

В. А. Мечник^{1,*}, Н. А. Бондаренко¹, В. Н. Колодницкий^{1,},
В. И. Закиев², И. М. Закиев², С. Р. Игнатович², С. Н. Дуб¹,
Н. О. Кузин³**

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

²Национальный авиационный университет, г. Киев, Украина

³Львовский филиал Днепропетровского национального
университета железнодорожного транспорта
им. академика В. Лазаряна, г. Львов, Украина

*vlad.me4nik@ukr.net

**stmj@ism.kiev.ua

Формирование нанокристаллической матрицы Fe–Cu–Ni–Sn–VN вакуумным горячим прессованием для композиционного алмазосодержащего материала. Механические и трибологические свойства

Описано процессы формирования структуры, механических и трибологических свойств в условиях вакуумного горячего прессования смеси порошков железа, меди, никеля и олова дисперсностью 5–50 мкм с добавкой нанопорошка нитрида ванадия в зависимости от температуры. Установлено, что повышение температуры спекания от 800 до 1000 °С приводит к измельчению ферритного зерна до 20–400 нм, выделению первичных ($d = 10–100$ нм) и вторичных ($d \leq 10$ нм) зерен VN, повышению твердости от 3,75 до 5,37 ГПа и параметров H/E от 0,021 до 0,043, H^3/E^2 от 1,70 до 9,91 МПа, снижению модуля упругости с 176 до 125 ГПа, силы трения от 250 до 180 мН, уменьшению скорости износа от $8,15 \cdot 10^{-4}$ до $1,79 \cdot 10^{-4}$ мм³·Н⁻¹·м⁻¹. Механизм измельчения зерна и улучшения физико-механических свойств обусловлен $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ -превращениями, происходящими в условиях растворения VN в α -Fe и последующего охлаждения.

Ключевые слова: структура, температура, композит, износ, нанотвердость, модуль упругости, сила трения.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные алмазосодержащие материалы (КАМ) на основе металлических матриц, содержащих железо, медь, никель и олово, являются предметом серьезного изучения из-за способности этих материалов обеспечивать требуемые физико-механические свойства при относительно невысокой стоимости исходных материалов [1]. Основная область технического применения таких материалов – это изготовления отрезных кругов, канатных пил, сверл-коронки, шлифовальных и других инструментов для камнеобрабатывающей промышленности [2, 3].

В промышленных условиях КАМ системы алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn) изготавливают методами порошковой металлургии, в частности горячим прессова-

нием [4]. Такие композиты можно получать также электроискровым спеканием, высокочастотным индукционным спеканием, спеканием в пульсирующей плазме, интенсивным электроспеканием. Окончательная структура рассматриваемых КАМ в зависимости от способа их получения формируется при температуре от 700 до 1000 °С и давлении от 20 до 200 МПа [5]. Физико-механические свойства КАМ обуславливаются химическим составом, структурой и морфологией, которые, в свою очередь, зависят от свойств их составляющих, способов и технологических режимов спекания [6, 7]. Практическое использование таких КАМ ставит задачу расширения спектра их функционального применения и существенного повышения механических и эксплуатационных свойств.

Характеристика композитов с крупнозернистой матрицей

Обзор методов изготовления и исследований свойств КАМ с крупнозернистой матрицей Fe–Cu–Ni–Sn, полученных методами порошковой металлургии, представлен в [8]. С помощью современных физических методов анализа были исследованы элементный и фазовый составы, структура и прочностные свойства таких композитов в зависимости от технологических параметров их спекания [9, 10]. В этих работах было отмечено, что в результате целенаправленного изменения структуры и фазового состава удается влиять на физико-механические свойства таких КАМ. В [11] отмечено, что оптимизация параметров горячей допрессовки предварительно спеченного КАМ на основе матрицы Fe–Cu–Ni–Sn позволяет в переходной зоне на границе раздела алмаз–матрица взамен частиц графитового углерода сформировать наночастицы Fe₃C. В результате этого предел прочности при сжатии повышается от 730 до 846 МПа, а предел прочности при изгибе – от 640 до 680 МПа. Для улучшения свойств КАМ в их состав вводят различные соединения переходных металлов. Известно положительное влияние диборида хрома (CrB₂) [12], карбида вольфрама (WC) [13] и некоторых нанодисперсных добавок [14] на структуру и свойства КАМ. Поэтому особенно актуальными являются исследования повышения износостойкости существующих и создание новых КАМ с необходимым комплексом физико-механических свойств.

Физико-механические свойства наноструктурных композитов

Исследования причин высоких физико-механических свойств наноструктурных материалов интенсивно проводятся в последние десятилетия [15–18]. Это связано с тем, что физико-механические свойства нанокompозитных материалов значительно отличаются от свойств аналогичных материалов с крупнозернистой структурой [19, 20]. В основе этих исследований лежит изучение состава и структурных особенностей материалов, что связано с существованием для наноматериалов зависимости состав–структура–дисперсность–свойство [21, 22].

Среди необычных свойств нанокристаллических материалов в первую очередь нужно отметить высокие твердость и износостойкость. Известно, что твердость материалов Cu–Fe с нанокристаллической структурой в 2–7 раз выше, чем твердость грубозернистых аналогов [23]. Согласно [24], рост микротвердости в нанокompозите Cu–Fe обусловлен формированием границ раздела с повышенной плотностью дислокаций, так как Cu и Fe имеют разные структуры (ГЦК и ОЦК соответственно). Вопреки традиционному для крупнозернистых материалов представлению о прямой связи прочности и модулей

упругости, приближение к наноразмерной области зерен вызывает в наноструктурных материалах скачкообразное уменьшение модулей упругости E и сдвига G при одновременном увеличении прочности [25]. Такие эффекты появляются, когда средний размер зерен не превышает 100 нм, а наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм [26]. Износостойкость наноструктурных материалов значительно выше износостойкости крупнозернистых аналогов [27], поэтому для существенного повышения износостойкости композита важно добиться максимально возможного уменьшения размера зерен в процессе его изготовления.

Влияние нанокристаллического состояния матрицы Fe–Cu–Ni–Sn на ее физико-механические свойства изучено очень мало и в литературе почти не обсуждается. В [28] было показано, что использование нанодispersного порошка VN в количестве 3 % (по массе) в шихте 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn¹ с размером зерен 2000–50000 нм позволяет методом холодного прессования при давлении 500 МПа и последующего горячего прессования в вакууме при температуре 1000 °C сформировать нанокристаллическую структуру с размером зерна 20–400 нм. Это позволяет повысить нанотвердость от 4,56 до 5,37 ГПа, снизить модуль упругости от 191 до 125 ГПа и силу трения от 76 до 50 мН и существенно уменьшить износ композита [29]. Практическое использование КАМ с нанокристаллическими матрицами ставит задачу исследования влияния расширения температуры горячего прессования на их физико-механические свойства.

Специфические особенности металлических матриц для КАМ

Металлические матрицы КАМ с трибологическим назначением должны обладать малым абразивным износом, высокой усталостной прочностью, а также высокими упругими и пластическими свойствами. Согласно [30], низкий абразивный износ обычно связан с высокой твердостью, что также неоднократно наблюдали для КАМ [4, 5, 12]. Поэтому при определении трибологических характеристик КАМ следует учитывать, что твердость матрицы связана с упругими и пластическими свойствами. Для большинства объемных материалов высокой твердости характерно большое значение модуля упругости E , поэтому такие материалы являются хрупкими. Для оценки стойкости материала упругой деформации разрушения используют отношение твердости к модулю упругости – H/E [31]. В [32] отмечено, что для нанокompозитных материалов износостойкость, как и стойкость материала упругой деформации разрушения, пропорциональна H/E .

