в 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова.* – К.: ИСМ им В. Н. Бакуля, ИПЦ “АЛКОН” НАНУ, 2003. – Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А. А. Шульженко. – Гл. 10. – С. 259–297.
54. Mizuuchi K., Inoue K., Agari Y. et al. Consolidation and thermal conductivity of diamond particle dispersed copper matrix composites produced by spark plasma sintering (SPS) // *J. Jap. Inst. Met.* – 2007. – **71**, N 11. – P. 1066–1069.
55. Kim H. C., Shon I. J., Jeong I. K. et al. Rapid sintering of ultrafine WC and WC–Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties // *Metal Mater. Int.* – 2007. – **13**, N 1. – P. 39–45.
56. Michalski A., Siemiaszko D. Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2007. – **25**, N 2. – P. 153–158.
57. Лисовский А. Ф. О формировании тугоплавкого скелета в композиционных материалах (Обзор) // *Сверхтв. материалы.* – 2013. – № 2. – С. 3–20.
58. Третьяков В. И. Основы металлостроения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 526 с.
59. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 246 с.
60. Алмаз. Справочник. – К.: Наук. думка, 1981. – 78 с.
61. Туманов В. И. Свойства сплавов системы карбид вольфрама–кобальт. – М.: Металлургия, 1971. – 95 с.
62. Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А. Термодинамическое исследование легирования композиции алмаз–WC–Co силицидами переходных металлов // *Сверхтв. материалы.* – 2012. – № 4. – С. 33–37.
63. Lisovsky A. F. Some speculations on an increase of WC–Co cemented carbide service life under dynamic loads // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2003. – **21**, N 1–2. – P. 63–67.
64. Багиров О. Э. О применении композиционных материалов алмаз–(WC–Co), легированных CrSi₂ в буровых долотах // *SOCAR Proceedings.* – 2016. – № 1. – С. 15–22.
65. *Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards).* – USA: Published by the International Centre for diffraction data, 1988. – 432 p.
66. Жуковский А. Н., Майстренко А. Л., Мечник В. А., Бондаренко Н. А. Напряженно-деформированное состояние связки в окрестности алмазного зерна, находящегося под действием нормальной и касательной составляющих нагрузки. Ч. 1. Модель // *Трение и износ.* – 2002. – **23**, № 3. – С. 146–153.
67. Жуковский А. Н., Майстренко А. Л., Мечник В. А., Бондаренко Н. А. Напряженно-деформированное состояние связки в окрестности алмазного зерна, находящегося под действием нормальной и касательной составляющих нагрузки. Ч. 2. Анализ // *Там же.* – 2002. – **23**, № 4. – С. 393–396.
68. Lisovsky A. F., Tkacheko N. V. Composition and structure of cemented carbides produced by MMT-process // *Powder Met. Int.* – 1991. – **23**, N 3. – P. 157–161.
69. Vasel C. H., Krawitz A. D., Drake E. F. et al. Binder deformation in WC–(Co, Ni) cemented carbide composites // *Metall. Trans. A.* – 1985. – **16**, N 12. – P. 2309–2317.
70. Wentorf R. H., De Vries R. C., Bundy F. P. Sintered superhard materials // *Science.* – 1980. – **208**, N 4446. – P. 872–880.
71. Lammer A. Mechanical properties of polycrystalline diamond // *Mater. Sci. Technol.* – 1988. – **4**, N 11. – P. 949–955.
72. Miess D., Rai G. Fracture toughness and thermal resistance of polycrystalline diamond compacts // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1996. – **209**, N 1–2. – P. 270–276.
73. Pat. 0185189 A1 USA, IC E21B 10/42, E21B 10/46. Manufacture of thermally stable cutting elements / A. Griffo, M. K. Keshavan. – Publ. 07.08.08.

