

**Б. Т. Ратов¹, В. А. Мечник^{2,*}, М. О. Бондаренко²,
В. М. Колодницький^{2,**}, М. О. Кузін³, Е. С. Геворкян⁴,
В. А. Чишкала⁵**

¹НАО “Казахський національний дослідницький технічний
університет ім. К. І. Сатпаєва”, м. Алмати, Казахстан

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

³Львівська філія Дніпровського національного
університету залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна,
м. Львів, Україна

⁴Український державний університет залізничного транспорту,
м. Харків, Україна

⁵Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
м. Харків, Україна

*vlad.me4nik@ukr.net

**vasylkolod56@gmail.com

Вплив добавки VN на структуру і характеристики міцності алмазовмісних композитів на основі матриці Fe–Cu–Ni–Sn, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням

Методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням розроблено зразки композиційних алмазовмісних матеріалів діаметром 10 мм і товщиною 8 мм на основі матриці 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn (% (за масою)) з різним (від 0 до 10 %) вмістом нітриду ванадію, фізико-механічні властивості яких залежать від складу металевої матриці. Встановлено оптимальну ($C_{VN} = 4\%$) концентрацію нітриду ванадію в матриці композитів, спечених в інтервалі температур 20–1000 °C за тиску 30 МПа впродовж 5 хв, за якої показники фізико-механічних властивостей композитів ($R_{bm} = 1110$ МПа і $R_{cm} = 1410$ МПа) є найбільш високими внаслідок дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури (зменшення середнього розміру зерна, зникнення пор, утворення кластерів фази інгібітора на міжфазних границях) та фазового складу композитів. Окрім цього, всі спечені зразки, що містять у складі шихти добавки порошку VN, характеризуються більш рівномірним розподілом фаз та більшою дисперсною структурою порівняно зі зразком, що не містить у складі добавки порошку VN. Показано, що структура композитів, що містять у складі добавки VN складається з твердого розчину азоту і ванадію в α -залізі і суміші фаз Fe, Cu, Ni, Sn, первинних і вторинних дисперсних фаз нітриду ванадію.

Ключові слова: композит, залізо, мідь, нікель, олово, склад, нітрид ванадію, концентрація, вакуумне гаряче пресування, структура, властивості.

ВСТУП

Розробка композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ), що містять залізо, мідь, нікель і олово, з комплексом вдосконалених фізико-механічних і функціональних властивостей є актуальним і важливим напрямком досліджень, орієнтованим на вирішення завдання підвищення зносостійкості і продуктивності каменеобробного інструменту [1–4]. Такі КАМ спікають методами порошкової металургії, зокрема, гарячим пресуванням (HP) [5, 6], гарячим ізостатичним пресуванням (HIP), електроіскрового спікання (spark plasma sintering (SPS)) спікання високочастотним індукційним нагріванням (high frequency induction heated sintering (HFJHS)), швидкого компактування (rapid omni compaction (ROC)) та ін. [7]. КАМ системи алмаз–(Fe–Cu–Ni–Sn) застосовують для виготовлення відрізних кругів, канатних пилок, свердл-коронки, шліфувальних та інших інструментів. У зв'язку з цим ці КАМ мають володіти такими високими механічними і експлуатаційними властивостями як міцність, твердість, модуль пружності, теплопровідність, пластичність, зносостійкість, утримуюча здатність алмазів [8–10] і ефективність за підвищеного режиму обробки міцних гірських порід [11]. Властивості цих КАМ обумовлені хімічним складом, структурою і морфологією, які, в свою чергу залежать від властивостей їх складових, способів і технологічних режимів спікання [12–14], а також двійників і щільності дислокацій [15, 16]. Оскільки пружні характеристики КАМ під час їх роботи змінюються [17, 18] внаслідок впливу високих контактних навантажень [19] і температур [20–24], то у разі розробки нових складів необхідно враховувати вплив розмірів і розподілу компонентів в матриці, наявності й розмірів пор, а також утворених під час спікання фаз на фізико-механічні і експлуатаційні властивості.

Про актуальність цього наукового напрямку свідчить той факт, що за останні роки з'явилось багато оглядових робіт, які в тій чи іншій мірі висвітлюють проблеми формування структури КАМ з поліпшеними фізико-механічними властивостями [25–28]. В [29, 30] зроблена спроба поліпшення механічних властивостей і підвищення зносостійкості КАМ на основі матриці складу $51\text{Fe}-32\text{Cu}-9\text{Ni}-8\text{Sn}^1$. Вирішення цього завдання намагалися знайти шляхом оптимізації технологічних режимів гарячого допресування спеченого композита за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$. Зразки КАМ, які були допресовані після спікання за тиску 200 МПа , показали кращі показники твердості і зносостійкості порівняно зі зразками КАМ, які були допресовані після спікання за меншого тиску.

Для дисперсійного зміцнення, підвищення утримуючої здатності алмазів і зносостійкості КАМ розглядуваної системи до їх складу додають оксиди, карбіди, силіциди, бориди і нітриди перехідних металів. Так, в [31, 32] показано, що додавання 2% CrB_2 до складу матриці $51\text{Fe}-32\text{Cu}-9\text{Ni}-8\text{Sn}$ КАМ, спеченого за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ з подальшим гарячим допресуванням, забезпечує підвищення його зносостійкості внаслідок утворення в перехідній зоні алмаз–матриця прошарків з Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 і $\text{Cr}_{1,65}\text{Fe}_{0,35}\text{B}_{0,95}$ нанорозмірної товщини. Методами рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії, мікроіндентування та трибологічним тестуванням досліджено особливості структури, механічних властивостей і зносостійкості КАМ на основі матриці Fe–Cu–Ni–Sn з різним вмістом CrB_2 , які були одержані методом холодного пресування і подальшого спікання з гарячим допресуванням [33, 34]. В [33, 34] було показано, що збільшення концентрації CrB_2 в складі композита супроводжується зрос-

¹ Тут і далі склад композита подано в % (за масою).

танням твердості і модуля пружності. Водночас коефіцієнт тертя і швидкість зносу зменшуються у разі збільшення вмісту CrB_2 до 2 %, а далі зростає. Значне підвищення зносостійкості в зразку, що містить 2 % CrB_2 , порівняно з вихідним зразком, обумовлено формуванням дрібнозернистої мікроструктури і оптимальним поєднанням твердості й модуля пружності. В [35] виявлено, що додавання CeO_2 , LaO_3 , Y_2O_3 і V_2O_5 до складу КАМ на основі Fe-матриці, спеченого гарячим пресуванням за температури 700 °С, сприяє поліпшенню утримуючої здатності алмазів і підвищенню зносостійкості. Показані перспективи використання V_2O_5 і CeO_2 для створення КАМ на основі металевих матриць з поліпшеними експлуатаційними характеристиками. В [36] показано, що проблему зміцнення і покращення механічних властивостей спечених гарячим пресуванням КАМ на основі Fe–Cu–Ni–Sn-матриці за температури 900 °С та тиску 25 МПа можна вирішити шляхом введення до їх складу добавок мікропорошків Al_2O_3 і Al_4C_3 . В [37] досліджено вплив добавок мікропорошків SiC, Al_2O_3 і ZnO_2 на твердість і зносостійкість КАМ на основі матриць Fe–Mn–Cu–Sn, одержаних іскровим плазмовим спіканням (SPS). Показані перспективи використання цих КАМ для розробки алмазних інструментів з високими експлуатаційними властивостями. Застосування технології мікрохвильового гарячого пресування (MHPS) для КАМ на основі Fe–Cu-матриць дозволило поліпшити утримуючу здатність алмазів і механічні властивості КАМ у порівнянні з такими самими КАМ, отриманими за технологією спікання гарячим пресуванням (CHPS) [37]. Найкращі показники механічних властивостей (алмазів, КАМ) було досягнуто за температури 840 °С та тиску 25 МПа.