Для оценки сопротивления материала пластической деформации по данным наноиндентирования применяется параметр H^3/E^2 [33]. В [17] отмечено, что параметр H^3/E^2 также связан с коэффициентом трения и износостойкостью. Отсюда следует, что для повышения стойкости материала упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Для оптимизации и прогнозирования трибологических характеристик КАМ необходимо учитывать, что в процессе работы на их износостойкость оказывают влияние развиваемые контактные нагрузки [34] и температура [35–38], напряженно-деформированное состояние матрицы [39, 40], а также “степень” оснащенной рабочей поверхности инструмента композиционными материалами [41].

¹ Здесь и далее состав композита приведен в % (по массе).

Наноматериалы конструкционного назначения получают в основном методами порошковой металлургии [42–44], кристаллизацией из аморфного состояния [45, 46] и интенсивной пластической деформацией [47–49]. Особенности структуры таких материалов (размер зерен, пористость и другие дефекты структуры) определяются методами их получения и оказывают влияние на их свойства [42]. Высокая стоимость получения нанопорошков, а следовательно, и материалов на их основе является основным сдерживающим фактором широкого их применения в промышленности. Поэтому формирование наноструктурной матрицы Fe–Cu–Ni–Sn–VN в процессе спекания КАМ является весьма актуальной научной и технической задачей, поскольку для повышения износостойкости КАМ и снижения их стоимости не требуется использования дорогостоящих нанопорошков железа, меди, никеля и олова. Экспериментальные определения нанотвердости H , модуля упругости E , параметров H/E , H^3/E^2 , а также исследование связи этих параметров со структурой и трибологическими характеристиками рассматриваемых КАМ не проводили. Большинство указанных свойств КАМ исследуют отдельно друг от друга и они соответствуют разным по природе материалам и структурным состояниям. Это в свою очередь затрудняет выполнение анализа общих или различных закономерностей рассматриваемых материалов.

Целью настоящей работы является исследование особенностей формирования наноструктурной матрицы 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN для КАМ методом холодного прессования и последующего вакуумного горячего прессования при различных температурах и ее влияния на механические и трибологические свойства, а также установление связи механических и трибологических свойств спеченных композитов с характеристиками конечной структуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные материалы и способ спекания образцов

Для изготовления нанокристаллических и крупнозернистых композитов диаметром 10 мм и толщиной 8 мм методом прессования при комнатной температуре и последующего спекания в вакууме использовали смесь порошков 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN (образцы 1–3). Для приготовления таких смесей использовали порошки железа марки ПЖ1М2, меди – ПМС-1, никеля – ПНЕ, олова – ПО-1 (ГП “Завод порошковой металлургии”, г. Запорожье, Украина) с размером зерен от 5 до 50 мкм и нитрида ванадия (CAS RN 24646-85-3, ONYXMET, Польша) с размерами зерен от 0,1 до 0,7 мкм. Смесь порошков перемешивали всухую в смесителе со смещенной осью вращения в течение 8 ч. Прессование приготовленных смесей осуществляли при комнатной температуре на гидравлическом прессе в стальных пресс-формах при давлении 500 МПа. Затем спекание прессовок проводили в вакууме в графитовых пресс-формах при температуре 800 °С (образец 1), 900 °С (образец 2) и 1000 °С (образец 3) в течение 12 мин при окончательном давлении 30 МПа [50]. Нагревание до температуры изостатической выдержки осуществляли с постоянной скоростью 200 °С/мин. Для сравнения спекли образец 4 диаметром 10 мм и толщиной 8 мм из смеси порошков 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn методом прессования при комнатной температуре и последующего спекания с горячей допрессовкой. Средний размер частиц в этой смеси также составляет 5–50 мкм. Навеску для этого образца засыпали в форму из жаростойкого сплава ХН77ТЮР (ГОСТ 5632–72) и при комнатной температуре и давлении

100 МПа получили брикеты диаметром 10 мм. Полученный брикет в этой же форме подвергали спеканию в печи SNOL 72/100 при 800 °С в течение 1 ч и последующей горячей допрессовке при давлении 200 МПа.

Микроструктурная и микромеханическая характеристики образцов

Морфологию и распределение кристаллитов по размерам в частицах порошка нитрида ванадия и исходных смесях исследовали с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106И (Сумы, Украина) с потенциалом ускорения 30 кВ. Для анализа получали не менее двадцати изображений каждого образца. Расчеты химического состава осуществляли по методике ZAF-коррекции и программного пакета Magelanes 3.1.

Погрешности определения для тяжелых элементов составляла ~ 0,01 % (по массе) и легких ~ 1 % (по массе). Электронно-микроскопические исследования тонких фольг, полученных из спеченных образцов, проводили на трансмиссионном электронном микроскопе ТЭМ-125 (Сумы, Украина) с потенциалом ускорения 125 кВ при разрешении 0,18 нм.

Оценку межплоскостных расстояний по микроэлектроннограммам (МЭГ) проводили с использованием внутреннего эталона MgO. Количественный фазовый состав композита рассчитывали методом плотнопрофильного анализа с использованием пакета MAUD.

Тонкие фольги от спеченных образцов для исследования микроструктуры получили методом электрополировки в растворе $\text{HClO}_4 + 30\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Рентгенограммы от образцов получали с помощью дифрактометра ДРОН 4.13С в излучении медного анода в геометрии Брэгга-Бретано в диапазоне углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Рентгенофазный анализ осуществляли по стандартной методике с использованием программного пакета X-powder [51]. Дифракционный спектр образцов в виде набора уточненных значений межплоскостного расстояния d_i кристаллической решетки фазы и относительной интенсивности рефлексов этой фазы I_i идентифицировали, сравнивая с эталонным, с помощью картотеки ASTM-ICPDS [52].

Микромеханические испытания проводили на нанотвердомере Nano Indenter II фирмы “MTS Systems Corporation” (США) индентором Берковича при нагрузке 5 мН. Скорость роста нагрузки была постоянной и равной 0,2 мН/с. Нанотвердость H и модуль упругости E находили при анализе кривой разгрузки индентора по методу Оливера и Фара [53].

Трибологические и склерометрические испытания образцов

Трибологические испытания спеченных образцов проводили при температуре окружающего воздуха 25 °С и относительной влажности ~ 50 % на скречт-тесторе [29] в режиме тестирования палец–диск. Поверхности образцов предварительно полировали с использованием материалов SiC с размером частиц до 5 мкм и оксидной суспензией на основе коллоидных частиц диоксида кремния размером 100 нм. Испытания проводили алмазным коническим индентором с радиусом при вершине 50 мкм при царапании поверхности спеченных образцов при нагрузке 9,82 Н и скорости скольжения 20 мкм/с.

Износ дорожек трения измеряли на бесконтактном интерференционном 3D профилометре “Micron-alpha” [54], который регистрирует неровности поверхности с нанометрической точностью. Это позволило измерить объем дорожки трения. Данные затем были преобразованы в скорость износа. Скорость износа образцов определяли по формуле

$$I = V/(P_N L),$$

где V – потеря объема образца, мм³; P_N – нормальная нагрузка, Н; L – длина дорожки, мм. Испытания соответствуют международным стандартам ASTM G99-959, DIN50324 и ISO 20808.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология исходных материалов

На рис. 1, *a* представлены СЭМ-изображения исходной смеси порошков железа, меди, никеля, олова и нитрида ванадия. Компоненты в исходной смеси для спекания образцов характеризуются относительно равномерным распределением, их размер изменяется в интервале 5–50 мкм. Частицы железа, которые видны как более крупные темно-серые частицы на фоне более светлых мелких частиц, со средним размером 10–20 мкм, имеют преимущественно неправильную форму.

