

УДК 620.22–621.921.34

**М. В. Новіков, В. А. Мечник\*, М. О. Бондаренко,**

**Б. А. Ляшенко** (м. Київ)

**М. О. Кузін** (м. Львів)

\*vlad.me4nik@ukr.net

**Композиційні матеріали системи алмаз–(Co–Cu–Sn) з поліпшеними механічними характеристиками.  
Повідомлення 1. Вплив параметрів гарячої допресовки на структуру і властивості композиту алмаз–(Co–Cu–Sn)**

*Вивчено структуру і трибологічні властивості композиційних матеріалів системи алмаз–(Co–Cu–Sn), одержаних спіканням у прес-формах за температури 800 °С впродовж 1 год з наступним гарячим допресуванням. Показано, що зміна режимів гарячого допресування дозволяє отримувати в перехідній зоні алмаз–металева зв'язка взамін часточок структурно вільного графіту, що утворюються під час графітизації поверхні алмазних зерен, нанокарбід  $Co_3C$ , присутність якого забезпечує істотне підвищення зносостійкості композитів.*

**Ключові слова:** алмаз, кобальт, мідь, олово, прошарок, перехідна зона, фаза, композит, зневуглицювання, тиск, температура, структура, зносостійкість.

## ВСТУП

Питання поліпшення структури та підвищення рівня фізико-механічних властивостей композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) є основними при розробці високоефективних інструментів для каменеобробної і гірничодобувної промисловості [1]. Структура і властивості КАМ залежать від складу, способів та технологічних режимів їх одержання [2]. В результаті цілеспрямованої зміни структури та фазового складу перехідної зони алмаз–металева зв'язка композиту алмаз–(51Fe–32Cu–9Ni–8Sn)<sup>1</sup> вдається суттєво впливати на їхні властивості [3]. При цьому в перехідній зоні формуються наночасточки  $Fe_3C$ , які суттєво підвищують експлуатаційні параметри КАМ. Вивчення особливостей взаємодії вуглецю, який виділяється при графітизації поверхні алмазних зерен, з компонентами металевої зв'язки 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn під час спікання в прес-формі у печі показало, що утворення карбїду  $Fe_3C$  в перехідній зоні дає змогу досягти вищих міцності контакту алмаз–металева зв'язка та зносостійкості КАМ в різних умовах їх практичного використання [4]. Так, спостерігали кореляційні зв'язки між структурою перехідної зони, фазовим складом, фізико-механічними властивостями КАМ, з одного боку, та їх зносостійкістю – з іншого.

<sup>1</sup> Тут і надалі склад композиту подано в % (за масою) стосовно металевої зв'язки.

Для розробки високоефективних інструментів для каменеобробної промисловості, крім зазначених вище композитів, також широко використовують КАМ на основі металевих зв'язок, що містять кобальт, мідь і олово [5–10], структура і фізико-механічні властивості яких значною мірою залежать від складу, способів та технологічних режимів отримання [11–16]. Аналіз цих робіт показав, що такі КАМ мають недоліки: недостатню зносостійкість, низькі значення твердості металевої зв'язки та границі міцності під час згинання, передчасне руйнування перехідної зони алмаз–металева зв'язка за механізмом інтенсивного розтріскування та випадіння алмазних зерен з металевої зв'язки композиту. На сьогоднішній день стан теоретичних і експериментальних досліджень у цій області можна охарактеризувати як етап інтенсивного аналізу різних факторів, які сприяють покращенню властивостей КАМ, вивчення їх зносостійкості та взаємозв'язку між структурою та властивостями. Тому на сьогодні особливо актуальними є дослідження підвищення зносостійкості існуючих та створення нових структурованих КАМ з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей. Для їх об'єктивної оцінки необхідна інформація про структурний і фазовий стан для усіх ланок композиту, включаючи і перехідну зону алмаз–металева зв'язка.

На даний час практично недослідженими залишаються процеси утворення наноструктурних складових у перехідній зоні внаслідок взаємодії вуглецю, що виділяються при графітизації поверхні алмазних зерен, з компонентами металевої зв'язки. Слід відзначити, що процеси утворення нових фаз зі структурними елементами в нанодіапазоні в перехідній зоні можуть суттєво впливати на механічні та експлуатаційні властивості КАМ. Через відсутність необхідних знань у цій галузі неможливо цілеспрямовано впливати на процеси структуроутворення під час формування досліджуваних композитів та отримати КАМ з високими експлуатаційними характеристиками. Саме комплексні дослідження структури перехідної зони і металевої зв'язки та кінетики процесу зношування дозволять розробити нові КАМ з поліпшеними механічними властивостями та розширити межі їх практичного використання.

Мета роботи – вивчити процеси, які відбуваються в металевій зв'язці і на границі поділу алмаз–металева зв'язка при гарячій допресовці композиту алмаз–(80Co–12Cu–8Sn) після спікання його в прес-формі при температурі 800 °C впродовж 1 год в залежності від величини тиску, а також дослідити їх вплив на механічні та трибологічні властивості одержаних КАМ.

### **ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

Об'єктами експериментального дослідження були порошкові суміші 80Co–12Cu–8Sn і алмаз–(80Co–12Cu–8Sn), з яких отримували брикети за кімнатної температури при тиску 100 МПа, а також зразки металевої зв'язки і КАМ (діаметр – 10 мм, товщина – 8 мм) та тонкі фольги від них (товщина – 80–100 нм). Для виготовлення сумішей і зразків КАМ використовували порошки алмазу АС160Т зернистістю 400/315 (ТУ 2-37-344–85), кобальту ПК-1у (ГОСТ 97–97), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960–75) і олова ПО-1 (ГОСТ 9723–73). Суміш з порошків кобальту, міді і олова обробляли механічно в барабанному млині діаметром 175 мм розмельними кулями з високощільної алюмооксидної кераміки в режимі сухого помелу при швидкості обертання млина 200 об./хв, що забезпечувало ударно-зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і суміші становило 5:1, тривалість оброблення – 10 год. Алмазовмісну суміш одержували в такий спосіб: до приготовленої суміші 80Co–12Cu–8Sn додавали змочений гліцерином алмазний порошок з розрахунку 1,54 карата

на 1 см<sup>3</sup> шихти (що відповідає відносній концентрації  $K = 35\%$ ) та перемішували в ступі у спиртовому середовищі. Для одержання зразків наважки алмазовмісних сумішей засипали в потрібній кількості в спеціальні форми, виготовлені з жаротривкого сплаву ХН77ТЮР (ГОСТ 5632–72). За кімнатної температури та тиску 100 МПа отримували брикети діаметром 10 мм, які в цих самих формах піддавали спіканню в печі SNOL 72/100 і гарячому допресуванню на пресі ППР400 10Т при різних тисках. Щоб запобігти різкому зменшенню температури під час гарячого допресування композиту, контактуючі поверхні преса і форми ізолювали азбестовими матеріалами. Температура системи під час гарячого допресування зменшувалась з 800 до 750 °С (швидкість охолодження  $\sim 10$  °С/хв). Зміни тиску та тривалості гарячої допресовки слугували критеріями зміни структури і властивостей КАМ. Зразки пресували при тиску 100, 160 і 200 МПа протягом 3 і 5 хв.

Мікроструктуру металевої зв'язки і перехідної зони алмаз–металева зв'язка зразків КАМ досліджували методом просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) на трансмісійному мікроскопі ТЕМ-125 (SELMІ, Суми, Україна) з потенціалом прискорення 125 кВ (роздільна здатність – 0,18 нм). Кількісний фазовий склад металевої зв'язки розраховували методом щільно профільного аналізу з використанням пакету MAUD. Тонкі фольги для дослідження отримали поліруванням в електроліті  $20\text{HClO}_4 + 30\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Дифрактограми одержували за допомогою дифрактометра ДРОН 4.13С у випромінюванні мідного анода. Рентгенофазовий аналіз зроблено за стандартною методикою з використанням програмного пакета X-powder [17]. Дифракційний спектр зразків у вигляді набору уточнених значень міжплощинної віддалі  $d_i$  кристалічної ґратки фази та відносної інтенсивності  $I_i$  рефлексів цієї фази ідентифікували, зіставляючи з еталонним, за допомогою картотеки ICSDS–ASTM [18]. Морфологію поверхні перехідної зони та її хімічний склад вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на растровому електронному мікроскопі РЗМ-106И (SELMІ, Суми, Україна) з потенціалом прискорення 125 кВ. Кількісні розрахунки хімічного складу проведено з використанням методики ZAF-корекції та програмного пакету magelanes 3.1. Похибки визначення складу для важких елементів –  $\sim 0,01\%$  і легких –  $\sim 1\%$ . Мікротвердість зразків визначали за допомогою приладу ПМТ-3 з використанням індентора Віккерса при навантаженні 4,91 Н. Відбитки наносили у фазах, що не містять зерен алмазу. Розміри відбитків вимірювали при збільшенні у 25 разів. Твердість розраховували за формулою

$$H_b = 0,4636P/x^2,$$

де  $P$  – навантаження;  $x$  – діагональ відбитка. Міцність під час згинання та стиску досліджували за стандартною методикою (похибка  $\leq 5\%$ ).