Перспективним методом для одержання КАМ з високими фізико-механічними властивостями є вакуумне гаряче пресування [38]. Висока швидкість нагрівання зменшує тривалість спікання і, як наслідок, запобігає графітизації алмазних зерен [39, 40], а вакуумне середовище зменшує окислення вихідних компонентів. Це сприяє поліпшенню структури і підвищенню механічних властивостей КАМ.

В якості зміцнюючої фази КАМ на основі Fe–Cu–Ni–Sn-матриці перспективним є нітрид ванадію (VN). Нітрид ванадію порівняно з карбідами, боридами, силіцидами та іншими сполуками перехідних металів має більш низьку температуру розчинення в γ -Fe. Крім цього, нітрид ванадію порівняно з іншими сполуками перехідних металів має більш низький параметр кристалічної решітки, що забезпечує мінімальну дилатацію на міжфазній границі нітрид–матриця. Ці два чинники сприяють реалізації більшого ефекту зміцнення [41, 42]. В [43–46] показано, що додавання нанопорошку VN в кількості 3 % до складу композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn під час вакуумного гарячого пресування за температури 1000 °С і тиску 30 МПа привело до подрібнення структури (зменшення розміру зерна), підвищення твердості та зменшення коефіцієнта тертя і швидкості зносу. Механізм поліпшення властивостей цих композитів полягає в тому, що VN розчиняється в γ -Fe в процесі спікання, а під час охолодження виділяється у вигляді дрібнозернистої фази. В [47–49] також відзначено, що зменшення розміру зерна в процесі спікання композитів інших систем сприяє підвищенню їх механічних і експлуатаційних властивостей.

У той же час, в літературі практично відсутні дані про фізико-механічні властивості розглянутих композитів з іншим вмістом добавки VN. У разі зміни концентрації добавки часто змінюються такі важливі властивості композиційних матеріалів як твердість, модуль пружності, в'язкість руйнування, пластичність, коефіцієнт тертя, зносостійкість та ін. Цілеспрямоване керування властивостями (співвідношенням характеристик) композита Fe–Ni–Cu–

Sn–VN можливе завдяки варіативності його складу і структури. Метою цієї роботи є визначення оптимального процентного вмісту (в інтервалі від 0 до 10 %) добавки порошку VN в матриці 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn і дослідження його впливу на структуру і характеристики міцності композиційних алмазовмісних матеріалів, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідні матеріали і спосіб спікання зразків

Для спікання зразків композитів використовували порошки заліза ПЖ1М2, міді ПМС-1, нікелю ПНЕ, олова ПО-1 (ДП “Завод порошкової металургії”, Україна, м. Запоріжжя) і нітрид ванадію (CASRN 24646-85-3, ONYXMET, Польща). Порошок Fe мав середній розмір частинок $d \approx 25 \pm 10$ мкм, порошок Cu – 20 ± 9 мкм, порошок Ni – 15 ± 8 мкм, порошок олова Sn – 15 ± 8 мкм і VN – $0,5 \pm 0,1$ мкм. Склад вихідних сумішей і зразків композитів наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Склад вихідних сумішей і спечених зразків композитів, % (за масою)

Зразок	Fe	Cu	Ni	Sn	VN
1	51	32	9	8	–
2	50,745	31,84	8,955	7,96	0,5
3	50,49	31,68	8,91	7,92	1
4	50,235	31,52	8,865	7,88	1,5
5	49,98	31,36	8,82	7,84	2
6	48,96	30,72	8,64	7,68	4
7	47,94	30,08	8,46	7,52	6
8	46,92	29,44	8,28	7,36	8
9	45,9	28,8	8,1	7,2	10

Суміші порошків змішували насуху в змішувачі зі зміщеною віссю обертання впродовж 8 год. Питома потужність змішувача становила 8 Вт/г. Пресування приготовлених сумішей здійснювали за кімнатної температури на гідравлічному пресі в формах з жаростійкого сплаву за тиску 500 МПа. Спікання брикетів проводили в графітових формах вакуумним гарячим пресуванням в інтервалі температури 20–1000 °С за тиску 30 МПа впродовж 5 хв [38]. Після спікання заготовки зразків шліфували для отримання циліндрів діаметром 9,62 мм і товщиною 4,84 мм. Для діагностики границі міцності під час стиску R_{cm} і границі міцності під час згинання R_{bm} додатково спікали плоско паралельні бруски довжиною 35 мм з поперечним перерізом 2×2 мм в залежності від вмісту нітриду ванадію у вихідній шихті (див. табл. 1). Перед проведенням мікроструктурних і механічних досліджень поверхню спечених зразків відполіровували алмазною пастою з частинками розміром 1 мкм і колоїдним розчином з частинками оксиду кремнію розміром 0,04 мкм до отримання дзеркальної поверхні.

Мікроструктура і мікромеханічна характеристика зразків

Дослідження морфології, мікроструктури і ідентифікацію елементного складу поверхні матеріалу проводили за допомогою електронного скануючо-

го мікроскопа TescanMira 3 LMU з просторовою роздільною здатністю 1 нм і потенціалом прискорення 30 кВ.

Визначення границі міцності під час згинання $R_{\text{бм}}$ (методом триточкового випробування на згинання) проводили з використанням універсальної випробувальної машини Instron 3344 (INSTRON Limited) в режимі жорсткої машини зі швидкістю зміщення 1 мкм/с. Відеофіксацію зразків в процесі згинання (зі швидкістю 10000 кадрів в секунду) проводили з використанням швидкісної відеокамери Photron FASTKA MMiniUX100 M1. Визначення границі міцності під час стиску проводили з використанням наземної двухолонної сервогідравлічної випробувальної машини MTS 870 Landmark (MTS) зі швидкістю зміщення 1 мкм/с.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Морфологія вихідних матеріалів

Детально морфологія порошків заліза, міді, нікелю, олова у вільно насипному стані і вихідних сумішей для спікання зразків композиційних матеріалів розглянута в [50], тому автори обмежилися коротким викладом даних результатів. Показано [50], що на поверхні алмазних зерен відсутні будь-які дефекти (тріщини, сколи), і це свідчить про їх якість. Частинки порошку заліза із середнім розміром 25 мкм мають неправильну форму. Спостерігали також частинки заліза більших розмірів, які утворилися внаслідок злипання більш дрібних частинок агломерату. Частинки порошку міді розміром 20 мкм мають менш щільну і більш тонку просторову дендритну структуру з яскраво вираженими гілками, що обумовлює зменшення відносної насипної густини та перешкоджає їх щільній укладці у насипному стані. Частинки порошку нікелю із середнім розміром 15 мкм мають округлу форму з дуже щільною структурою, що обумовлює, як і в порошках заліза, високу щільність упаковки у насипному стані. Частинки порошку олова із середнім розміром 15 мкм мають кулясту форму, хоча зустрічаються частинки видовженої форми. На їхній поверхні спостерігали напливи металу, а також частинки малого розміру (сателіти). Округла форма частинок добре сприяє їх щільній укладці у насипному стані. Згідно [42], частинки порошку нітриду ванадію мають трифазну структуру: VN (кубічний) з періодом кристалічної решітки $a = 0,4136$ нм; VO₂ (гексагональний) з періодом кристалічної решітки $a = 0,5743$ нм, $b = 0,4517$ нм, $c = 0,5375$ нм, що добре узгоджується з даними картотеки ICPDS–ASTM [51]. Розмір частинок порошку VN знаходиться в інтервалі від 0,1 до 0,7 мкм (середній розмір – $\sim 0,5$ мкм). У вихідних сумішах спостерігається відносно рівномірний розподіл компонентів, що важливо для наступного спікання зразків композитів.