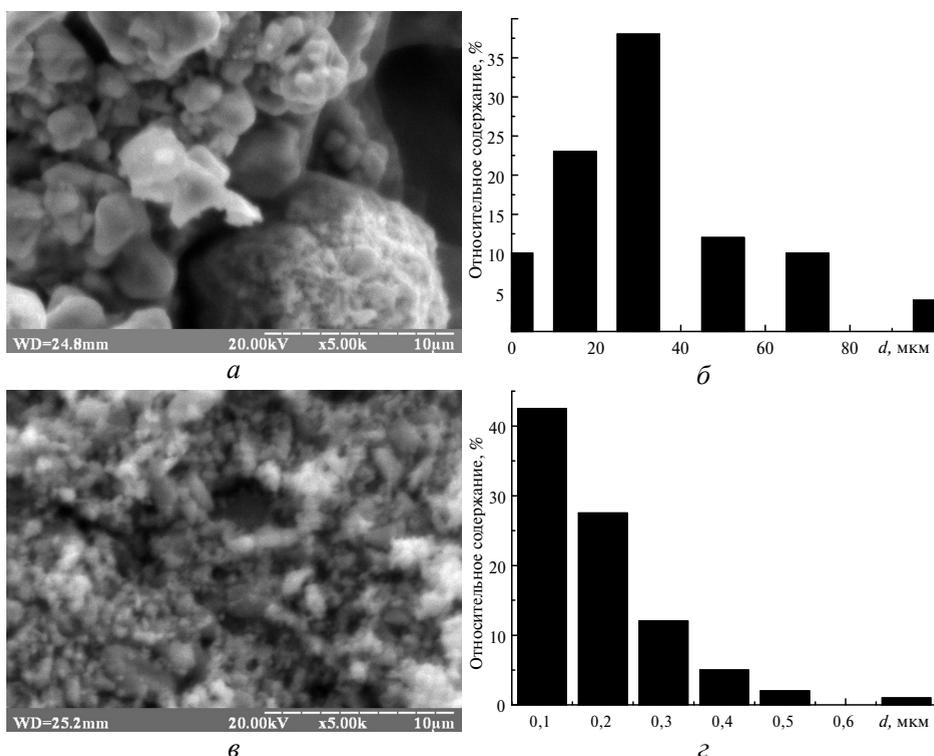


Рис. 1. СЭМ-изображения смеси 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN (*a*) и порошка VN (*б*) в исходном состоянии; гистограмма распределения зерен по размеру в смеси (*б*) и порошке VN (*з*).

Наблюдаются также частицы железа более крупных размеров, которые образуются вследствие слипания более мелких частиц. Частицы порошка меди размером 5–15 мкм имеют менее плотную и более тонкую пространственную дендритную структуру, что обуславливает уменьшение относительной насыпной плотности и препятствует их плотной упаковке в насыпном состоянии. Частицы порошка никеля (светлые частицы с развитым рельефом поверхности) имеют размер 5–12 мкм. Частицы порошка олова имеют шарообразную форму, что способствует их плотной упаковке в насыпном состоя-

нии. Наиболее вероятным размером зерен в рассматриваемой смеси является 10–60 мкм (см. рис. 1, б). На фоне крупных частиц железа, меди, никеля и олова видны более мелкие частицы нитрида ванадия в виде хлопьевидных агрегатов, размер которых не превышает 0,5 мкм.

Морфология исходного порошка VN, внесенного в смесь порошков железа, меди, никеля и олова, показана на рис. 1, в. Видно, что сформировались агломераты первичных частиц двух порядков. Агломераты первого порядка имеют сферическую форму и их размер менее 0,1 мкм.

Они формируют агломераты второго порядка с неправильной многоугольной (со скошенными углами) и округлой формой. Основной размер агломератов второго порядка – 0,3 мкм, а еденичные достигают 1 мкм. Скорее всего, агломераты образуются за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Размер частиц в порошке VN меняется в широком интервале – от 0,1 до 0,7 мкм (см. рис. 1, з). Количество наиболее крупных частиц (0,3–0,7 мкм) относительно невелико и не превышает 5 %.

На спектре рентгеновской дифракции (XRD) порошка исходного нитрида ванадия (рис. 2, а) зарегистрированы интерференционные рефлексы от плоскостей (111) и (200) для фаз VN (кубический) с периодом кристаллической решетки $a = 0,4136$ нм; (101), (110), (002) VN_{0,2} и (101), (011), (200), (-121) VO₂ (гексагональный) с периодами кристаллической решетки $a = 0,5743$ нм, $b = 0,4517$ нм, $c = 0,5375$ нм, которые совпадают с литературными значениями картотеки ICPDS–ASTM [52]. Из полученных данных следует, что VN в начальном состоянии имеет трехфазную структуру.

Из рентгенограммы, приведенной на рис. 2, б, видно, что для смеси порошков 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN в исходной состоянии характерны смеси фаз α -Fe ($a = 0,2867$ нм), Cu ($a = 0,3608$ нм), Ni ($a = 0,3524$ нм), Sn ($a = 0,370$ нм, $c = 0,357$ нм); VN ($a = 0,4136$ нм) и VN_{0,2}.

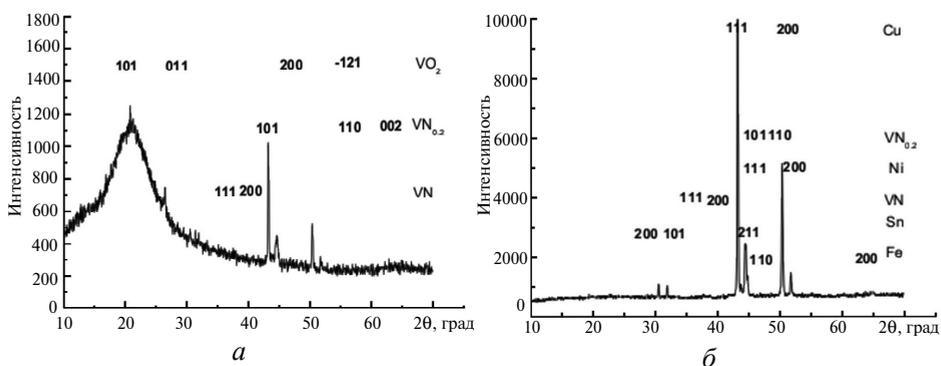


Рис. 2. Рентгенограммы порошка VN (а) и смеси 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN в исходном состоянии (б).

Микроструктура образцов

СЭМ-изображение микроструктуры образца 1, спеченного из шихты 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN при температуре 800 °С, представлены на рис. 3, а. Размер зерен основных компонентов находится в диапазоне от 5 до 20 мкм. Подобная картина при увеличении температуры до 900 °С наблюдается и для образца 2 (см. рис. 3, б).

При этом заметно некоторое увеличение размера зерна в образце 1 по сравнению с образцом 2, что необходимо учитывать при прогнозировании свойств композитов, полученных при различных температурах.

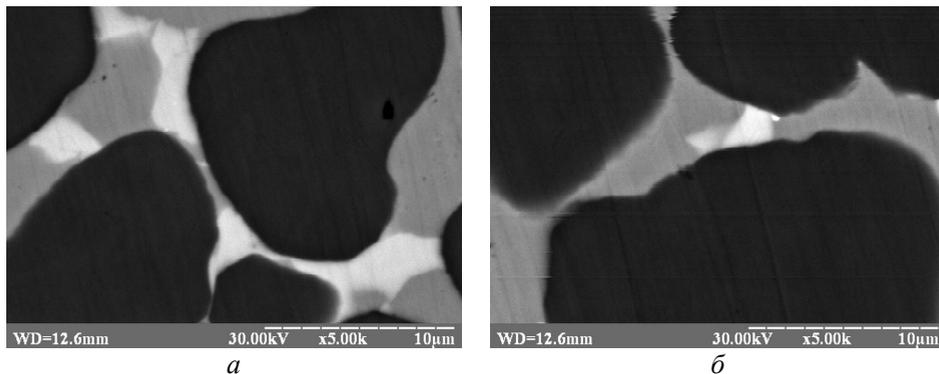


Рис. 3. СЕМ-изображения микроструктуры образцов 1 (а) и 2 (б), полученных из шихты 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN горячим прессованием при температуре 800 и 900 °С.