Трибологічні властивості зразків КАМ в умовах абразивного зношування досліджували на багатофункціональній установці для випробування матеріалів тертя без мащення за схемою диск (контртіло з електрокорунду середньою твердості СМ-2 на керамічній зв'язці 7К15 діаметром 60 та шириною 8 мм)–палець (зразок КАМ), яка створена на базі серійної машини ИМАШ-20-75 [19]. Нормальне навантаження зразка на диск становило 500 Г, швидкість обертання диска – 300 об./хв, тривалість етапів припрацювання та усталеного зношування складала 0,5 і 4 год відповідно, що відповідає шляху тертя 1,7 і 13,6 км. За масовий знос приймали втрату ваги зразка за час 0,5 і 4 год. Зважували зразки на аналітичних вагах ВЛА-20г-М з точністю  $\pm 4$  мг.

Мікроструктуру і стан поверхні зразків після зношування вивчали на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102А (SELMІ, Суми, Україна).

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### Вихідні речовини і суміші для спікання експериментальних зразків у початковому стані

На рис. 1 наведено СЕМ-зображення окремих частинок порошків алмазу, кобальту, міді і олова для спікання зразків КАМ у вихідному (насіпному) стані.

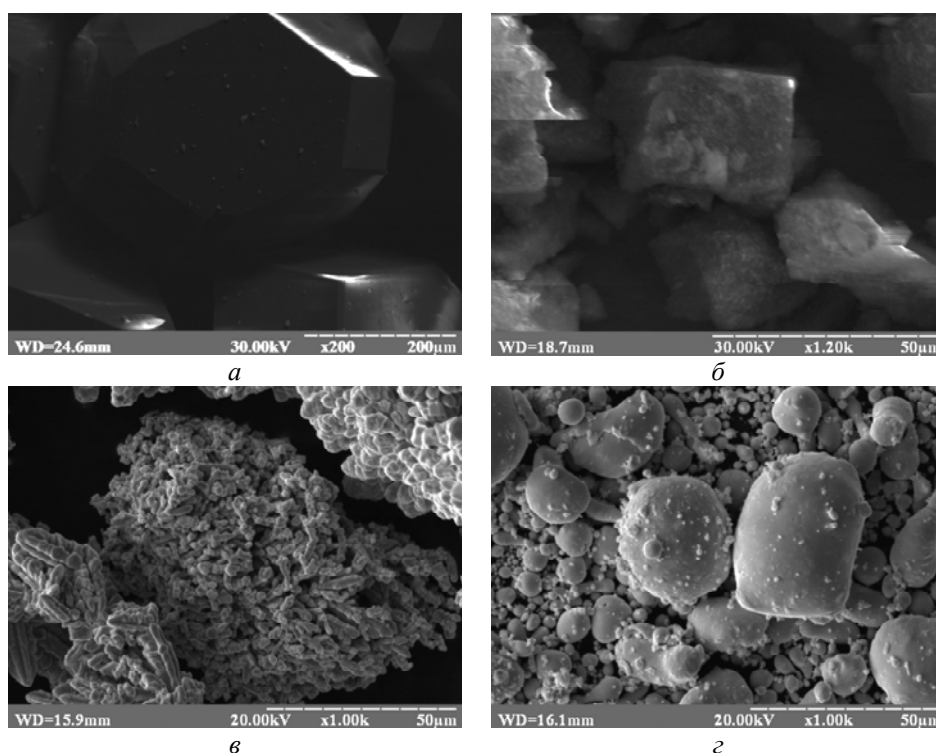


Рис. 1. СЕМ-зображення порошків алмазу (а), кобальту (б), міді (в) і олова (з) у початковому (насіпному) стані.

На поверхні алмазних зерен (див. рис. 1, а) відсутні будь-які дефекти (тріщини, сколи тощо), що свідчить про їх високу якість. Частинки порошку кобальту з розмірами 5–20 мкм мають переважно неправильну форму і щільну структуру, на їхній поверхні спостерігаються напливи металу (див. рис. 1, б). Частинки порошку міді із середнім розміром 4–6 мкм мають менш щільну та більш тонку просторову дендритну структуру з яскраво вираженими гілками, що обумовлює зменшення відносної насипної густини та перешкоджає їх щільному пакуванню у вільно насипному стані (див. рис. 1, в). Частинки порошку олова мають переважно кулясту форму, хоча зустрічаються частинки видовженої, гантелеподібної та неправильної форм (див. рис. 1, з). На їхній поверхні є напливи металу, а також часточки малого розміру (сателіти). Куляста форма частинок порошку добре сприяє їх щільному пакуванню у насипному стані.

В процесі брикетування частинки порошку кобальту не змінюють форму і розміри (рис. 2, а), хоча, у порівнянні з початковим станом, вони ущільнені

краще (див. рис. 1, б). У пресовці з порошку кобальту між частинками спостерігаються щілини та несучільності, що обумовлено недостатнім тиском холодного пресування (див. рис. 2, а). Міцність пресовки обумовлюється лише затисненням частинок. На мікрознімках пресовки з порошку міді (див. рис. 2, б) та її зламу (див. рис. 2, з) відсутні ознаки спікання частинок. Міцність пресовки обумовлюється лише механічним затисненням частинок (див. рис. 2, з). Враховуючи меншу, ніж для порошку кобальту, пористість пресовки і більш ажурну форму частинок, можна припустити, що ступінь взаємопроникнення та сумісна деформація частинок будуть більшими [20]. При ущільненні сферична форма частинок олова переходить у полієдричну (див. рис. 2, в). Це означає, що ущільнення частинок порошку олова відбувається шляхом деформації. На фрактограми зламу пресовки (див. рис. 2, д)