Мікроструктура металеві матриці спечених зразків

Електронно-мікроскопічні зображення типової мікроструктури спечених зразків, отримані із застосуванням методу композиційного контрасту, представлено на рис. 1. Аналіз мікроструктури показав, в зразку 1 складу 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn фазового контрасту зерен не видно і основну площу його поверхні займають світло-сірі фази (див. рис. 1, *a–в*). Окрім цього, на поверхні зразка подекуди присутні пори розміром $\sim 0,1$ мкм, їх об'ємна частка порівняно мала. Додавання невеликої (0,5 %) кількості добавки нітриду ванадію до складу зразка не приводить до зміни його структури (див. рис. 1, *г–з*). Мікроструктура зразка 3, що містить у складі вихідної шихти 1 % добавки VN, відрізняється однорідністю і бездефектністю, границі між зернами стають помі-

тними (див. рис. 1, ϵ – $з$), а пори на його поверхні практично зникають. Подальше збільшення вмісту VN у складі вихідної суміші (зразки 4–9) приводить до формування більш дрібнозернистої однорідної структури (див. рис. 1, $и$ – $д_3$). На рис. 1 також видно, що кількість і середній розмір утворених фаз змінюється в залежності від вмісту VN в їх складі.

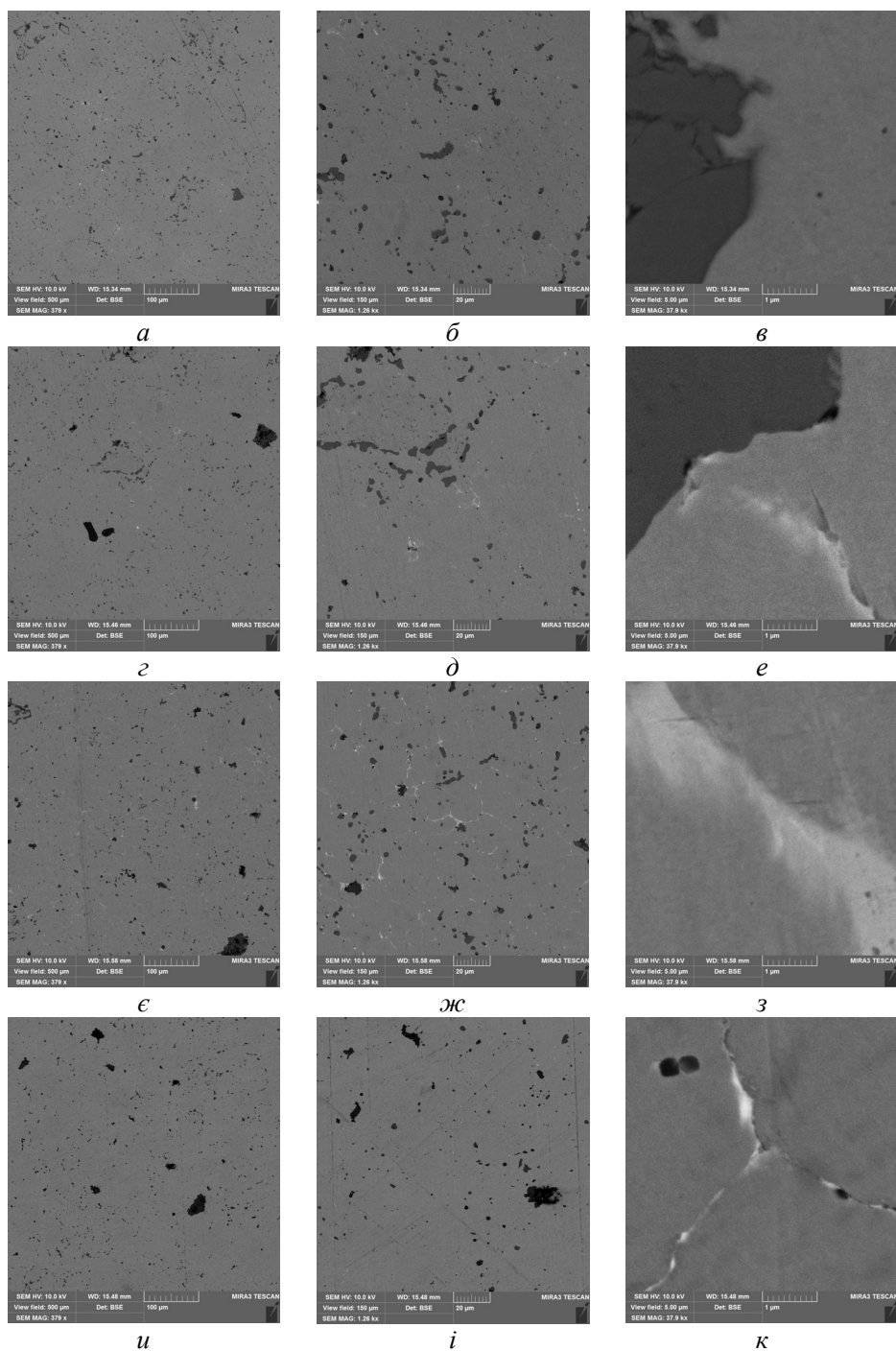
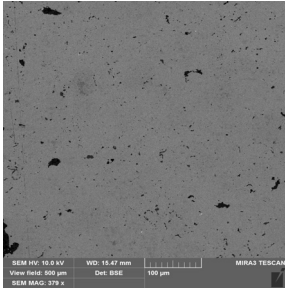
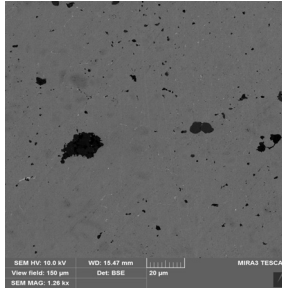


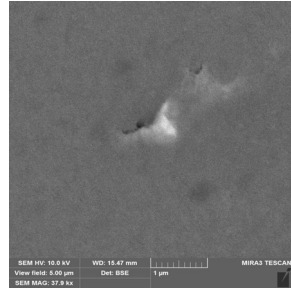
Рис. 1. СЕМ-зображення мікроструктури спечених зразків 1 (a , $б$, $в$), 2 ($г$, $д$, $е$), 3 ($є$, $ж$, $з$), 4 ($и$, $і$, $к$), 5 ($л$, $м$, $н$), 6 (a_1 , a_2 , a_3), 7 (b_1 , b_2 , b_3), 8 (c_1 , c_2 , c_3), 9 (d_1 , d_2 , d_3).