74. *Pat. 7635035 USA, IC B32B 9/00*. Polycrystalline diamond compact (PCD) cutting element having multiple catalytic elements / K. E. Bertagnolli, M. A. Vail. – Publ. 22.12.09.
75. *Pat. 7350601 USA, IC E21B 10/46*. Cutting elements formed from ultra hard materials having an enhanced condition / J. D. Belnap, S. N. Middlemiss. – Publ. 01.04.08.
76. Куц В. И., Бондаренко Н. А., Коростышевский Д. Л., Осипов А. С. Влияние геометрии и свойств поверхности раздела алмаз–твердый сплав на сопротивление разрушению алмазно–твердосплавных пластин // *Сверхтв. материалы*. – 2011. – № 1. – С. 80–92.
77. Ther O., Colin C., Gerbaud L., Dourfaye A. Effect of gradation by reactive imbibition on commercial WC–Co drilling tools used in oil and gas industries. // *Proc. 18-th Int. Plansee Seminar / Eds G. Kneringer, P. Rodhammer and H. Wildner*. – Plansee Holding AG, Reutte (2013), P/M Hard Materials, HM 10/1–HM10/14.
78. Lisovsky A. F. On the imbibition of metal melts by sintered carbides // *Powder Met. Int.* – 1987. – **19**, N 5. – P. 18–21.
79. Lisovsky A. F. Some problems on technical use of the phenomenon of metal melts imbibition of sintered composites // *Ibid.* – 1989. – **21**, N 6. – P. 7–10.
80. Lisovsky A. F. The migration of metal melts in sintered composite materials // *Int. J. Heat Mass Transfer*. – 1990. – **33**, N 8. – P. 1599–1603.
81. Lisovsky A. F. Sintered carbide with structure and properties varying throughout their volume // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1988. – **7**, N 3. – P. 152–155.
82. Lisovsky A. F. Formation of gradient structures in cemented carbides // *Powder Metal. Met. Cer.* – 1999. – **38**, N 11–12. – P. 545–549.
83. Fan P., Fang Z. Z., Guo J. A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2013. – **36**. – P. 2–9.
84. Александров В. А., Алексеенко Н. А., Мечник В. А. Исследование силовых и энергетических параметров резки гранита алмазными дисковыми пилами // *Сверхтв. материалы*. – 1984. – № 6. – С. 35–39.
85. Александров В. А., Мечник В. А. Влияние теплопроводности алмазов и коэффициента теплообмена на контактную температуру и износ отрезного круга // *Трение и износ*. – 1993. – **14**, № 6. – С. 1115–1117.
86. Александров В. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 1 // *Там же*. – 1994. – **15**, № 1. – С. 27–35.
87. Александров В. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 2 // *Там же*. – 1994. – **15**, № 2. – С. 196–201.
88. Александров В. А., Мечник В. А. Определение коэффициента износа неоднородного алмазного круга в процессе его работы // *Сверхтв. материалы*. – 1997. – № 6. – С. 57–62.
89. Мечник В. А. Одержання композиційних матеріалів алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn) підвищеної зносостійкості // *Порошк. металургія*. – 2013. – № 9/10. – С. 115–127.
90. Sidorenko D. A., Zaitsev A. A., Kirichenko A. N. et al. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal–matrix composites as studied by Raman spectroscopy // *Diamond Relat. Mater.* – 2013. – **38**, N 9. – P. 59–62.
91. Мечник В. А. Вплив технологічних параметрів гарячої допресовки на формування структури та властивості композитів алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂) // *Порошк. металургія*. – 2013. – № 11/12. – С. 123–137.
92. Геворкян Е. С., Мечник В. А., Бондаренко М. О. та ін. Структуроутворення та властивості композиційних матеріалів алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn), отриманих гарячим пресуванням // *Физическая инженерия поверхности*. – 2015. – **14**, № 1. – С. 105–119.
93. Шмегера Р. С., Подоба Я. О., Куц В. И., Беляев А. С. Вплив контактної теплопровідності міжфазної границі алмаз–металічна зв'язка на теплопровідність алмазовмісних композитів // *Сверхт. материалы*. – 2015. – № 4. – С. 39–52.
94. Мечник В. А., Бондаренко Н. А., Кузин Н. О., Ляшенко Б. А. Роль структурообразования в формировании физико-механических свойств композитов системы алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn) // *Трение и износ*. – 2016. – **37**, № 4. – С. 482–490.
95. Tonshoff H. K., Hillmann-Armann H., Asche J. Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications // *Diamond Relat. Mater.* – 2002. – **11**, N 3–6. – P. 736–741.

96. Zeren M., Karagoz S. Sintering of polycrystalline diamond cutting tools // *Mater. Desing.* – 2007. – **28**, N 3. – P. 1055–1058.
97. Webb S. W. Diamond retention in sintered cobalt bonds for stone cutting and drilling // *Diamond Relat. Mater.* – 1999. – **8**, N 11. – P. 2043–2052.
98. Inoue M., Yasuda K., Ito T. et al. Fabrication of sintered diamond/metal composites and evaluation of grinding performance for sapphire // *Mater. Sci. Appl.* – 2012. – **3**, N 9. – P. 619–623.
99. Ensinger W. Formation of diamond-like carbon films by plasma-based ion implantation and their characterization // *New Diamond and Frontier Carbon.* – 2006. – **16**, N 1. – P. 1–31.
100. Shao W. Z., Ivanov V. V., Zhen L. et al. A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials // *Mater. Let.* – 2004. – **58**, N 1–2. – P. 146–149.
101. Chen Y., Jia X., Zhao G., Wang X. Facile preparation of cubic calcium carbonate nanoparticles with hydrophobic properties via a carbonation route // *Powder Technol.* – 2012. – **200**, N 3. – P. 144–148.
102. Новіков М. В., Мечник В. А., Бондаренко М. О., Ляшенко Б. А., Кузін М. О. Композиційні матеріали системи алмаз–(Co–Cu–Sn) з поліпшеними механічними характеристиками. Повідомлення 1. Вплив параметрів гарячої допресовки на структуру і властивості композиту алмаз–(Co–Cu–Sn) // *Сверхтв. материалы.* – 2015. – № 6. – С. 53–69.
103. Новіков М. В., Мечник В. А., Бондаренко М. О., Нестеренко Ю. В., Ляшенко Б. А., Кузін М. О. Композиційні матеріали системи алмаз–(Co–Cu–Sn) з поліпшеними механічними характеристиками. Повідомлення 2. Вплив добавки CrB₂ на структуру і властивості композиту алмаз–(Co–Cu–Sn) // *Там же.* – 2016. – № 3. – С. 11–27.

Поступила 24.05.16