Такую закономерность отмечали и для алмазосодержащих композитов [4]. Согласно [4], структура образца 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn, полученного горячим прессованием при 800 °С, состоит из фаз α -Fe (параметр кристаллической решетки $a = 0,28664$ нм), Cu ($a = 0,3615$ нм), Cu_9NiSn_3 ($a = 1,801$ нм), $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$ ($a = 1,801$ нм) с размером зерен 5–20 мкм. С увеличением температуры от 800 до 900 °С размер зерен возрастает до значений 5–25 мкм. В структуре этого образца кроме фаз α -Fe, Cu, $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$ выявлено фазу γ -Fe ($a = 0,3615$ нм).

При исследовании структуры образца 3, полученного горячим прессованием при 1000 °С установлены следующие закономерности. В структуре образца 3 в отличие от образцов 1 и 2 сформированы субмикроскопические зерна феррита (α -Fe) со средним размером $d \approx 20$ –400 нм (рис. 4, а) и более мелкие зерна VN и VO_2 (см. рис. 4, в), размер которых колеблется в интервале от 5 до 100 нм, частицы VN размером 50 нм и более – это первичные исходные частицы, частицы размером до 10 нм – это вторичные частицы VN, выделившиеся при распаде пересыщенного твердого раствора азота и ванадия в α -железе. Нитриды располагаются как по границам зерен, так и в объеме, преимущественно на дислокациях. Внутри наиболее крупных фрагментов можно заметить остатки не растворившихся нитридных частиц. На микроэлектронограммах этого образца наблюдаются кольцевые отражения от ОЦК-решетки α -Fe нескольких ориентировок (100), (211), (310), фаз VN (200), (220); VO_2 (120), (101), (110); Cu_9NiSn_3 (511), (660) (см. рис. 4, б, г).

Хотя положения кольцевых дифракционных максимумов на электронограммах в пределах точности измерений не меняется, наблюдается значительное уширение линий, что, в первую очередь, связано с уменьшением размера кристаллитов фазы VN. При этом кольцевые линии нитридных фаз имеют большую интенсивность, что указывает на их значительное присутствие в образце.

Таким образом, в образцах 1 и 2, спеченных при 800 и 900 °С соответственно, сформирована крупнозернистая структура. Образующиеся фазы имеют разнообразную конфигурацию, размеры которых составляют 5–25 мкм (см. рис. 3, а, б). В образце 3, спеченном при температуре 1000 °С, произошло

измельчения микроструктуры с 5–50 мкм до 20–400 нм (см. рис. 4) за счет $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ -превращений. Резкое уменьшение размера зерен в образце 3, спеченного при 1000 °С по сравнению с образцами 1 и 2, спеченных при более низких температурах, может улучшить физико-механические свойства матричной фазы, что очень важно для разработки КАМ нового поколения.

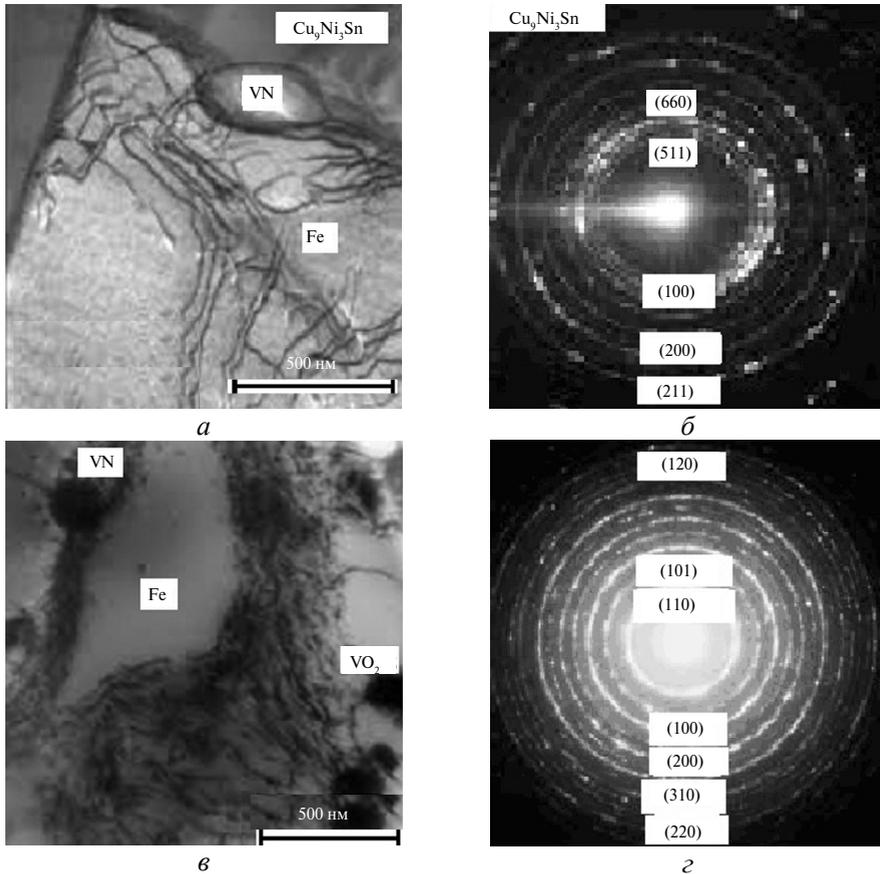


Рис. 4. ПЭМ-изображения участков структуры образца 3 (а, в), спеченного при 1000 °С, и соответствующие им электронограммы (б, г).

Микромеханические свойства образцов

Результаты исследования нанотвердости H , модуля упругости E , стойкости материала упругой деформации разрушения H/E и сопротивления материала пластической деформации H^3/E^2 для спеченных образцов с различной дисперсностью приведены в табл. 1. Видно, что значения параметров H , E и H/E для образцов 1 и 2, спеченных при 800 и 900 °С соответственно, практически не отличались. Эти образцы имеют однотипную структуру и состоят из твердого раствора Fe–Cu (размер зерен $d_{\text{ср}} \approx 5000\text{--}25000$ нм) и соединений $\text{Cu}_9\text{Ni}_3\text{Sn}_3$, $\text{Cu}_{40,5}\text{Sn}_{11}$ [4]. При повышении температуры до 1000 °С твердость образца 3 возрастает от 3,75 до 5,37 ГПа, а модуль упругости уменьшается до 125 ГПа. При этом наблюдается резкое увеличение соотношений H/E (от 0,021 до 0,043) и H^3/E^2 (от 1,70 до 9,91 ГПа). Причиной повышения H , H/E , H^3/E^2 и снижения E в образце 3 по сравнению с образцами 1 и 2 является уменьшение размера зерен и отсутствие остаточного (непревращенного) ау-

стенита (ГЦК-фазы), твердость которого мала. Действительно, средний размер зерен основных компонентов образца 3 составляет 20–400 нм (см. рис. 4, а, в). Структура этого образца состоит из пересыщенного твердого раствора азота и ванадия в α -железе и смеси нанодисперсных фаз VN, VO₂ (см. рис. 4, б, з).