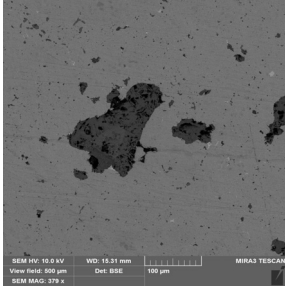
L



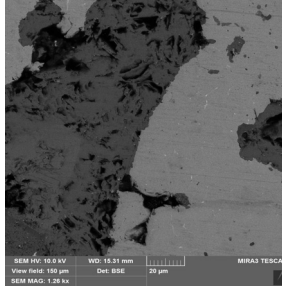
M



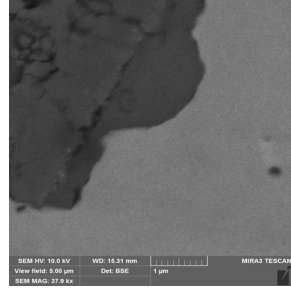
H



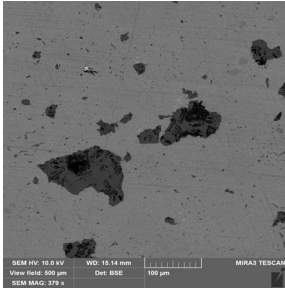
a₁



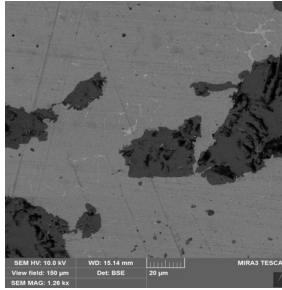
a₂



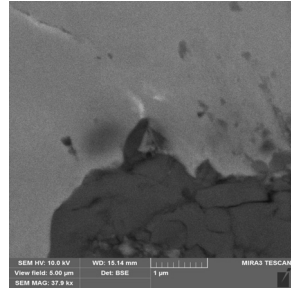
a₃



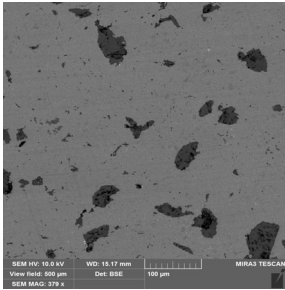
b₁



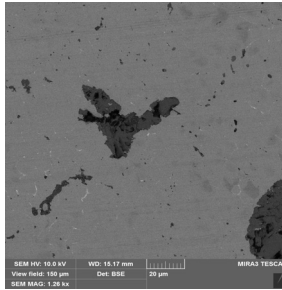
b₂



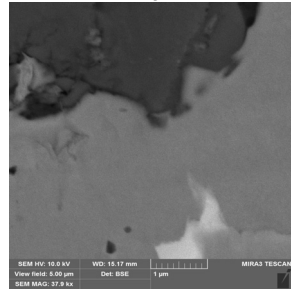
b₃



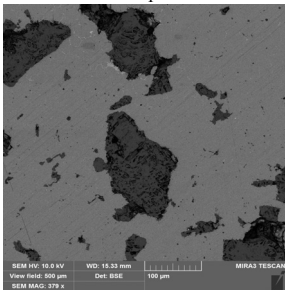
c₁



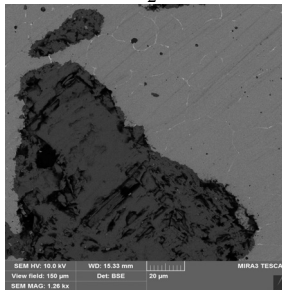
c₂



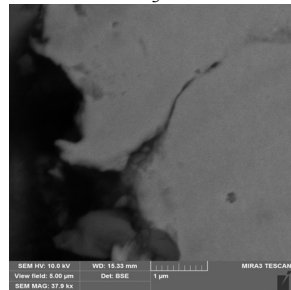
c₃



d₁



d₂



d₃

Рис. 1. (Продовження).

Для визначення складу фаз, які сформувалися в процесі спікання, виконано енергодисперсійний мікроаналіз (EDS). На рис. 2 представлено типові електронно-мікроскопічні зображення в композиційному контрасті зразків 1–8 із зонами проведення мікроаналізу. Результати визначення елементного складу у ваговому співвідношенні наведено в табл. 2. В зразку 1 виявлено Fe, Cu, Ni і Sn (рис. 2, *a*, табл. 2, спектри 1–5).

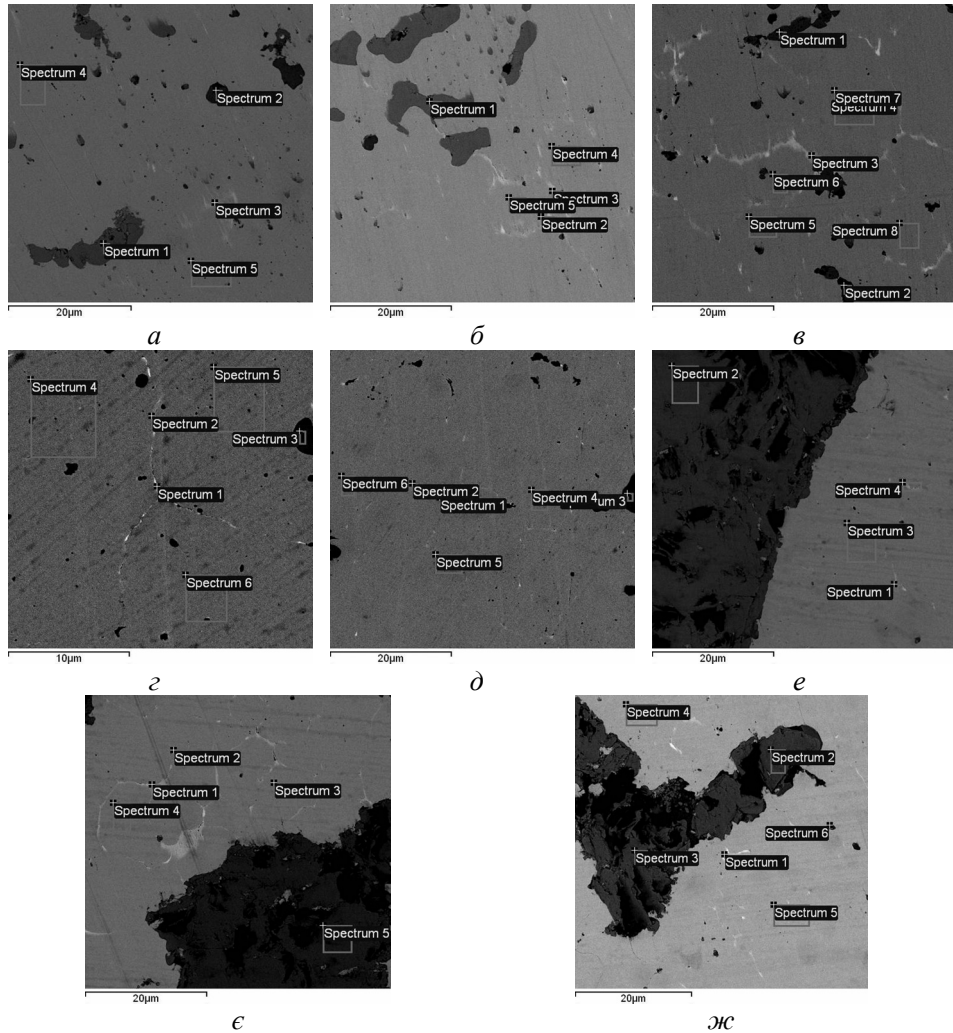


Рис. 2. СЕМ-зображення в композиційному контрасті мікроструктури спечених зразків 1 (*a*), 2 (*б*), 3 (*в*), 4 (*з*), 5 (*д*), 6 (*е*), 7 (*е*) і 8 (*ж*) із зонами проведення мікроаналізу.