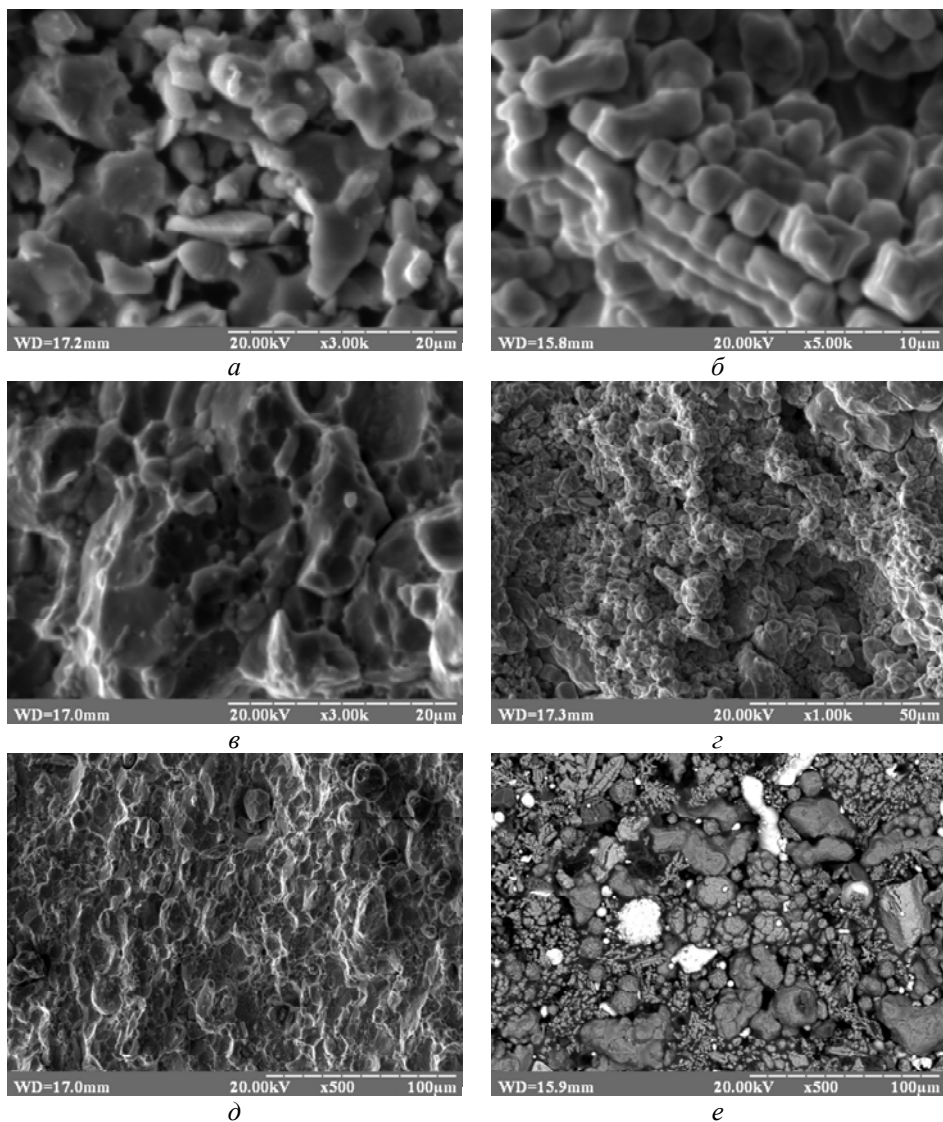


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхонь пресовок, одержаних при кімнатній температурі при тиску 100 МПа з порошків кобальту (а), міді (б), олова (в) і металевої зв'язки складу 80Co–12Cu–8Sn (е) та фрактограми зламу пресовки з порошку міді (з) і олова (д).

чітко видно відриви частинок олова, так зване “ямкове” з’єднання, які відбулися в місцях їх спікання. Відсутність вм’ятин та спотворення форми на поверхні частинок після руйнування пресовки (див. рис. 2, *д*) свідчить про формування міцної пресовки, що важливо для наступного спікання метало-алмазних композитів.

Під час пресування суміші 80Co–12Cu–8Sn усі її складові деформуються через контактування між собою (рис. 2, *е*). При цьому форма і розміри частинок кобальту (крупні зерна сірого кольору) і міді (більш дрібніші зерна сірого кольору) не змінюються. В той час як частинки порошку олова змінили як форму, так і розміри. У цьому випадку ущільнення складових металевої зв’язки відбувається шляхом підлаштування поверхонь суміжних частинок одна до одної. Такий механізм пресування порошків сприяє збільшенню площі контакту, що важливо для спікання цих систем [21]. Взаємопроникнення частинок буде зменшувати ймовірність утворення крихких сколів в області контакту. Методом рентгенівської флюорометрії встановлено, що доля домішок у вихідних речовинах (порошках кобальту, міді і олова) не перевищує 0,2 % (за масою), що свідчить про високу якість виготовлених порошків.

### Структура і фазовий склад металевої зв’язки

Результати структурного дослідження методом СЕМ зразків КАМ алмаз–(80Co–12Cu–8Sn), одержаних спіканням в прес-формі за температури 800 °С впродовж 1 год, в залежності від параметрів гарячої допресовки наведено на рис. 3. Структура зразків КАМ є гетерофазною, складається із крупних зерен алмазу у вигляді темних фаз, більш дрібніших фаз кобальту (сіра фаза), а також, імовірно, фаз на основі міді і олова у вигляді світлих дрібнозернистих фаз (див. рис. 3, *а–г*).

При тиску гарячої допресовки 100 і 160 МПа на границі контакту алмаз–металева зв’язка спостерігаються щілини та несуцільності (див. рис. 3, *а, б*), що погіршує механічні та експлуатаційні властивості таких КАМ.

При підвищенні тиску гарячої допресовки з 160 до 200 МПа виявили поліпшення контакту алмаз–металева зв’язка (див. рис. 3, *в*). При збільшенні тривалості гарячої допресовки з 3 до 5 хв на міжфазних границях відсутні пори, а границі між зернами – тонкі і чітко сформовані, зі щільним контактом (див. рис. 3, *г*), що позитивно впливає на властивості КАМ. Це обумовлено тим, що під впливом тиску частинки кобальту контактують з алмазними зернами. В композиті відбувається додаткове ущільнення, яке супроводжується взаємодією елементів та структурно-фазовими перетвореннями, що може впливати на алмазоутримання та зносостійкість КАМ.

На рис. 4 представлена дифрактограма зразка КАМ алмаз–80Co–12Cu–8Sn, отриманого спіканням в прес-формі за температури 800 °С впродовж 1 год з наступним гарячим допресуванням за тиску 100 МПа впродовж 3 хв.

Зареєстровані на рентгенограмі інтерференційні максимуми від площин (111) і (220) алмазу; (111), (200) і (220) кобальту; (111), (002) і (102) CoSn відповідають даним картотеки ASTM [18] та даним [22]. Дифракційні дані – міжплощинна віддаль, відносна інтенсивність, кути  $2\theta$ , фази та індекси кристалічної ґратки ( $hkl$ ), що відповідають рентгенівським інтерференційним максимумам, – наведено в табл. 1. Аналізуючи отримані дані, слід відмітити, що за допомогою рентгеноструктурного аналізу ідентифікували в металевій зв’язці фазу  $\alpha$ -Co структурного типу Mg, просторової групи  $P6_3/mmc - D_{6h}^4$ .

Параметри елементарної комірки цієї фази ( $a = 0,251\text{--}0,252$  нм,  $c = 0,410\text{--}0,412$  нм) добре корелюють з даними ASTM ( $a = 0,2505$  нм,  $c = 0,4089$  нм). Зерна цієї фази текстуровані за напрямком (111), (200) і (220). Крім того, виявлено присутність гексагональної фази CoSn ( $a = 0,528$  нм,  $c = 0,426$  нм), зерна якої текстуровані за напрямками (111), (002), (102). Отже в процесі спікання досліджуваного зразка КАМ відбувається взаємодія між елементами, в результаті якої утворюються сполуки CoSn та тверді розчини міді в кобальті. Це підтверджується зміною параметрів кристалічної ґратки порівняно з чистими елементами – кобальтом ( $a = 0,25053$  нм,  $c = 0,40892$  нм), міддю ( $a = 0,3615$  нм) [22]. Утворення твердого розчину міді в кобальті в подібному сплаві спостерігали і в [23, 24], що свідчить про достовірність одержаних результатів.