Таблица 1. Механические характеристики спеченных образцов

Образец	Состав	Температура, °С	Размер зерен d , нм	Нанотвердость H , ГПа	Модуль упругости E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , МПа
1	Fe–Cu–Ni–Sn–VN	800	5000–20000	3,75	176	0,021	1,70
2	Fe–Cu–Ni–Sn–VN	900	5000–25000	3,77	177	0,021	1,71
3	Fe–Cu–Ni–Sn–VN	1000	20–400	5,37	125	0,043	9,91
4	Fe–Cu–Ni–Sn	800	2000–50000	2,68	199	0,013	0,49

Примечание. Учитывая относительно малый (5–50 нм) [28] размер зерен VN, нанотвердость определяли для железосодержащих участков.

Следовательно, наличие ОЦК-фазы и измельчение зерна – главные факторы улучшения механических свойств образца 3 по сравнению с образцами 1 и 2. Следует отметить, что тенденция поведения твердости согласуется с законом Холла-Петча, который связывает увеличения твердости материала с уменьшением размера зерен. Подобные значения H и H/E при низком (~ 114 ГПа) модуле упругости E получены и при исследовании многокомпонентных титановых сплавов, для которых характерна нанокристаллическая структура [55]. Следует отметить, что в [24] также обнаружено уменьшение упругих модулей Cu и Ni на 10–15 %.

Самые низкие значения H (2,68 ГПа), H/E (0,013), H^3/E^2 (0,49 ГПа) были зафиксированы для образца 4 (см. табл. 1), полученного из шихты 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn холодным прессованием и последующим спеканием с горячей допрессовкой.

Наблюдаемое ухудшение механических характеристик этого образца обусловлено крупнозернистой структурой. По оценочным данным [11] размеры зерен в этом случае составляют 5000–50000 нм.

Из представленных данных следует, что механические свойства спеченных образцов определяются особенностями их структуры, составом и методом спекания. Образцы 1 и 2 характеризуются крупнозернистой структурой ($d \approx 5000$ – 25000 нм), относительно низкими значениями H (3,56–3,77 ГПа), H/E (0,020–0,021), H^3/E^2 (1,47–1,71 МПа) и относительно высокими значениями E (175–177 ГПа). Полученные результаты позволяют предположить, что для образцов 1 и 2 следует ожидать невысокую износостойкость. Уменьшение размера ферритных зерен с 50000–10000 до 20–400 нм в образце 3 по сравнению с образцами 1 и 2 (см. рис. 4, а, с) приводят к уменьшению модуля упругости от 176 до 125 ГПа и повышению нанотвердости от 3,75 до 5,57 ГПа. Эти особенности ведут за собой 2-х кратное увеличение H/E и 5,8-кратное увеличение H^3/E^2 . Полученные результаты указывают, что для образца 3 в отличие от образцов 1 и 2 следует ожидать повышенную износостойкость. В ряде работ также наблюдали улучшение механических свойств нанокompозитных материалов по сравнению с крупнозернистыми аналогами. В [23] было показано, что твердость композита системы Cu–Fe с наноразмер-

ной структурой в 2–7 раз выше, чем твердость грубозернистых аналогов. В [56] также было показано, что наноструктурный сплав Ti–24Nb–4Zn–7.9Sn с ОЦК-решеткой обладает достаточно высокой твердостью и низким модулем упругости. Обнаружено уменьшение упругих модулей Cu и Ni на 10–15 % и в [24].

Таким образом, установлено, что при уменьшении размера зерна наблюдается улучшение механических характеристик спеченных композитов. При этом стойкость материала упругой деформации разрушения и сопротивление материала пластической деформации повышаются в композитах с более высокой твердостью при более низком модуле упругости. Изложенные результаты указывают на возможную большую износостойкость мелкозернистых структур по сравнению с крупнозернистыми.

Трибологические свойства

Изменение силы трения $F_{тр}$ в зависимости от длины пути, пройденного алмазным коническим индентором с радиусом при вершине 50 мкм по поверхности спеченных образцов при нагрузке 9,82 Н и скорости 20 мкм/с, иллюстрирует рис. 5. Из анализа представленных кривых следует, что сила трения $F_{тр}$ зависит от температуры, состава и способа спекания композита. Так, среднее значение $F_{тр}$ для образца 1, полученного при 800 °С, составляет ~ 250 мН (см. рис. 5, а), что несколько меньше, чем $F_{тр} \approx 225$ мН для образца 2, полученного при 900 °С (см. рис. 5, б).

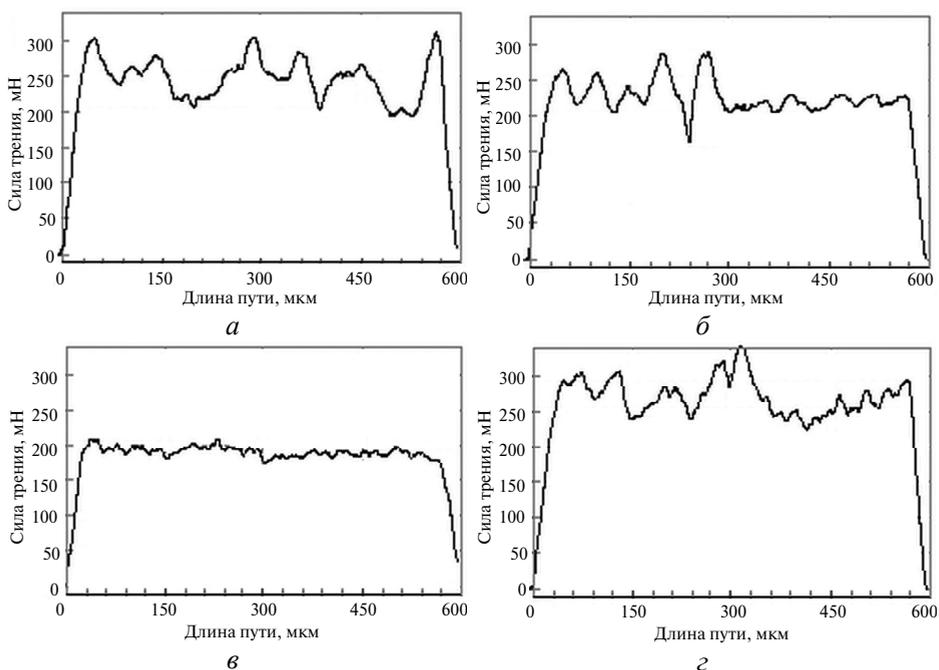


Рис. 5. Зависимости силы трения $F_{тр}$ от длины пути индентора для образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г).

Большой разброс значений силы трения $F_{тр}$ для этих образцов обусловлен крупнозернистой структурой ($d \approx 5000$ – 25000 нм). Некоторое снижение силы трения $F_{тр}$ для образца 2 по сравнению с образцом 1 обусловлено наличием нанодисперсных фаз VN и VO₂, способствующих формированию более плот-

ной структуры. Для образца 3, спеченного при 1000 °С, в отличие от образцов 1 и 2, спеченных при более низкой (800 и 900 °С) температуре, наблюдается существенное уменьшение силы трения: $F_{тр} \approx 180$ мН (см. рис. 5, в). Уменьшение силы трения $F_{тр}$ и ее стабильный характер обусловлены измельчением зерна от 5000–20000 до 20–400 нм (см. рис. 3, 4) и улучшением механических свойств образца (см. табл. 1). Самые высокие (~ 280 мН) значения $F_{тр}$ были зафиксированы для образца 4 (см. рис. 5, з), спеченного при 800 °С с последующей горячей допрессовкой. Физической причиной, повышающей силу трения $F_{тр}$, и, как следствие, коэффициент трения, является крупнозернистая структура, сформированная в условиях спекания этого образца. По оценочным данным [11] размеры зерен в этом случае составляют 2000–50000 нм. Характерной особенностью полученных результатов является то, что уменьшение силы трения для образца 3 сопровождается увеличением H , H/E , H^3/E^2 (см. табл. 1).