Аналіз співвідношення хімічних елементів дозволяє припустити наявність в структурі зразка 1 твердих розчинів ГЦК, що містять залізо, мідь, нікель і олово в різних співвідношеннях (див. табл. 2, спектри 1–5). За умови незначного (від 0,5 до 2 %) вмісту нанопорошку VN у зразках 2–5 не було виявлено нових елементів. Фазовий склад в цих зразках аналогічний складу зразка 1 і відрізняється лише вмістом компонентів в твердих розчинах. Аналіз співвідношення хімічних елементів (Fe, Cu, Ni, Sn, V, N) фаз в структурі зразка 6 показав наявність дисперсно-зміцнюючої фази VN (див. рис. 2, *е*, табл. 2, спектр 2) та матричних елементів Fe (46,71–67,27 %), Ni (13,08–12,45 %),

Cu (31,13–17,61 %) і Sn (3,98–2,68 %) (див. табл. 2). Аналіз співвідношення хімічних елементів (Fe, Cu, Ni, Sn, V, N) фаз в структурі зразків 7 і 8 також показав наявність дисперсно-зміцнюючої фази VN (див. рис. 2, *ε*, табл. 2, спектр 5 і рис. 2, *ж*, табл. 2, спектри 2, 3 відповідно). Мікроструктура цих зразків складається з матричного матеріалу – Fe, Cu, Ni, Sn і включень дисперсно-зміцнюючої добавки VN. Дрібнозерниста дисперсно-зміцнююча фаза VN міститься в зразках 6 (див. рис. 2, *е*, табл. 2, спектр 2), 7 (див. рис. 2, *ε*, табл. 2, спектр 5) і 8 (див. рис. 2, *ж*, табл. 2, спектри 2 і 3) у вигляді нановключень (на СЕМ-зображеннях світлого кольору). Слід відзначити, що розподіл частинок нітриду ванадію в цих зразках є рівномірним. Частинки VN сконцентровані навколо більш крупних зерен Fe, Cu, Ni, Sn, а також і в їхній об'ємі, переважно на дислокаціях. Таку закономірність спостерігали і для алмазовмісних композитів [42], спечених вакуумним гарячим пресуванням. Згідно [42], структура композита 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN складається з рівномірно розподілених зерен ОЦК-фази α -Fe, ГЦК-фази γ -Fe, Cu і Sn. В [42] також було відмічено, що структура композита 49,47Fe–31,04Cu–8,73Ni–7,76Sn–3VN порівняно з композитом 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn була більш дрібнозерниста.

Таблиця 2. Елементний склад різних ділянок зразків № 1–8, оцінений з аналізу їх спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання

Зразок	Спектри	Вміст хімічних елементів, % (за масою)					
		N	V	Fe	Ni	Cu	Sn
1	1	–	–	81,56	5,18	8,82	4,44
	2	–	–	76,05	5,63	11,43	6,89
	3	–	–	36,26	6,49	52,94	4,31
	4	–	–	68,34	13,88	17,02	0,76
	5	–	–	78,46	14,09	6,98	0,47
2	1	–	–	85,20	5,24	6,32	3,24
	2	–	–	35,05	6,34	51,34	7,27
	3	–	–	43,90	10,61	37,73	7,64
	4	–	–	80,38	10,75	8,25	0,62
	5	–	–	75,60	13,05	11,35	0,00
3	1	–	–	85,13	6,35	5,02	3,50
	2	–	–	86,29	4,36	5,84	4,48
	3	–	–	18,90	3,83	68,33	8,94
	4	–	–	36,17	13,26	30,16	20,41
	5	–	–	68,64	13,75	13,53	0,33
	6	–	–	72,39	12,65	12,05	0,25
	7	–	–	77,37	12,33	10,31	0,00
	8	–	–	77,04	14,04	8,55	0,37
4	1	–	–	34,59	12,80	34,35	18,26
	2	–	–	59,28	11,82	24,81	4,08
	3	–	–	85,40	6,61	3,38	4,61
	4	–	–	70,82	11,63	14,82	2,72
	5	–	–	77,07	13,32	8,93	0,68
	6	–	–	79,82	12,38	7,66	0,14

Таблиця 2. (Продовження)

5	1	–	–	51,30	13,81	21,42	13,47
	2	–	–	61,05	13,28	19,47	6,21
	3	–	–	79,37	7,88	8,21	4,54
	4	–	–	75,23	13,53	10,25	1,00
	5	–	–	85,04	6,67	8,07	0,23
	6	–	–	50,77	13,08	31,17	3,98
6	1	–	–	46,71	13,08	31,17	3,98
	2	22,37	77,63	–	–	–	–
	3	–	–	74,11	14,17	11,72	–
	4	–	–	67,27	12,45	17,61	2,68
7	1	–	–	20,53	4,23	65,29	9,95
	2	–	–	30,32	13,03	36,10	20,54
	3	–	–	71,15	14,67	14,18	–
	4	–	–	75,56	12,97	11,17	–
	5	22,18	74,77	–	–	–	3,06
8	1	–	–	14,53	17,39	38,39	29,69
	2	22,51	74,33	3,16	–	–	–
	3	25,64	74,36	–	–	–	–
	4	–	–	74,27	14,97	8,96	1,80
	5	–	–	76,58	13,11	9,43	0,87
	6	–	7,06	91,35	–	–	1,59

В табл. 3 наведено результати визначення границі міцності під час згинання R_{bm} і границі міцності під час стиску R_{cm} для спечених зразків за різної концентрації VN. Її аналіз наочно демонструє, що додавання VN до складу композитів сприяє поліпшенню R_{bm} і R_{cm} . Встановлено, що спечений за описаними вище технологічними режимами зразок 1 ($C_{VN} = 0$) має значення границі міцності під час згинання $R_{bm} = 740$ МПа. У разі збільшення концентрації нітриду ванадію від 0,5 до 2 % в складі вихідної шихти (зразки 2–5) значення R_{bm} зростають від 785 до 1064 МПа (див. табл. 2). Якщо $C_{VN} = 4$ % (зразок 6), границя міцності під час згинання досягає максимальних значень $R_{bm} = 1110$ МПа. Це обумовлено здрібненням зеренної структури і більш рівномірним розподілом наночастинок VN. Подальше збільшення концентрації VN у складі вихідної шихти (зразки 7–9) призводить до поступового зменшення значень R_{bm} , що зумовлено виникненням надмірної крихкості в металевій матриці композита. Таким чином, показано, що залежність $R_{bm}(C_{VN})$ має максимум, якщо $C_{VN} = 4$ %.