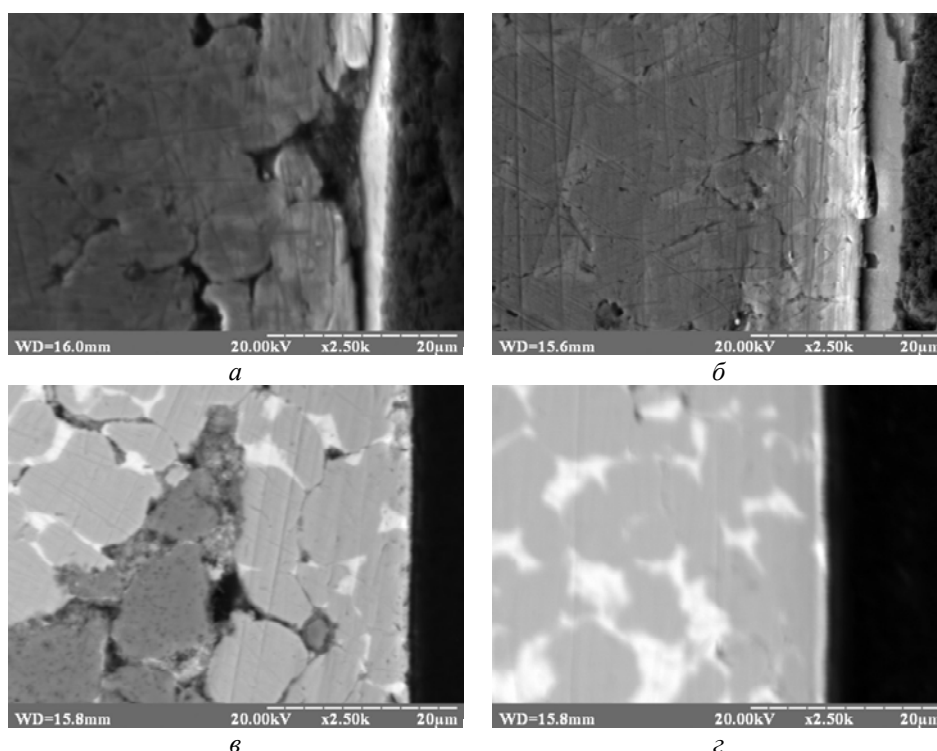


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхонь зразків КАМ алмаз–80Co–12Cu–8Sn, одержаних спіканням в прес-формах за температури 800 °С впродовж 1 год з гарячим допресуванням при:  $p = 100$  МПа,  $t = 3$  хв (а);  $p = 160$  МПа,  $t = 3$  хв (б);  $p = 200$  МПа,  $t = 3$  хв (в);  $p = 200$  МПа,  $t = 5$  хв (г).

Дослідження зразків методом ПЕМ показало, що структура металевої зв'язки залежить від тиску гарячого допресування. Вона відзначається зернистою структурою матеріалу з чисельними включеннями другої фази (CoSn) як по межах зерен, так і рівномірно розподіленими в матриці зерна (рис. 5, а). Електронно-мікроскопічні дослідження ілюструють практично прямі лінії ковзання в частинках CoSn (див. рис. 5, б). Слід відзначити, що в сусідніх зернах лінії ковзання мають різний напрямок. Це свідчить про те, що кожне зерно деформується по-різному, що призводить до порушення зв'язку між ними, в результаті чого з'являються міжзеренні тріщини. Крім того, під час

деформації відбувається розтріскування включень фази CoSn, яке здійснюється у напрямку, перпендикулярному дії навантаження.

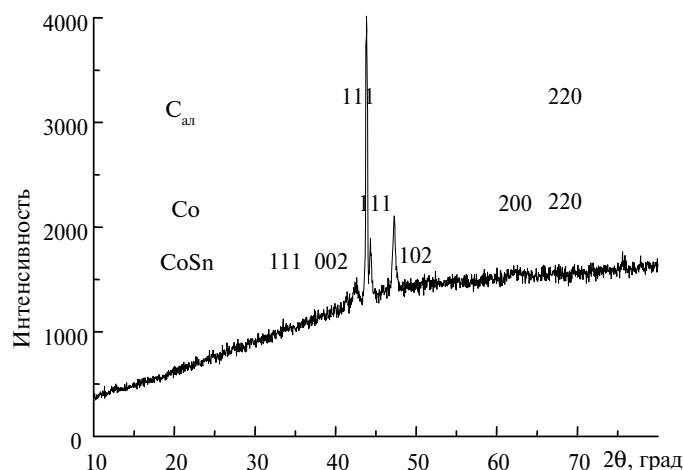


Рис. 4. Дифрактограма з поверхні зразка КАМ алмаз–80Co–12Cu–8Sn, отриманого спіканням в прес-формі за температури 800 °С впродовж 1 год з гарячим допресуванням за тиску 100 МПа впродовж 3 хв.

**Таблиця 1. Характеристика зразка КАМ, одержаного з шихти алмаз–80Co–12Cu–8Sn**

$d_i$ , нм	$2\theta$ , град	$I_i$	Фаза	$hkl$
0,21813	41,39	413,80	CoSn	111
0,21272	42,50	437,54	CoSn	002
0,20645	43,85	654,53	C <sub>алмаз</sub>	111
0,20457	44,28	551,50	Co	111
0,19205	47,33	519,59	CoSn	102
0,17721	51,58	463,01	Co	200
0,26228	75,25	497,29	Co	220

Особливістю мікроструктури металевої зв'язки є присутність фази CoSn (див. рис. 5, *a*, *б*) та чисельних дислокаційних петель, які утворилися в умовах взаємодії елементів при спіканні. Біля великих частинок щільність дислокацій є вищою (див. рис. 5, *б*). Аналізуючи мікроструктуру отриманих зразків, слід відмітити, що металева зв'язка, сформована за тиску 100 МПа (див. рис. 5, *a*, *б*) характеризується присутністю пор на міжфазних границях, що негативно впливає на їхні теплофізичні та механічні властивості. В порах може накопичуватися волога та газоподібні домішки з повітря, внаслідок чого значно зменшується міцність зв'язки. На кільцевих відбитках мікроелектронограми (МЕГ) цього зразка чітко видно присутність фаз кобальту і CoSn (див. рис. 5, *г*), що вказує на двофазну структуру. Зерна фази кобальту текстуровані за напрямком (111), а зерна фази CoSn – за напрямками ( $\bar{1}11$ ) і (200). Присутність дифракційних максимумів на кільцевих відбитках свідчить про наявність в досліджуваному зразку текстури, а також вказує на низький ступінь кристалічності цих фаз. Подальше підвищення тиску гарячого допресування до 200 МПа зумовлює інтенсивне подрібнення елементів структури, що супроводжується заліковуванням пор чи (або) їх зникненням (див.



рис. 5, в). Заліковування мікропор і мікротріщин супроводжується появою навколо них слідів пластичної деформації. Їх утворення пов'язано, очевидно, з емісією пор дислокаційних петель. На кільцевих відбитках МEG на ділянках металевої зв'язки виявлено широкі кільця, що належать фазі кобальту (див. рис. 5, д). Особливістю МEG є присутність на кільцях текстурних максимумів у двох напрямках.

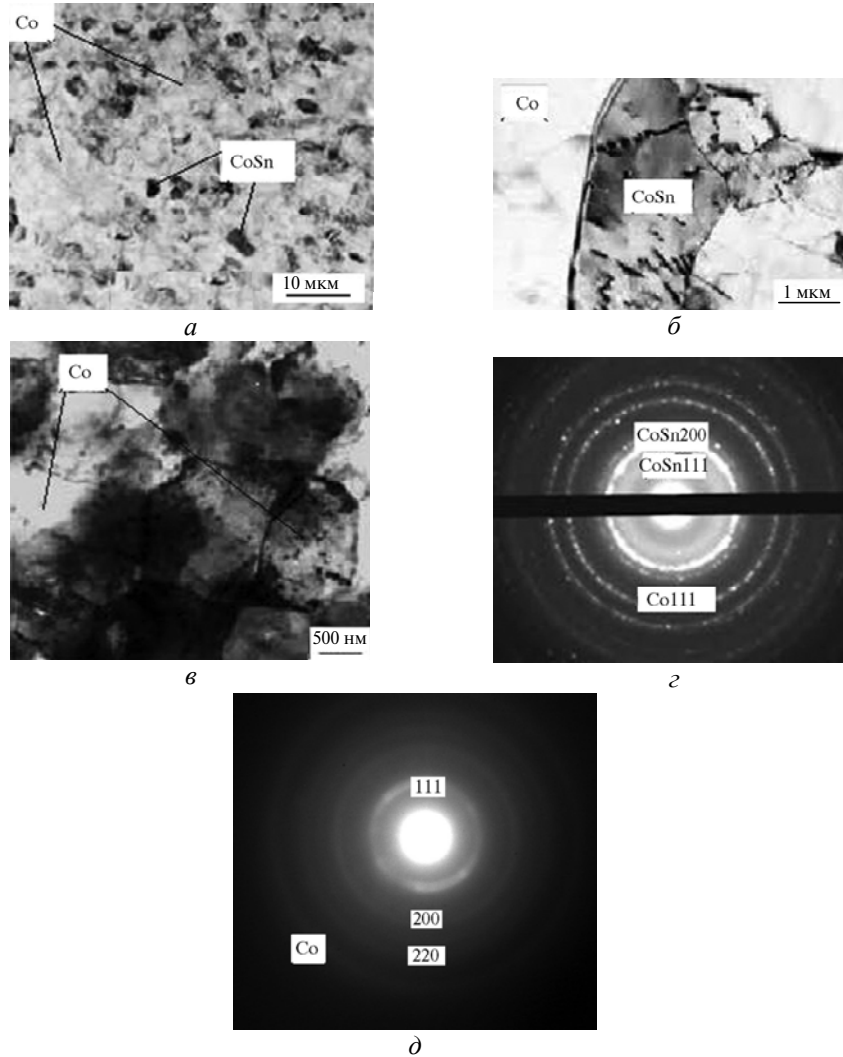


Рис. 5. ПЕМ-зображення ділянок металевої зв'язки (а, б, в) і мікроелектронограми її фрагментів (г, д) для зразків КАМ алмаз–80Co–12Cu–8Sn, одержаних спіканням в прес-формі за температури 800 °С впродовж 1 год з гарячим допресуванням впродовж 3 хв:  $p = 100$  (а, б, г), 200 (в, д) МПа.