Изменение топографии участков дорожек трения (ширины и глубины канавки износа) иллюстрирует рис. 6.

Видно, что ширина (см. рис. 6, а, в, д, ж) и глубина (см. рис. 6, б, г, е, з) канавки износа для образцов в зависимости от температуры их спекания существенно отличаются. Причем с ростом температуры спекания ширина и глубина канавки износа уменьшается.

После теста на износ образец 2, спеченный при 900 °С, показывает меньшую скорость износа по сравнению с образцом 1, спеченным при более низкой (800 °С) температуре (табл. 2). При дальнейшем повышении температуры горячего прессования от 900 до 1000 °С скорость износа образца 3 по сравнению с образцом 2 уменьшилась от $5,17 \cdot 10^{-4}$ до $1,79 \cdot 10^{-4}$ мм³·Н⁻¹·м⁻¹. Повышение износостойкости образца 3 по сравнению с образцами 1 и 2 обусловлено измельчением ферритного зерна (от 5000–25000 до 20–400 нм) и наличием нанодисперсных фаз VN, VO₂ (см. рис. 3 и 4). Характерной особенностью полученных результатов является то, что минимальная скорость износа $1,79 \cdot 10^{-4}$ мм³·Н⁻¹·м⁻¹ была достигнута для образца 3 с наибольшими значениями параметров H , H/E , H^3/E^2 равными 5,37 ГПа, 0,043, 9,91 МПа соответственно и наименьшим значением модуля упругости равным 125 ГПа. В [57, 58] также наблюдали улучшение трибологических свойств материалов за счет повышения твердости и уменьшение модуля упругости.

Максимальная скорость износа $11,31 \cdot 10^{-4}$ мм³·Н⁻¹·м⁻¹ была зафиксирована для образца 4 с наименьшими значениями параметров H , H/E , H^3/E^2 равными 2,68 ГПа, 0,013, 0,49 МПа соответственно и наибольшим значением модуля упругости равным 199 ГПа (см. табл. 1). Наблюдаемое ухудшение трибологических характеристик этого образца обусловлено крупнозернистой структурой. В этом случае размеры зерен составляют 2000–50000 нм [11].

Из полученных данных следует, что износостойкость исследуемых композитов повышается с уменьшением размера зерна и с увеличением параметров H , H/E и H^3/E^2 (см. табл. 1).

Таким образом, установлено, что методом холодного прессования смеси 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN, размер зерен которой составлял 5000–25000 нм, с последующим ее спеканием в вакууме получен нанокомпозит с улучшенными механическими и трибологическими характеристиками. Высокие значения параметров H , H/E , H^3/E^2 при относительно низком значении модуля упругости являются показателем высокой износостойкости спе-

ченного композита. Эти параметры в свою очередь существенно зависят от размера зерен.

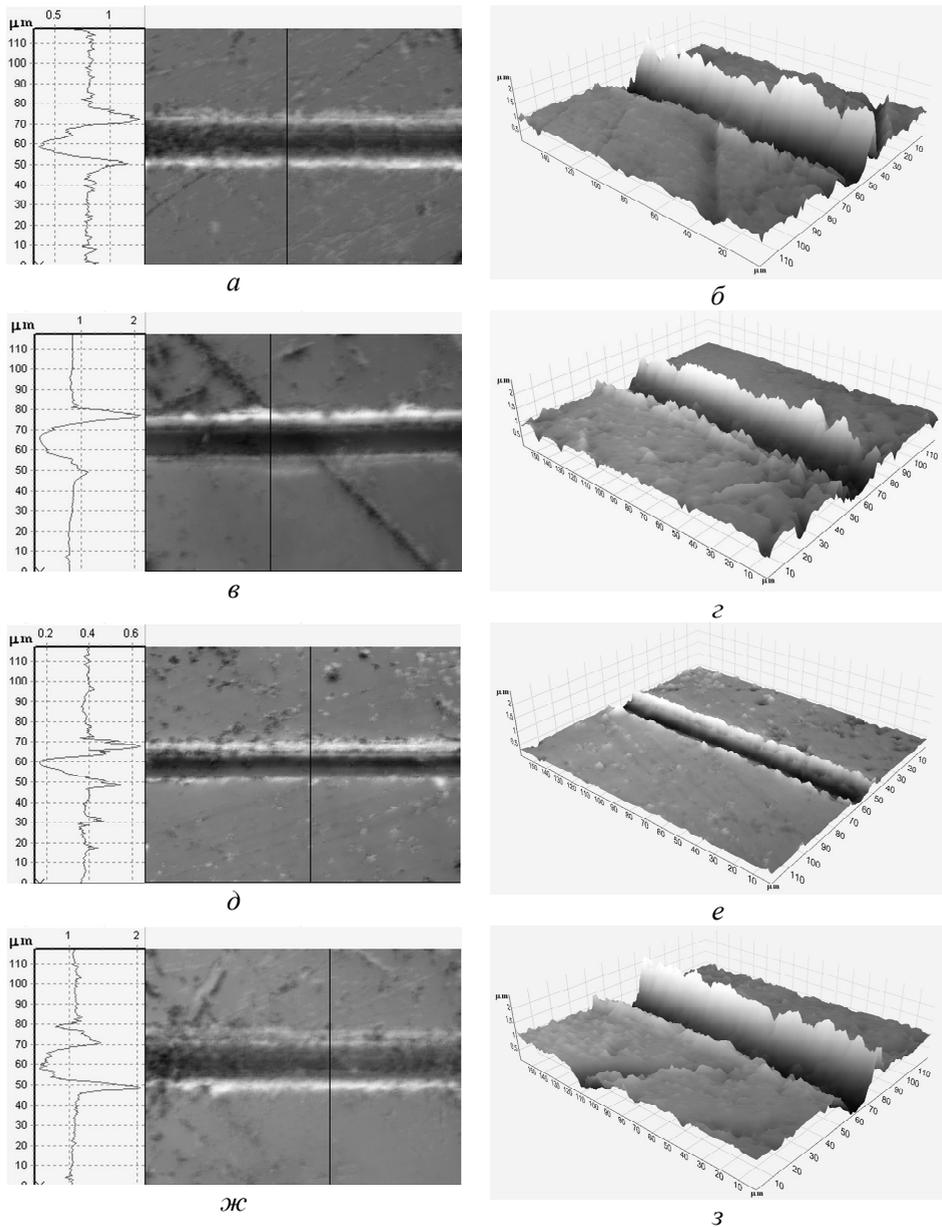


Рис. 6. 2D-топографии с профилограммами (а, в, д, ж) и 3D-изображения (б, з, е, з) участков дорожек трения образцов 1 (а, б), 2 (в, з), 3 (д, е) и 4 (ж, з).

Для прогнозирования износостойкости таких композитов можно использовать параметры H/E и H^3/E^2 , характеризующие стойкость материала упругой деформации разрушения и сопротивление материала пластической деформации, соответственно. Полученные результаты могут быть использованы для разработки композиционных алмазосодержащих материалов в качестве рабочих элементов в отрезных кругах, канатных пилах и шлифовальных инструментах для камнеобрабатывающей промышленности.