Дослідження границі міцності під час стиску R_{cm} також виявило позитивний вплив добавки нітриду ванадію в складі композита. Так, границя міцності під час стиску для зразка 1 становить $R_{cm} = 950$ МПа (див. табл. 3). У разі збільшення концентрації нітриду ванадію в складі вихідної шихти (зразки 2–5) значення R_{cm} як і значення R_{bm} поступово зростають. Якщо $C_{VN} = 4$ % (зразок 6) границя міцності під час стиску досягає максимальних значень $R_{cm} = 1410$ МПа. Подальше збільшення концентрації VN в складі композитів призводить до їх окрихчування і, як наслідок, зменшення границі міцності під час стиску.

Таблиця 3. Механічні характеристики спечених зразків композиційних матеріалів

Зразок	Концентрація VN, % (за масою)	Границя міцності під час згинання $R_{\text{зм}}$, МПа	Границя міцності під час стиску $R_{\text{см}}$, МПа
1	0	740	950
2	0,5	785	985
3	1	860	1098
4	1,5	992	1180
5	2	1064	1294
6	4	1110	1410
7	6	1078	1390
8	8	1012	1342
9	10	976	1313

На рис. 3 представлено зображення ділянок спечених зразків КАМ, одержаних методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), що ілюструють особливості контакту алмаз–матриця.

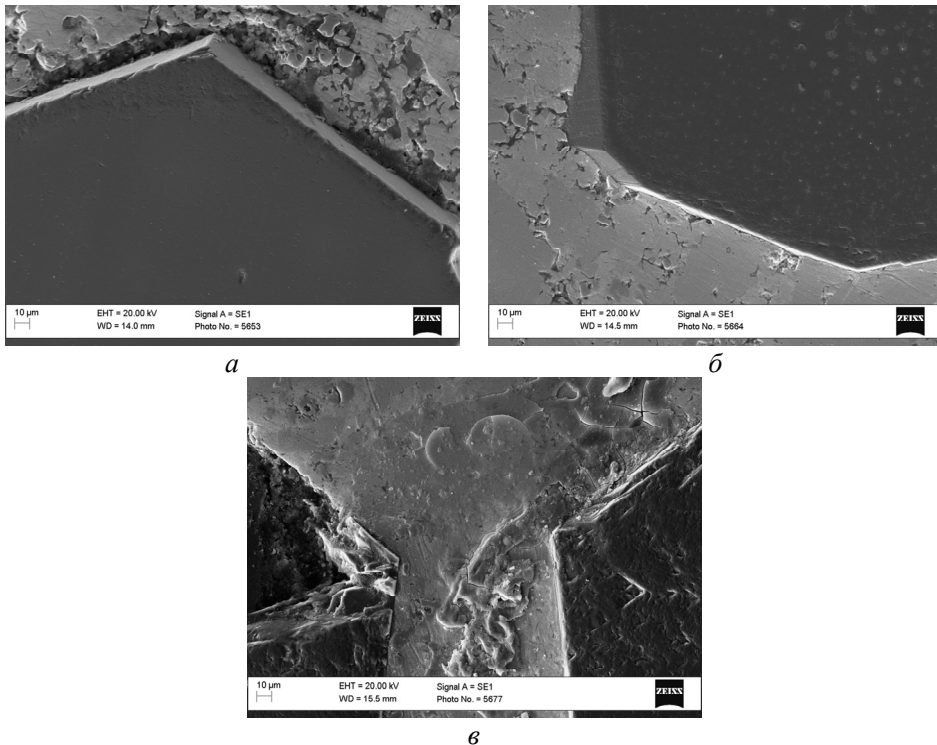


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні спечених зразків КАМ без добавок (а) і з добавками VN в кількості 4 (б) і 10 (в) %.

У зразку 1 на границі поділу алмаз–матриця є зазори і несучільності, що негативно впливає на здатність матриці утримувати алмазні зерна від передчасного випадіння в процесі роботи композита. Водночас у зразку б, що містить у складі добавку VN в кількості 4 % контакт алмаз–матриця був щіль-

ним без видимих зазорів і несучільностей. Зазначені ефекти максимально виражені за оптимального вмісту VN у складі композита. У разі неправильного чи (або) невдалого визначення вмісту VN у складі композита його службові властивості погіршуються. Так, зокрема, у матриці зразка 9, що містить 10 % VN, як поблизу алмазного зерна, так і подальше від нього спостерігали тріщини по всій висоті алмазовмісного шару.

Порівняння одержаних результатів з даними [52] дає підставу стверджувати, що спікання досліджуваних композитів вакуумним гарячим пресуванням за температури $T = 1000$ °C і тиску 30 МПа впродовж 5 хв порівняно зі зразками, спеченими в печі за температури 800 °C впродовж 60 хв з гарячим допресуванням за тиску 200 МПа дозволяє підвищити R_{bm} з 790 до 1110 МПа і R_{cm} з 816 до 1410 МПа за оптимальної концентрації добавки. Цей ефект пов'язаний з формуванням в досліджуваних зразках більш дрібнозернистої структури. В [53, 54] також відзначено, що значення R_{bm} в дрібнозернистих композиційних алмазовмісних матеріалах на основі матриці Fe–Cu–Ni–Sn вищі, ніж в грубозернистих аналогів.

Спостережувані залежності міцності досліджуваних композитів від вмісту VN є результатом складної комбінації дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури та фазового складу композитів. Відзначимо, що ефективність дисперсійного механізму зміцнення наростає зі збільшенням C_{VN} , але максимальні значення границь міцності під час згинання та стиску було досягнуто за $C_{VN} = 4$ %. Такому зростанню рівня властивостей цього композита може відповідати зміна фазового складу після спікання та утворення кінцевої структури.

Таким чином, експериментально підтверджено, що використання нанопорошку VN за концентрації ~ 4 % в складі композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn і застосування методу вакуумного гарячого пресування в інтервалі температури 20–1000 °C за тиску 30 МПа впродовж 5 хв перспективно для виробництва КАМ з підвищеними механічними характеристиками і високоефективних каменеобробних інструментів на їх основі.

ВИСНОВКИ

Введення декількох відсотків нітриду ванадію до складу композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn сприяє поліпшенню його фізико-механічних властивостей. Встановлено оптимальний з точки зору комплексу механічних властивостей вміст VN в матриці композита, сформованого методом холодного пресування за тиску 500 МПа з подальшим вакуумним гарячим пресуванням за остаточної температури $T = 1000$ °C і тиску 30 МПа. Додавання 4 % нітриду ванадію приводить до істотного збільшення границі міцності під час згинання (з 790 до 1110 МПа) і границі міцності під час стиску (з 816 до 1410 МПа).

Зазначених показників можна досягти внаслідок дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури (зменшення середнього розміру зерна, зникнення пор, утворення кластерів фази інгібітора на міжфазних границях) та фазового складу композитів.