### Структура перехідної зони алмаз–металева зв'язка

Результати структурного дослідження перехідної зони алмаз–металева зв'язка зразків КАМ, одержаних з шихти 80Co–12Cu–8Sn спіканням в прес-формі в печі при температурі 800 °С впродовж 1 год з гарячим допресуванням, наведено на рис. 6. Видно, що структура перехідної зона алмаз–металева

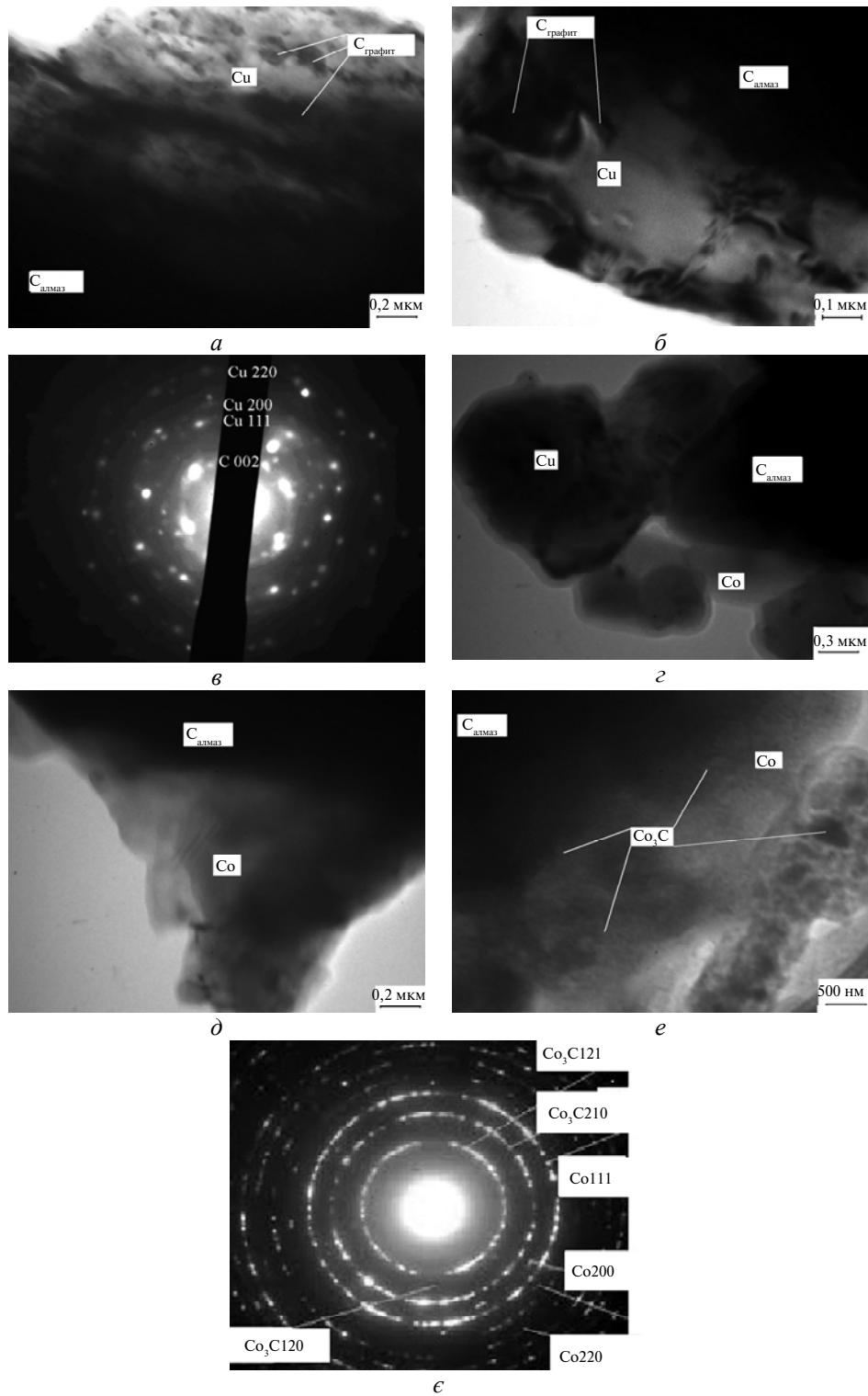


Рис. 6. ПЕМ-зображення ділянок перехідної зони алмаз–металева зв’язка зразків КАМ алмаз–80Co–12Cu–8Sn (*a*, *б*, *з*, *д*, *е*) та мікроелектронограми фрагментів зразків (*в*, *ж*), одержаних спіканням в прес-формі за температури 800 °С впродовж 1 год з гарячим допресуванням при  $p = 100$  МПа,  $t = 2$  хв (*a*, *в*);  $p = 100$  МПа,  $t = 3$  хв (*б*);  $p = 160$  МПа,  $t = 3$  хв (*з*);  $p = 200$  МПа,  $t = 2$  хв (*д*);  $p = 200$  МПа,  $t = 3$  хв (*е*, *ж*).

зв'язка (рис. 7) суттєво відрізняється від структури металевої зв'язки (див. рис. 5). Так, перехідна зона зразків, одержаних за тиску 100 МПа незалежно від тривалості гарячої допресовки, складається з фази міді з графітовими включеннями (див. рис. 6, а, б). Під час спікання композиту евтектична рідина в системі Cu–Sn контактує з алмазом і перешкоджає взаємодії вуглецю, який виділяється внаслідок графітизації поверхні алмазних зерен під час формування композиту на етапі спікання, з твердою фазою Co. Усе це є причиною утворення графітових включень в перехідній зоні, що погіршує механічні та експлуатаційні властивості таких композитів. На мікроелектронограмі на кільцевих відбитках (див. рис. 6, в) виявлені рефлекси (111), (200), (220) для міді і (002) для графіту. Дифракційні дані (міжплощинна відстань, фази та індекси кристалічної ґратки ( $hkl$ )) наведено в табл. 2. Слід зазначити, що розраховані значення  $d_{hkl}$  для фаз добре узгоджуються з даними картотеки ASTM, що свідчить про достовірність одержаних результатів. При збільшенні тиску від 100 до 160 МПа в перехідній зоні КАМ крім фази міді виявили ще й фазу кобальту (див. рис. 6, з).

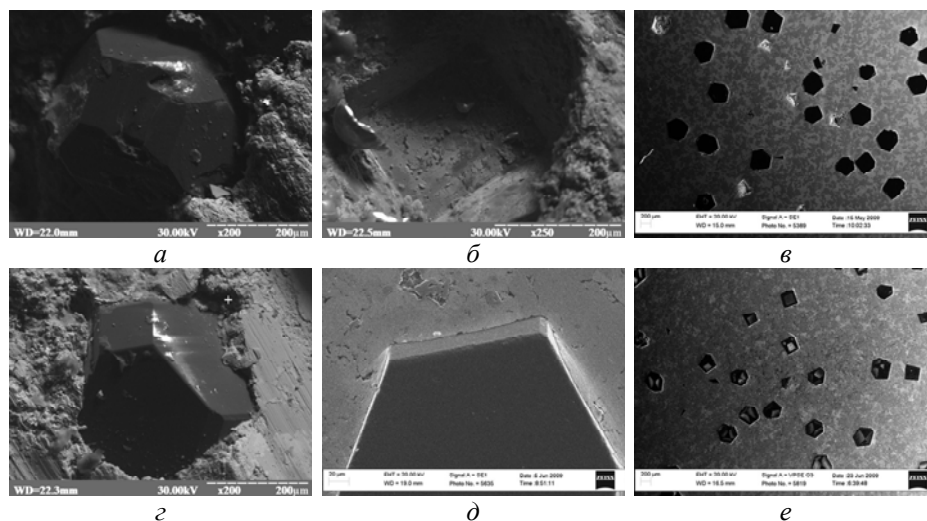


Рис. 7. СЕМ-зображення поверхні металевої зв'язки, яка оточує алмазне зерно, після випробування на зносостійкість зразків, одержаних з гарячим допресуванням при  $p = 100$  МПа,  $t = 2$  хв (а–б) і  $p = 160$  МПа,  $t = 3$  хв (з–е).