Таблица 2. Трибологические характеристики спеченных образцов

Образец	Состав	Температура, °С	Размер зерен d , нм	Объем дорожки трения V , 10^{-6} мм ³	Скорость износа I , 10^{-4} мм ³ ·Н ⁻¹ ·м ⁻¹
1	Fe–Cu–Ni–Sn–VN	800	5000–20000	4,00	8,15
2	Fe–Cu–Ni–Sn–VN	900	5000–25000	2,54	5,17
3	Fe–Cu–Ni–Sn–VN	1000	20–400	0,88	1,79
4	Fe–Cu–Ni–Sn	800	2000–50000	5,56	11,31

ВЫВОДЫ

Микроструктура, механические и трибологические характеристики композитов Fe–Cu–Ni–Sn–VN, сформированных методом холодного прессования и последующего вакуумного горячего прессования, изменяются в зависимости от температуры.

Повышение температуры спекания с 800 до 1000 °С в процессе формирования композита Fe–Cu–Ni–Sn–VN обеспечивает измельчение микроструктуры от 5–50 мкм до 20–400 нм с одновременным увеличением твердости от 3,75 до 5,37 ГПа и снижением модуля упругости от 176 до 125 ГПа. В результате параметры H/E и H^3/E^2 , описывающие стойкость материала упругой деформации разрушения и сопротивление материала пластической деформации, увеличиваются соответственно от 0,021 до 0,043 и от 1,70 до 9,91 МПа.

Основной причиной измельчения микроструктуры в процессе формирования композита при температуре 1000 °С и последующего охлаждения является $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в условиях растворения VN в α -Fe. В результате структура композита формируется из пересыщенного α -твердого раствора (ОЦК-фаза α -Fe) с размером зерен 20–400 нм, первичных и вторичных фаз нитридов ванадия с размером зерен 5–100 нм.

Измельчение размера зерна от 5–50 мкм до 20–400 нм и рассмотренные выше структурные факторы приводят к снижению силы трения от 250 до 180 мН и скорости износа от $8,15 \cdot 10^{-4}$ до $1,79 \cdot 10^{-4}$ мм³·Н⁻¹·м⁻¹.

Минимальные значения твердости (~ 2,68 ГПа), стойкости материала упругой деформации разрушения (~ 0,013) и сопротивления материала пластической деформации (~ 0,49 МПа) и максимальные значения силы трения (~ 280 мН) и скорости износа (~ $11,31 \cdot 10^{-4}$ мм³ Н⁻¹·м⁻¹) получены для композита Fe–Cu–Ni–Sn, спеченного при 800 °С с горячей допрессовкой. Эти композиты характеризовались крупнозернистой (~ 5–50 мкм) структурой.

Испытания на износостойкость в дополнение к измерению нанотвердости и модуля упругости свидетельствуют о существенном расширении функциональных возможностей разработанного композита с нанокристаллической матрицей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госбюджетных научно-исследовательских тем в соответствии с координационными планами Министерства образования и науки Украины (номер государственной регистрации № 0117U000391).

Описано процеси формування структури, механічних та трибологічних властивостей в умовах вакуумного гарячого пресування суміші порошків заліза, міді, нікелю та олова дисперсністю 5–50 мкм з добавкою нанопорошків нітриду ванадію в залеж-

ності від температури. Установлено, що підвищення температури спікання від 800 до 1000 °С приводить до подрібнення феритного зерна до 20–400 нм, виділенню первинних ($d = 10\text{--}100$ нм) і вторинних ($d \leq 10$ нм) зерен VN, підвищенню твердості від 3,75 до 5,37 ГПа і параметрів H/E від 0,021 до 0,043, H^3/E^2 від 1,70 до 9,91 МПа, зниження модуля пружності з 176 до 125 ГПа, сили тертя від 250 до 180 мН, зменшенню швидкості зносу від $8,15 \cdot 10^{-4}$ до $1,79 \cdot 10^{-4}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Механізм подрібнення зерна і поліпшення фізико-механічних властивостей обумовлений $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ -перетвореннями, що відбуваються в умовах розчинення VN в α -Fe і подальшого охолодження.

Ключові слова: структура, температура, композит, знос, нанотвердість, модуль пружності, сила тертя.

The processes of structure formation, mechanical and tribological properties under vacuum hot pressing of a mixture of powders of iron, copper, nickel and tin with a dispersion of 5–50 μm with the addition of a nanopowder of vanadium nitride depending on temperature are described. It was found that an increase in sintering temperature from 800 to 1000 °C leads to grinding of ferrite grains to 20–400 nm, the release of primary ($d = 10\text{--}100$ nm) and secondary ($d \leq 10$ nm) VN grains and an increase in hardness from 3.75 to 5.37 GPa and H/E parameters from 0.021 to 0.043, H^3/E^2 from 1.70 to 9.91 MPa, a decrease in the elastic modulus from 176 to 125 GPa, a friction force from 250 to 180 mN, a decrease in speed wear from $8,15 \cdot 10^{-4}$ to $1,79 \cdot 10^{-4}$ $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. The mechanism of grain refinement and the improvement of physical and mechanical properties is due to $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ transformations occurring under conditions of VN dissolution in α -Fe and subsequent cooling.

Keywords: structure, temperature, composite, wear, nanohardness, elastic modulus, friction force.

1. 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. Т. 37, № 4. С. 482–490.
2. Зайцев А.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Рупасов С.И., Севастьянов П.В. Разработка и применение дисперсно-упрочненной связки на основе сплава Cu–Ni–Fe–Sn для режущего инструмента из сверхтвердых материалов. *Сверхтв. материалы*. 2012. № 4. С. 75–88.
3. Мечник В.А. Композиційні алмазовмісні матеріали алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn з прогнозовно стабільними характеристиками. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2012. № 5. С. 34–42.
4. Gevorkyan E., Mechnik V., Bondarenko N., Vovk R., Lytovchenko S., Chishkala V., Melnik O. Peculiarities of obtaining diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composite materials by hot pressing. *Functional Mater.* 2017. Vol. 24, no. 1. P. 31–45.
5. Konstanty J., Powder Metallurgy Diamond Tools. UK, Oxford: Elsevier Science. 2005. 152 p.
6. Dinaharan I., Sathiskumar R., Murugan N. Effect of ceramic particulate type on microstructure and properties of copper matrix composites synthesized by friction stir processing. *J. Mater. Res. Technol.* 2016. Vol. 5, no. 4. P. 302–316.
7. Shabani M., Paydar M.H., Zamiri R., Goodarzi M., Moshksar M.M. Microstructural and sliding wear behavior of SiC-particle reinforced copper matrix composites fabricated by sintering and sinter-forging processes. *J. Mater. Res. Technol.* 2016. Vol. 5, no. 1. P. 5–12.
8. Колодницький В.Н., Багіров О.Є. О формировании структуры композиционных алмазосодержащих материалов, применяемых в буровом и камнеобрабатывающем инструменте (Обзор). *Сверхтв. материалы*. 2017. № 1. С. 3–26.
9. Мечник В.А. Закономірності структуроутворення в системі алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2013. № 1. С. 85–92.
10. Nitkiewicz Z., Swierzy M. Tin influence on diamond-metal matrix hot pressed tools for stone cutting. *J. Mater. Proc. Tech.* 2006. Vol. 175, no. 1–3. P. 306–315.
- 11 Мечник В.А. Одержання композиційних матеріалів алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn) підвищеної зносостійкості. *Порошк. металургія*. 2013. № 9/10. С. 115–127.
- 12 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.

13. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Levashov E. A., Kurbatkina V.V., Loginov P.A., Rupasov S.I., Andreev V.A. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal–matrix composites as studied by Raman spectroscopy. *Diamond Relat. Mater.* 2013. vol. 38. P. 59–62.
14. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Andreev V.A., Rupasov S.I., Sevast'yanov P.V. Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete. *J. Superhard Mater.* 2010. vol. 32, no. 6. P. 423–431.
15. Zhang S., Bui X.L., Jiang J., Li X. Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered nc-TiC/a-C nanocomposites. *Surf. Coat. Tech.* 2005. Vol. 198. P. 206–211.
16. Tay B.K., Cheng Y.H., Ding X.Z., Lau S.P., Shi X., You G.F., Sheeja D. Hard carbon nanocomposite films with low stress. *Diamond Relat. Mater.* 2001. Vol. 10. P. 1082–1087.
17. Musil J. Tribological and mechanical properties of nanocrystalline-TiC/a-C nanocomposite thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2010. Vol. 28, no. 2. P. 244–249.
18. Teer D.G. New solid lubricant coatings. *Wear.* 2001. Vol. 251. P. 1068–1074.
19. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48, no. 1. P. 1–29.
20. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives. *Nanostruct. Mater.* 1992. Vol. 1, no 1. P. 1–19.
21. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: Физматлит, 2009. 416 с.
22. Погребняк А. Д., Соболев О. В., Береснев В. М., Турбин П. В., Дуб С. Н., Кирик Г. В., Дмитренко А. Е. Особенности структурного состояния [-0.8 мкм] и механических свойств покрытий ZrN [-0.8 мкм] и Zr(Ti)-Si-N, полученных [-0.8 мкм] ионно-плазменными методами. Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, Вып. 19. С. 103–110.
23. Zhiwei W.U., Zhang J., Yi C., Liang M. Effect of rare earth addition on microstructural, mechanical and electrical characteristics of Cu–6%Fe microcomposites. *J. Rare Earths.* 2009. Vol. 27, no. 1. P. 87–91.
24. He L., Ma E. Processing and microhardness of bulk Cu–Fe. *Nanostruct. Mater.* 1996. Vol. 7, no. 3. P. 327–339.
25. Akhmadeev N.A., Kobelev N.P., Mulyukov R.R., Soifer Ya.M., Valiev R.Z. The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure. *Acta Metall. Mater.* 1993. Vol. 41, no. 4. P. 1041–1046.
26. Gusev A.I. Effects of the nanocrystalline state in solids. *Phys.-Usp.* 1998. Vol. 41, no. 1. P. 49–76.
27. Robertson A., Erb U., Palumbo G. Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials. *Nanostr. Mater.* 1999. Vol. 12, no. 5–8. P. 1035–1040.
28. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Dub S.N., Kolodnitskyi V.M., Nesterenko Yu.V., Kuzin N.O., Zakiev I.M., Gevorkyan E.S. A study of microstructure of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN metal matrix for diamond containing composites. *Mater. Charact.* 2018. Vol. 146. P. 209–216.
29. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Storchak M., Dub S.N., Kuzin N.O. Physico-mechanical and tribological properties of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN nanocomposites obtained by powder metallurgy methods. *Tribol. Ind.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 188–198.
30. Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials. New York: Wiley. 1995. 336 p.
31. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear.* 2000. Vol. 246, no. 1–2. P. 1–11.
32. Novikov N.V., Voronkin M.A., Dub S.N., Lupich I.N., Malogolovets V.G., Maslyuk B.A., Podzyarey G.A. Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films: Structure and mechanical properties. *Diamond Relat. Mater.* 1997. Vol. 6, no. 5–7. P. 574–578.
33. Soldan J., Musil J. Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films. *Vacuum.* 2006. Vol. 81, no. 4. P. 531–538.
34. 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.

35. Александров В.А., Жуковский А.Н., Мечник В.А. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 1. Трение и износ. 1994. Т. 15, № 1. С. 27–35.
36. Александров В.А., Жуковский А.Н., Мечник В.А. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 2. Трение и износ. 1994. Т. 15, № 2. С. 196–201.
37. Дудка В.А., Колодницький В.М., Заболотний С.Д., Свешніков І.А., Лукаш В.А. Моделювання рівня температури в породоруйнівних елементах бурових коронок. *Сверхтв. матеріали*. 2004. № 2. С. 66–73.
38. Дутка В.А., Колодницький В.М., Мельничук О.В., Заболотний С.Д. Математична модель тепловісних процесів при взаємодії породоруйнівних елементів бурових коронок з масивом гірської породи. *Сверхтв. матеріали*. 2005. № 1. С. 67–77.
39. 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. Т. 23, № 2. С. 146–153.
40. 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. Трение и износ. 2002. Т. 23, № 4. С. 393–396.
41. Свешников И.А., Колодницький В.Н. Оптимизация размещения твердосплавных резцов в корпусе бурового долота. *Сверхтв. матеріали*. 2006. № 4. С. 70–75.
42. Лякишев Н.П., Альмов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения. Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1, № 1–2. С. 71–81.
43. Хасанов О.Л., Соколов В.М., Двилис Э.С., Похолков Ю.Л. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики. *Перспективные материалы*. 2002. № 1. С. 76–83.
44. Bykov Y., Gusev S., Ereemeev A., Holoptsev V., Malygin N., Pivarunas S., Sorokin A., Shurov A. Sintering of nanophase oxide ceramics by using millimeter-wave radiation. *Nanostr. Mater.* 1995. Vol. 6, no. 5–8. P. 855–858.
45. Ковнеристый Ю.К. Объемно-амортизирующиеся металлические сплавы. М.: Наука, 1999. 80 с.
46. Pang S.J., Zhang T., Asami K., Inoue A. Synthesis of Fe–Cr–Mo–C–B–P bulk metallic glasses with high corrosion resistance. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50, no. 3. P. 489–497.
47. Saito Y., Utsunomiya H., Tsuji N., Sakai T. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process. *Acta Mater.* 1999. Vol. 47, no. 2. P. 579–583.
48. Korznikov A.V., Ivanisenko Yu.V., Laptionok D.V., Safarov I.M. Influence of severe plastic deformation on structure and phase composition of carbon steel. *Nanostr. Mater.* 1994. Vol. 4, no. 2. P. 159–167.
49. Лякишев Н.П., Альмов М.И., Добаткин С.В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения. *Металлы*. 2003. № 3. С. 3–16.
50. Pat. 6617271 B1 USA, IC C04B 35/56. Tungsten carbide cutting tool materials / V.Y. Kodash, E.S. Gevorkian. Publ. 09.09.2003.
51. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL—A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 301–303.
52. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). International Centre for diffraction data. USA. 1988. 432 p.
53. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7, no. 6. P. 1564–1583.
54. Zakiev V., Markovsky A., Aznakayev E., Zakiev I., Gursky E. Micro-mechanical properties of bio-materials. Proc. SPIE 5959, Medical Imaging, 595916. Congress on Optics and Opto-electronics, 23 September 2005. Warsaw, Poland, 2005.
55. Firstov S.A., Gorban V.F., Krapivka N.A., Pechkovskii É.P., Danilenko N.I., Karpets M.V. Mechanical properties of multicomponent titanium alloy. *Strength Mater.* 2010. Vol. 42, no. 5. P. 622–630.

56. Hao Y.L., Li S.J., Sun S.Y., Zheng C.Y., Vang R. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zn-7.9Sn for biomedical application. *Acta Biomaterialia*. 2007. Vol. 3, no. 2. P. 277-286.
57. Hassani S., Bielawski M., Beres W., Martinu L., Balazinski M., Klemberg-Sapieha J.E. Predictive tools for the design of erosion resistant coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 203, no. 3-4. P. 204-210.
58. Bousser E., Benkahoul M., Martinu L., Klemberg-Sapieha J.E. Effect of microstructure on the erosion resistance of Cr-Si-N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 203, no. 5-7. P. 776-778.

Поступила в редакцию 05.06.19

После доработки 04.07.19

Принята к публикации 05.07.19