Мікроструктура композита 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn складається з ГЦК твердих розчинів, що містять залізо, мідь, нікель і олово в різних співвідношеннях. За незначного (від 0,5 до 2 %) вмісту нанопорошку VN в складі шихти фазовий склад зразків не змінюється і відрізняється лише вмістом компонентів в твердих розчинах. Збільшення (від 2 до 4 %) вмісту VN у складі шихти приводить до формування більш дрібнозернистої однорідної структури, яка

складається з твердого розчину азоту і ванадію в α -залізі і суміші фаз Fe, Cu, Ni, Sn, первинних і вторинних дисперсних фаз нітриду ванадію.

Частинки VN в композитах розподілені рівномірно і сконцентровані навколо більш крупних зерен Fe, а також і в їхній об'ємі, переважно на дислокаціях. Такі зміни структури зумовлюють покращення фізико-механічних властивостей спечених композитів з добавкою VN.

Розробку композиційних матеріалів системи Fe–Ni–Cu–Sn–VN методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням може бути використано для поліпшення комплексу механічних властивостей. Проте необхідно суворо дотримуватися оптимального співвідношення концентрацій компонентів, оскільки перевищення порогового значення концентрації VN викликає погіршення механічних властивостей композита. Крім того, отримання композитів спостережуваної системи з високими показниками робочих характеристик забезпечує істотну економічну вигоду не тільки за рахунок зниження енергоспоживання в процесі спікання, а й за рахунок різкого зниження вартості композитів.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за підтримки Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № AP08857201).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що у них не має конфлікту інтересів.

B. T. Ratov¹, V. A. Mechnik², M. O. Bondarenko²,
V. M. Kolodnitskiy², N. O. Kuzin³, E. S. Gevorkyan⁴,
V. A. Chishkala⁵

¹Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

²Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Dnipro National University of Railway Transport named
after Academician V. Lazaryan

⁴Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁵Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

Influence of VN additive on the structure and strength
characteristics of diamond-containing composites based
on the Fe–Cu–Ni–Sn matrix formed by the method of cold
pressing followed by vacuum hot pressing

Samples of composite diamond-containing materials with a diameter of 10 mm and a thickness of 8 mm based on 51%Fe–32%Cu–9%Ni– 8%Sn-matrix with different (from 0 to 10 %) the content of vanadium nitride were developed by the method of cold pressing with the subsequent vacuum hot pressing. Physicomechanical properties of the samples depend on the composition of the metal matrix. The optimal concentration of vanadium nitride (CVN = 4 %) in the matrix of composites sintered in the temperature range of 20–1000 °C at a pressure of 30 MPa for 5 min was established, at which the highest indicators of the physicomechanical properties of the composites ($R_{pm} = 1110$ MPa and $R_{cm} = 1410$ MPa). These indicators are achieved due to the dispersion mechanism of strengthening and modification of the structure (reduction of the average grain size, disappearance of pores, the formation of inhibitor phase clusters at the interfacial boundaries) and the phase composition of composites. In addition, all sintered samples containing VN powder additives in the charge are characterized by a more uniform phase distribution and a more dispersed structure compared to the sample not containing VN powder additives. It is shown that the structure of composites containing the VN additive

consists of a solid solution of nitrogen and vanadium in α -iron and a mixture of phases of Fe, Cu, Ni, Sn, primary and secondary dispersed phases of vanadium nitride.

Keywords: composite, iron, copper, nickel, tin, composition, vanadium nitride, concentration, vacuum hot pressing, structure, properties.

1. de Oliveira L.J., Bobrovnichii G.S., Filgueira M. Processing and characterization of impregnated diamond cutting tools using a ferrous metal matrix. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 4. P. 328–335.
2. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rupasov S.I., Andreev V.A., Sevast'yanov P.V. Development and application of the Cu–Ni–Fe–Sn-based dispersion-hardened bond for cutting tools of superhard materials. *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34, no. 4. P. 270–280.
3. Hou M., Wang L., Guo S., Yang L., Gao J., Hu T., Ye X. Fabrication of FeCu matrixed diamond tool bits using microwave hot-press sintering. *Arab. J. Sci. Eng.* 2019. Vol. 44. P. 6277–6284.
4. Hu H., Chen W., Deng C., Yang J. Effect of Fe prealloyed powder and the sintering process on the matrix properties of impregnated diamond bits. *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Vol. 12. P. 150–158.
5. 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.
6. Han P., Xiao F. R., Zou W. J., Liao B. Influence of hot pressing temperature on the microstructure and mechanical properties of 75% Cu–25% Sn alloy. *Mater. Des.* 2014. Vol. 53, no. 1. P. 38–42.
7. Konstanty J. Powder Metallurgy Diamond Tools. Oxford, UK: Elsevier, 2005. 152 p.
8. Mechnyk V.A. Diamond–Fe–Cu–Ni–Sn composite materials with predictable stable characteristics. *Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, no. 5. P. 591–600.
9. Mechnik V.A. Production of diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composites with high wear resistance. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. Vol. 52, no. 9–10. P. 577–587.
10. Borowiecka-Jamrozek J. Microstructure and mechanical properties a new iron-base material used for the fabrication of sintered diamond tools. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1052. P. 520–523.
11. 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.
12. Hou M., Guo S., Li Y., Gao J., Ye X. Fabrication of Fe–Cu matrix diamond composite by microwave hot pressing sintering. *J. Powder Technol.* 2018. Vol. 338. P. 36–43.
13. Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Suprun M.V. Shrinkage and shrinkage rate behavior in $C_{diamond}$ –Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ system during hot pressing of pressureless-sintered compacts. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 31, no 4. P. 232–240.
14. Borowiecka-Jamrozek J. M., Konstanty J., Lachowski J. The application of a ball-milled Fe–Cu–Ni powder mixture to fabricate sintered diamond tools. *Arch. Found. Eng.* 2018. Vol 18, no. 1. P. 5–8.
15. Hodge A.M., Wang Y.M., Barbee T.W. Large-scale production of nano-twinned, ultrafine-grained copper. *Mater. Sci. Eng.: A.* 2006. Vol 429, no. 1–2. P. 272–276.
16. Shaw L.L., Villegas J., Huang J.Y., Chen S. Strengthening via deformation twinning in a nickel alloy. *Mater. Sci. Eng.: A.* 2008. Vol. 480, no. 1–2. P. 75–83.
17. Zhukovskij A.N., Majstrenko A.L., Mechnik V.A., Bondarenko N.A. The stress-strain state of the bonding around the diamond grain exposed to normal and tangent loading components. Part 1. Model. *Trenie i Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 2. P. 146–153.
18. Zhukovskij A.N., Majstrenko A.L., Mechnik V.A., Bondarenko N.A. Stress-strain state of the matrix around the diamond grain exposed to the normal and tangent loading components. Part 2. Analysis. *Trenie i Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 4. P. 393–396.
19. Aleksandrov V.A., Akekseenko N.A., Mechnik V.A. Study of force and energy parameters in cutting granite with diamond disc saws. *Sov. J. Superhard Mater.* 1984. Vol. 6, no. 6. P. 46–52.