**Таблиця 2. Характеристика перехідної зони зразка, одержаного спіканням з гарячим допресуванням при  $p = 100$  МПа,  $t = 2$  хв**

$d_{hkl, \text{розрахунок}}, \text{ нм}$	$d_{hkl, \text{табл.}}, \text{ нм}$	Фаза	$hkl$
0,332	0,338	C <sub>графіт</sub>	002
0,306	0,307	Cu	220
0,222	0,222	C <sub>графіт</sub>	100
0,207	0,208	Cu	111
0,182	0,181	Cu	200

При подальшому підвищенні тиску гарячої допресовки з 160 до 200 МПа спостерігається щільний контакт алмаз–кобальт при повній відсутності пор і мікротріщин (див. рис. 6, д). Основною відмінністю структури перехідної зони зразка, одержаного за тиску 200 МПа впродовж 3 хв (див. рис. 6, е), від структури перехідної зони зразків КАМ, одержаних при більш низькому тис-

ку (див. рис. 6, а, б), є присутність включень  $\text{Co}_3\text{C}$  нанорозмірної товщини та відсутність графітових включень. Фаза  $\text{Co}_3\text{C}$  має ромбічну елементарну комірку групи  $D_{2h}^{16} - Pbnm$  структурного типу  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Параметри елементарної комірки цієї фази ( $a = 0,452$  нм,  $b = 0,508$  нм,  $c = 0,675$  нм) добре узгоджуються з даними ASTM ( $a = 0,453$  нм,  $b = 0,509$  нм,  $c = 0,674$  нм). Особливістю цих прошарків є те, що вони рівномірно розміщені по фрагменту перехідної зони ближче до поверхні алмазного зерна, що може впливати на міцність контакту алмаз–металева зв'язка та властивості КАМ.

На кільцевих відбитках мікроелектронограми досліджуваного зразка чітко видно фазу  $\text{Co}$ , яка текстурована за напрямками (111), (200), (220), і  $\text{Co}_3\text{C}$ , зерна якого текстуровані за напрямками (120), (121), (210). У цьому випадку в перехідній зоні відсутні пори, щільний контакт алмазних зерен з металевою зв'язкою (див. рис. 6, е), що суттєво покращує алмазоутримання. Дифракційні дані (міжплощинна відстань, кути  $2\theta$ , фази та індекси кристалічної ґратки  $hkl$ ), що відповідають рентгенівським інтерференційним максимумам, наведено в табл. 3. Розраховані значення  $d_{hkl}$  для фаз співпадають з даними картотеки ASTM, що свідчить про достовірність одержаних результатів.

**Таблиця 3. Характеристика перехідної зони зразка, одержаного спіканням з гарячим допресуванням при  $p = 200$  МПа,  $t = 3$  хв**

$d_{hkl, \text{розрахунок}}$ , нм	$d_{hkl, \text{табл.}}$ , нм	Фаза	$hkl$
0,2170	0,2176	$\text{Co}_3\text{C}$	120
0,2068	0,2070	$\text{Co}_3\text{C}$	121
0,2057	0,2059	$\text{Co}_3\text{C}$	210
0,2047	0,2046	$\text{Co}$	111
0,1780	0,1770	$\text{Co}$	200
0,1260	0,1250	$\text{Co}$	220

Як бачимо, структура перехідної зони алмаз–металева зв'язка складається з фази кобальту та прошарків  $\text{Co}_3\text{C}$  нанорозмірної товщини, контакт алмаз–металева зв'язка щільний, границі між зернами тонкі, чітко сформовані, без видимих пор та тріщин (див. рис. 6, е), що позитивно впливає на алмазоутримання. Результати аналізу цього зображення свідчать, що між частинками кобальту і його карбіду є суцільні фізичні контакти. Це закономірно, тому що за дії тиску при контакті поверхонь вони легко зближуються на відстані, що дорівнюють міжатомній. Утворення наноструктури в перехідній зоні для даного зразка обумовлено тим, що вуглець, який виділяється внаслідок графітизації поверхні алмазних зерен на етапі спікання, взаємодіє із кобальтом, утворюючи карбіди. Саме ці процеси приводять до повного знеуглецювання перехідної зони та покращення механічних властивостей КАМ. Отримані результати свідчать про те, що зміна технологічних параметрів гарячого допресування суттєво впливає на фазоутворення та структуру зразків КАМ.

### Трибологічні властивості зразків КАМ

Механічні властивості одержаних зразків КАМ суттєво залежать від тиску гарячого допресування (табл. 4). Так, мікротвердість у фазах міді і кобальту для зразка 1, одержаного за тиску гарячого допресування 100 МПа впродовж 3 хв, відповідно становить 0,350 і 1,110 ГПа. При підвищенні тиску гарячого допресування композиту алмаз–80Co–12Cu–8Sn від 100 до 200 МПа і тривалості процесу від 3 до 5 хв мікротвердість ділянок зв'язки для фаз  $\gamma$ -Cu зростає з 0,350 до 0,419 ГПа і для  $\text{Co}$  з 1,110 до 1,290 ГПа. При цьому спостеріга-

лося підвищення границі міцності під час стиску від 770 до 816 МПа і згинання – з 745 до 790 МПа.

**Таблиця 4. Механічні властивості отриманих зразків КАМ**

Зразок	Тиск, МПа	Час гарячого допресування, хв	Мікротвердість $H_{\mu}$ , ГПа		Границя міцності під час стиску $R_{ст}$ , МПа	Границя міцності під час згинання $R_{зм}$ , МПа
			Cu	Co		
1	100	3	0,350	1,110	770	745
2	160	3	0,386	1,150	780	765
3	200	3	0,395	1,220	810	775
4	200	5	0,419	1,290	816	790

Дослідження показали, що трибологічні характеристики КАМ (коефіцієнт тертя, масовий знос  $\Delta m$ , інтенсивність зношування  $I$ ), так само як і їх механічні властивості, залежать від тиску гарячого допресування (табл. 5). Так, в результаті підвищення тиску гарячого допресування композиту від 100 до 200 МПа коефіцієнт тертя в парі зразок 3–контртіло за умов сухого тертя на етапі припрацювання (тривалість – 0,5 год, що відповідає шляху тертя 1,7 км) є меншим, ніж для пари тертя зразок 1–контртіло.

**Таблиця 5. Результати випробувань на тертя та зношування зразків КАМ**

Зразок	Тиск, МПа	Коефіцієнт тертя, $\eta$		Масовий знос $\Delta m$ , г		Інтенсивність зношування $I$ , г/км	
		припрацювання	усталеного зношування	припрацювання	усталеного зношування	припрацювання	усталеного зношування
1	100	0,36	0,30	0,173	0,362	0,1018	0,02662
2	160	0,28	0,23	0,155	0,351	0,0912	0,02581
3	200	0,22	0,19	0,101	0,240	0,0594	0,01765

Втрата маси  $\Delta m$  і інтенсивність зношування  $I$  зразка 3 також нижчі, порівняно зі зразками 1 і 2, які отримані при меншому тиску гарячої допресовки. Таким чином, підвищення тиску гарячого допресування композиту алмаз–80Co–12Cu–8Sn від 100 до 200 МПа в 1,7 рази підвищує зносостійкість КАМ під час їх випробувань на етапі припрацювання впродовж 30 хв.

Схожа тенденція залежності трибологічних властивостей від параметрів гарячої допресовки композиту зберігається для КАМ під час їх випробування на етапі усталеного зношування. Виявлено, що при збільшенні тиску гарячого допресування від 100 до 200 МПа коефіцієнт тертя  $\eta$ , втрата маси  $\Delta m$  і інтенсивність зношування  $I$  зменшуються (табл. 5).

Цей ефект зумовлений взаємодією елементів, яка, залежно від параметрів гарячої допресовки композиту, по-різному впливає на структуру та фізико-механічні властивості КАМ. Так, структура перехідної зони алмаз–металева зв'язка для зразків 1 і 2, одержаних за недостатнього (100 МПа) тиску, незалежно від тривалості гарячої допресовки складається з фази міді із графітовими включеннями (див. рис. 6, а, б), що спричиняє передчасне її руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування (див. рис. 7, а) та випадіння зерен алмазів зі зв'язки (див. рис. 7, б, в), це, в свою чергу, погіршує механічні та трибологічні властивості таких КАМ (див. табл. 4 і 5).

Основна відмінність структури перехідної зони алмаз–металева зв'язка зразків КАМ, одержаних за тиску щонайменше 200 МПа, від структури КАМ, виготовлених за нижчого тиску, полягає у в тому, що в перших містяться прошарки  $\text{Co}_3\text{C}$  нанорозмірної товщини та відсутні графітові включення (див. рис. 6, *e*, *ε*). Це зумовлено тим, що вуглець, який вивільняється при графітизації поверхневих шарів алмазних зерен при спіканні композиту, взаємодіє з Со при гарячому допресуванні, утворюючи при цьому карбід кобальту. У результаті значно поліпшується алмазоутримання (див. рис. 7, *z-d*) та механічні властивості композиту і, як наслідок, підвищується зносостійкість таких КАМ. В перехідній зоні зразків 1 і 2 такі прошарки відсутні (див. рис. 6, *a*, *b*). Крім того, на зносостійкість КАМ має вплив напружено-деформований стан під час їх формування.

Аналіз розрахунків напружено-деформованого стану металевої зв'язки з алмазним зерном показав, що при наявності в перехідній зоні наноструктури спостерігається зменшення радіальної і дотичної складових напружень, а також кутових переміщень алмазних зерен в металевій зв'язці КАМ, що підвищує алмазоутримання та зносостійкість [25, 26].

Додатковим фактором, який впливає на зносостійкість КАМ, є мікроструктура металевої зв'язки. Зауважимо, що металева зв'язка зразків КАМ, сформованих за тиску 100 МПа (див. рис. 5, *a*) характеризується присутністю пор на міжфазних границях, що негативно впливає на їхні теплофізичні та механічні властивості. В порах може накопичуватися волога та газоподібні домішки з атмосфери, внаслідок чого значно зменшуються механічні властивості зв'язки (див. табл. 4). Подальше підвищення тиску гарячого допресування до 200 МПа зумовлює інтенсивне подрібнення елементів структури, що супроводжується заліковуванням пор чи (або) їх зникненням (див. рис. 5, *в*). У цьому разі механічні та трибологічні характеристики зразків 3 і 4 КАМ значно поліпшуються (див. табл. 4 і 5).

Результати експерименту, які наведено на рис. 8, також свідчать про певні відмінності в характері зношування отриманих зразків КАМ. Як видно (див. рис. 8, *a*, *b*), робоча поверхня зразка 3 після його випробування на етапі припрацювання є рельєфною, спостерігаються глибокі і широкі безперервні лінії в напрямку тертя, а також кратери великої площі, які утворилися внаслідок вививання ділянок металевої зв'язки в процесі абразивного зношування.

На поверхні цього зразка після випробування на етапі усталеного зношування спостерігаються лише тонкі лінії, які утворилися від продуктів зношування, та невеликі локальні кратери в окремих зонах (рис. 8, *в*, *г*), що обумовлено процесами контактної взаємодії. Це пояснюється взаємодією алмазних зерен з контртілом, внаслідок чого металева зв'язка стає захищеною від абразивного зношування на цьому етапі випробування зразка КАМ.

Визначені розбіжності значень трибологічних характеристик для зразків КАМ під час їх випробування на різних етапах зношування у порівнянні з іншими матеріалами пов'язані із їх специфікою, а саме алмазні зерна значно менше зношуються, ніж металева зв'язка. У зв'язку з цим на етапі припрацювання алмазні зерна більшою мірою розміщені всередині металевої зв'язки, що є причиною дещо більших значень коефіцієнта тертя і, як наслідок, інтенсивного зношування робочої поверхні композиту.

На етапі усталеного зношування алмазні зерна більше виступають над поверхнею металевої зв'язки, ніж на етапі припрацювання, що і є причиною зменшення коефіцієнта тертя  $\eta$  та інтенсивності зношування КАМ.

Таким чином, одержані результати свідчать про те, що застосована технологія забезпечує поліпшення структури, механічних та трибологічних властивостей композитів алмаз–Co–Cu–Sn шляхом формування наноструктури з  $\text{Co}_3\text{C}$  в перехідній зоні, а також металевої зв'язки з підвищеними параметрами міцності. Встановлені закономірності актуальні і вагомі як для теорії, оскільки поглиблюють відомі підходи до прогнозування фізичного стану алмазовмісних композитів при їх формуванні, так і для технології, оскільки сприяють впливу на взаємодію елементів у потрібному напрямку та одержанню КАМ з новими корисними властивостями.

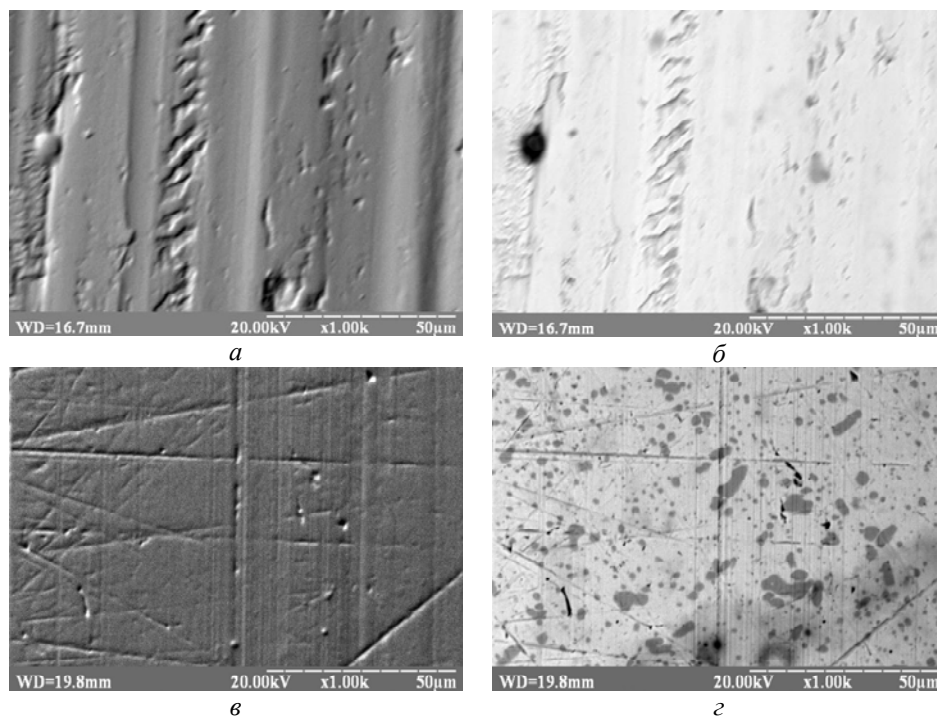


Рис. 8. СЕМ-зображення поверхні зразка з КАМ після випробувань в умовах сухого тертя на етапах припрацювання (*a, б*) і усталеного зношування (*в, з*).

## ВИСНОВКИ

Дослідження структури та властивостей композиційних матеріалів складу алмаз–(80Co–12Cu–8Sn), отриманих спіканням в прес-формі за температури 800 °С впродовж 1 год з подальшим гарячим допресуванням за різного тиску, показало:

Збільшення тиску гарячого допресування від 100 до 200 МПа композиту алмаз–(80Co–12Cu–8Sn) після спікання в прес-формі за температури 800 °С впродовж 1 год дозволяє сформувати в перехідній зоні алмаз–металева зв'язка взамін часточок графіту, який виділяється при графітизації поверхневих шарів алмазних зерен, нанокарбіди  $\text{Co}_3\text{C}$ , що забезпечує підвищення в 1,5 рази зносостійкості КАМ. Це добре узгоджується зі зміною фазового складу, морфологією фазових складових та структурою композиту.