20. Aleksandrov V.A., Zhukovsky A.N., Mechnik V.A. Temperature field and wear of inhomogeneous diamond wheel at convective heat exchange. *Trenie i Iznos*. 1994. Vol. 15, no. 1. P. 27–35.
21. Aleksandrov V.A., Zhukovskij A.N., Mechnik V.A. Temperature field and wear of heterogeneous diamond wheel under conditions of convective heat transfer. Part 2. *Trenie i Iznos*. 1994. Vol. 15, no. 2. P. 196–201.
22. Dutka V.A., Kolodnitskij V.M., Zabolotnyj S.D., Sveshnikov I.A., Lukash V.A. Simulation of the temperature level in rock destruction elements of drilling bits. *Sverkhverdye Materialy*. 2004. Vol. 26, no. 2. P. 66–73.
23. Dutka V.A., Kolodnitskij V.M., Mel'nichuk O.V., Zabolotnyj S.D. Mathematical model for thermal processes occurring in the interaction between rock destruction elements of drilling bits and rock mass. *Sverkhverdye Materialy*. 2005. Vol. 27, no. 1. P. 67–77.
24. Sveshnikov I.A., Kolodnitsky V.N. Optimization of the hard alloy cutter arrangement in the drilling bit body. *Sverkhverdye Materialy*. 2006. Vol. 28, no. 4. P. 70–75.
25. Konstany J. Powder metallurgy diamond tools—a review of manufacturing routes. *Mater. Sci. Forum*. 2007. Vols. 534–536. P. 1121–1124.
26. Bondarenko N.A., Zhukovsky A.N., Mechnik V.A. Analysis of the basic theories of sintering of materials. 1. Sintering under isothermal and nonisothermal conditions (a review). *Sverkhverdye Materialy*. 2006. Vol. 28, no. 6. P. 3–17.
27. Artini C., Muolo M.L., Passerone A. Diamond–metal interfaces in cutting tools: a review. *J. Mater. Sci*. 2012. Vol. 47, no. 7. P. 3252–3264.
28. Kolodnits'kyi V. M., Bagirov O. E. On the structure formation of diamond-containing composites used in drilling and stone-working tools (A review). *J. Superhard Mater*. 2017. Vol. 39, no. 1. P. 1–17.
29. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kuzin N.O., Lyashenko B.A. The role of structure formation in forming the physicochemical properties of composites of the diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) system. *J. Frict. Wear*. 2016. Vol. 37, no. 4. P. 377–384.
30. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kuzin N.O., Gevorkian E.S. Influence of the addition of vanadium nitride on the structure and specifications of a diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composite system. *J. Frict. Wear*. 2018. Vol. 39, no. 2. P. 108–113.
31. Mechnyk V.A., Regularities of structure formation in diamond–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ systems. *Mater. Sci*. 2013. Vol. 49, no. 1. P. 93–101.
32. Mechnik V.A. Effect of hot recompaction parameters on the structure and properties of diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂) composites. *Powder Metall. Met. Ceram*. 2014. Vol. 52, nos. 11–12. P. 709–721.
33. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Yutskevych S.S. Mechanical and tribological properties of Fe–Cu–Ni–Sn materials with different amounts of CrB₂ Used as matrices for diamond-containing composites. *J. Superhard Mater*. 2020. Vol. 42, no. 4. P. 251–263.
34. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Gevorkyan E.S., Kuzin N.O., Yakushenko O.S., Semak I. V. Comparative study of the mechanical and tribological characteristics of Fe–Cu–Ni–Sn composites with different CrB₂ content under dry and wet friction. *J. Superhard Mater*. 2021. Vol. 43, no. 1. P. 52–64.
35. Han P., Xiao F.R., Zou W.J., Liao B. Effect of different oxides addition on the thermal expansion coefficients and residual stresses of Fe-based diamond composites. *Ceram. Int*. 2014. Vol. 40, no. 3. P. 5007–5013.
36. Tyrala D., Romanski A., Konstany J. The effects of powder composition on microstructure and properties of hot-pressed matrix materials for sintered diamond tools. *J. Mater. Eng. Perform*. 2020. Vol. 29. P. 1467–1472.
37. Cygan-Baczek E., Wyzga P., Cygan S., Bałaand P., Romanski A. Improvement in hardness and wear behaviour of iron-based Mn–Cu–Sn matrix for sintered diamond tools by dispersion strengthening. *Materials*. 2021. Vol. 14. Art. 1774.
38. Tungsten carbide cutting tool materials: *Pat. 6617271 BI USA*: IC C04B 35/56. V.Y. Kodash, E.S. Gevorkian. Publ. 09.09.2003.
39. de Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2012. Vol. 35, no. 4. P. 228–234.
40. Ponomarev S.S., Shatov A.V., Mikhailov A.A., Firstov S.A. Carbon distribution in WC-based cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2015. Vol. 49, no. 3. P. 42–56.

41. Eissa M., El-Fawahry K., Ahmed M.H., El-Zommor M. Development of superior high strength low impact transition temperature steels microalloyed with vanadium and nitrogen. *J. Mater. Sci. Technol.* 1997. Vol. 5, no. 1. P. 3–19.
42. 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.
43. 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. *Tribology in Industry.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 188–198.
44. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., Kuzin N.O. Formation of Fe–Cu–Ni–Sn–VN nanocrystalline matrix by vacuum hot pressing for diamond-containing composite. Mechanical and tribological properties. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no 6. P. 388–401.
45. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., and N.O. Kuzin N.O. Effect of vacuum hot pressing temperature on the mechanical and tribological properties of the Fe–Cu–Ni–Sn–VN composites. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2020. Vol. 58, nos. 11–12. P. 679–691.
46. Han Y., Zhang S., Bai R., Zhou H., Su Z., Wu J., Wang J. Effect of nano-vanadium nitride on microstructure and properties of sintered Fe–Cu-based diamond composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 91. art. 105256.
47. Gao J., Thompson R.G. Real time-temperature models for Monte Carlo simulations of normal grain growth. *Acta Mater.* 1996. Vol. 44, no 11. P. 4565–4570.
48. Abedinzadeh R., Safavi S.M., Karimzadeh E.A study of pressureless microwave sintering, microwave-assisted hot press sintering and conventional hot pressing on properties of aluminium/alumina nanocomposite. *J. Mech. Sci. Technol.* 2016. Vol. 30, no. 5. P. 1967–1972.
49. He Z., Ma J. Grain-growth law during Stage 1 sintering of materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. Vol. 35, no. 17. P. 2217–2221.
50. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Gevorkyan E.S., Kuzin N.O., Yakushenko O.S., Semak I.V. Comparative study of the mechanical and tribological characteristics of Fe–Cu–Ni–Sn composites with different CrB₂ content under dry and wet friction. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 1. P. 52–64.
51. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). International Centre for diffraction data. USA. 1988. 432 p.
52. Novikov M.V., Mechnyk V.A., Bondarenko M.O., Lyashenko B.A., Kuzin M.O. Composite materials of diamond–(Co–Cu–Sn) system with improved mechanical characteristics. Part 1. The influence of hot re-pressing on the structure and properties of diamond–(Co–Cu–Sn) composite. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no 6. P. 402–416.
53. Zhiwei W.U., Zhang J., Chen Yi., 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.
54. He L., Ma E. Processing and microhardness of bulk Cu–Fe. *Nanostruct. Mater.* 1996. Vol. 7, no. 3. P. 327–339.
53. Zhiwei W.U., Zhang J., Chen Yi., 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.
54. He L., Ma E. Processing and microhardness of bulk Cu–Fe. *Nanostruct. Mater.* 1996. Vol. 7, no. 3. P. 327–339.

Надійшла до редакції 22.06.21

Після доопрацювання 22.06.21

Прийнята до опублікування 15.07.21