Значення мікротвердості, границі міцності під час згинання і стиску для зразків КАМ, отриманих при тиску 200 МПа, є більшими, ніж для КАМ, отриманих при меншому тиску. При цьому коефіцієнт тертя КАМ в парі з контртілом з електрокорунду за умов сухого тертя і кімнатної температури, а також інтенсивність зношування зменшуються.

Збільшення тиску гарячого допресування від 100 до 200 МПа і тривалості процесу від 3 до 5 хв зумовлює підвищення границі міцності КАМ під час стиску з 770 до 816 МПа і згинання – з 745 до 790 МПа. При цьому в металевій зв'язці композиту відбувається подрібнення елементів структури, яке супроводжується зникненням пор на міжфазних границях.

Механізм підвищення зносостійкості КАМ полягає в тому, що вуглець, який отримується при графітизації поверхневих шарів алмазних зерен при спіканні композиту, взаємодіє з Со, утворюючи карбід кобальту в перехідній зоні, і сприяє формуванню стійкої до передчасного руйнування структури металевої зв'язки.

Автори вдячні члену-кореспонденту НАН України, доктору технічних наук, професору В. П. Бондаренку за творче обговорення результатів, проведення окремих експериментів і корисні зауваження, які значно покращили статтю.

*Изучены трибологические свойства композиционных материалов системы алмаз–(Co–Cu–Sn), полученных спеканием в пресс-формы при температуре 800 °C в течение 1 ч с последующим горячим допрессованием. Показано, что изменение режимов горячего допрессования позволяет получать в переходной зоне алмаз–металлическая связка взамен частиц структурно свободного графита, образующихся при графитизации поверхности алмазных зерен, нанокарбид  $Co_3C$ , присутствие которого обеспечивает существенное повышение износостойкости композитов.*

**Ключевые слова:** алмаз, кобальт, медь, олово, взаимодействие, прослойка, переходная зона, фаза, композит, обезуглероживание, давление, температура, структура, свойства, износостойкость.

*Studied the tribological properties of the composite material diamond – (Co–Cu–Sn), sintered in a mold at 800 °C for 1 hour, followed by hot repressing. It is shown that the change in the mode of hot repressing produces in the transition zone of diamond–metal bond instead of structurally free graphite particles formed in the surface graphitization of diamond grains, nanocarbide  $Co_3C$ , whose presence provides a significant increase in wear resistance of the composites.*

**Keywords:** diamond, cobalt, copper, tin, interaction, layer, transition zone, phase, composite, decarbonization, pressure, temperature, structure, properties, wear resistance.

1. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
2. Новиков Н. В., Бондаренко Н. А., Кулик О. Г. и др. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств // Физическая мезомеханика. – 2004. – 7, № 3. – С. 79–87.
3. Мечник В. А. Композиційні алмазовмісні матеріали алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn з прогнозовано стабільними характеристиками // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – № 5. – С. 34–42.
4. Мечник В. А. Одержання композиційних матеріалів алмаз–Fe–Cu–Ni–Sn підвищеної зносостійкості // Порошк. металургія. – 2013. – № 9/10. – С. 115–127.
5. А. с. 311734 СССР, МКІ<sup>3</sup> В24d3/06. Металлическая связка для алмазного инструмента / В. Н. Галицкий, В. А. Муровский и др. – Заявл. 18.11.79; Опубл. 19.08.71.
6. А. с. 309802 СССР, МКІ<sup>3</sup> В24d3/06. Металлическая связка / С. Н. Ковалев, А. А. Артюхов, Э. Д. Кизиков и др. – Заявл. 10.03.65; Опубл. 26.07.71.
7. А. с. 1088919 СССР, МКІ<sup>3</sup> В24d3/06. Металлическая связка для алмазного инструмента / А. П. Панкевич, Е. К. Субботин, А. Ф. Чертович и др. – Заявл. 30.12.82; Опубл. 30.04.84.
8. А. с. 878551 СССР, МПК<sup>3</sup> В24d3/06. Металлическая связка для алмазного инструмента / Н. С. Кошевой, Г. А. Мартачан, В. А. Манжар и др. – Заявл. 10.03.80; Опубл. 07.11.81.



9. Пат. 2286241 С1 РФ, МПК В24Д3/06. Связка для изготовления алмазного инструмента / Е. А. Левашов, В. А. Андреев, В. В. Курбаткина. – Заявл. 14.11.05; Опубл. 27.10.06.
10. Пат. 2009107291 АІ US, В22F1/00. Binder for the Fabrication of diamond tool / Е. А. Levashov, V. F. Andreev, V. V. Kurbatkina. – Publ. 30.04. 2009.
11. Симкин Э. С. Исследование взаимодействия алмаза с кобальтом под давлением // Сверхтв. материалы. – 1979. – № 2. – С. 11–14.
12. Spirano S., Chen Q., Settineri L. Low content and free cobalt matrixes for diamond tools // Wear. – 2005. – 259, N 7–12. – P. 1190–1996.
13. Nitkiewicz Z., Swierzy M. Tin influence on diamond-metal hot pressed tools for stone cutting // J. Mater. Proc. Tech. – 2006. – 175, N 1–3. – P. 306–315.
14. Бондаренко М. О., Мечник В. А., Супрун М. В. Вплив  $\text{CrB}_2$  на кінетику усадки у процесі гарячого пресування композитів алмаз–Co–Cu–Sn для бурових інструментів // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2009. – № 4 (33). – С. 32–37.
15. Бондаренко М. О., Мечник В. А., Супрун М. В., Коростишевський Д. Л. Особливості твердофазного та рідкофазного спікання алмазовмісних матеріалів для породоруйнівних інструментів // Наук. вісн. нац. гірничого ун-ту. – 2009. – № 11. – С. 6–12.
16. Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А., Мечник В. А., Давиденко С. А. О взаимодействии силицидов переходных металлов с композицией алмаз–Co–Cu–Sn // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 48–51.
17. 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. – 29. – P. 301–303.
18. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the Internatoinal Centre for diffraction data. USA. 1988. – 432 p.
19. Чичинадзе А. В., Браун Э. Д., Буше Н. А. и др. Основы трибологии (трение, износ, смазка). – М.: Машиностроение, 2001. – 526 с.
20. Klar E., Shafer W. M. On the nature of green strength. II. Correlations between pore structure of powder particles and their electrical conductivity and strength in the compacted state // J. Powder Met. – 1969. – 5, N 4. – P. 5–16.
21. Seelig R. P. Fundamentals of pressing of metal powder // The Physics of Powder Metallurgy / Ed. W. E. Kingston. – McGraw-Hill, Book Comp. Inc., 1951. – P. 344–371.
22. Свойства элементов: Справ.: В 2-х ч. Ч. 1. Физические свойства / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
23. Hashimoto U. The equilibrium diagram of tile Co–Cu system // Nippon Kinzoku Gakkaishi (J. Japan Institute Metals). – 1937. – 1, N 1. – P. 19–26.
24. Костютич О. И., Федосюк В. М., Тоцицкий Т. А. Структура наноразмерных систем кобальт–медь и механизм ее формирования // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2000. – № 3. – С. 34–41.
25. Жуковский А. Н., Майстренко А. Л., Мечник В. А., Бондаренко Н. А. Напряженно-деформированное состояние связки в окрестности алмазного зерна, находящегося под действием нормальной и касательной составляющих нагрузки. Ч. 1. Модель // Трение и износ. – 2002. – 23, № 3. – С. 146–153.
26. Жуковский А. Н., Майстренко А. Л., Мечник В. А., Бондаренко Н. А. Напряженно-деформированное состояние связки в окрестности алмазного зерна, находящегося под действием нормальной и касательной составляющих нагрузки. Ч. 2. Анализ // Там же. – 2002. – 23, № 4. – С. 393–396.

Ін-т надтвердих матеріалів  
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 20.12.14

Ін-т проблем міцності  
ім. Г. С. Писаренка НАН України

Львівська філія Дніпропетровського національного  
ун-ту залізничного транспорту ім. академіка В. Лазаряна