Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Логинов Павел Александрович

Создание комплексно-модифицированных многокомпонентных металлических связок для алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками

Специальность 2.6.5
Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант: д-р техн. наук, профессор Левашов Евгений Александрович

Москва – 2024

Содержание

Введение 5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТАВОВ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА И ОБЛАСТЕЙ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ 19
1.1. Современные тенденции в разработке металлических связок для алмазного инструмента различного назначения 19
1.2. Основные компоненты и составы, используемые в качестве связок в алмазном абразивном инструменте 21
1.2.1. Связки на основе железа 21
1.2.2. Связки на основе меди 23
1.2.3. Связки на основе никеля 24
1.2.4. Многокомпонентные металлические связки 25
1.3. Методы изготовления алмазного абразивного инструмента и металлоалмазных композитов 26
1.3.1. Спекание 26
1.3.2. Горячее прессование 27
1.3.3. Жидкофазные методы 28
1.3.4. Аддитивные технологии 29
1.3.5. Гальваническое нанесение покрытий 31
1.4. Основные методы повышения эксплуатационных характеристик алмазного абразивного инструмента 32
1.4.1. Равномерность распределения элементов в связке (соосаждение гидроксидов металлов с восстановлением; МЛ; распыление многокомпонентных расплавов) 33
1.4.2. Плакирование алмазов 35
1.4.3. Введение адгезионно-активных элементов 37
1.4.4. Упорядоченное расположение алмазов 39
1.5. Области применения и режимы обработки различных материалов алмазным инструментом 40
1.5.1. Особенности резки различных материалов 42
1.5.2. Сухое или мокрое резание 48
1.6. Выводы по литературному обзору. Постановка целей и задач исследования 48
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА 51
2.1. Исходные материалы 51
2.2. Методы получения многокомпонентных порошковых смесей 53

2.3. Методы изготовления алмазного инструмента и металлоалмазных композитов..... 53
2.4. Методы определения физико-механических и трибологических свойств связок 55
2.5. Методы исследования структурных особенностей связок и металлоалмазных композитов57
2.6. Методы проведения сравнительных испытаний алмазного абразивного инструмента..... 59
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ С АЛМАЗНЫМ МОНОКРИСТАЛЛОМ..... 61
3.1. Определение прочности сцепления многокомпонентной металлической связки с алмазным монокристаллом in situ ПЭМ методом..... 61
3.2. Определение прочности сцепления многокомпонентной металлической связки Fe-Co-Ni с алмазным монокристаллом in situ ПЭМ методом..... 68
3.3. Определение прочности сцепления металлической связки с алмазным монокристаллом, плакированным защитным покрытием in situ ПЭМ методом 72
3.4. Определение прочности сцепления металлической связки с адгезионно-активными компонентами с алмазным монокристаллом in situ ПЭМ методом 79
3.5. Выводы по главе 3..... 88
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ РЕЗКИ СТАЛИ И ЧУГУНА 90
4.1. Модифицирование состава серийно производимых связок Next100..... 90
4.1.1. Легирование матрицы никелем..... 90
4.1.2. Упрочнение наночастицами..... 94
4.2. Получение методом механического легирования и наномодифицирования связок на основе железа 100
4.3. Оптимизация соотношения алмаза и кубического нитрида бора в рабочем слое инструмента 109
4.4. Испытания канатных пил и отрезных сегментных дисков с наномодифицированными связками и оптимизированным соотношением алмаза и кубического нитрида бора..... 120
4.5. Выводы по Главе 4..... 126
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫХ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ РЕЗКИ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ 128
5.1. Получение связок в системе Fe-Ni-Mo 128
5.1.1. Оптимизация концентрации Mo и режимов обработки порошковых смесей..... 128
5.1.2. Наномодифицирование связок Fe-Ni-Mo 133

5.1.3. Комплексное наномодифицирование связок Fe-Ni-Mo 139
5.2. Получение связок в системе Fe-Co-Ni 148
5.2.1. Оптимизация состава по Ni и режимов обработки порошковых смесей 148
5.2.2. Наномодифицирование связок Fe-Co-Ni 161
5.3. Получение адгезионно-активных связок в системе Fe-Co-Ni-Ti и Fe-Co-Ni-Cr 167
5.3.1. Связки Fe-Co-Ni-Ti 167
5.3.2. Связки Fe-Co-Ni-Cr 179
5.4. Испытания кольцевых сверл с комплексно модифицированными адгезионно-активными связками по резке железобетона с использованием охлаждающей жидкости 193
5.4.1. Испытания кольцевых сверл со связками на основе Fe-Ni-Mo 193
5.5. Испытания АОСК со связками на основе Fe-Co-Ni 199
5.6. Выводы по главе 5 204
ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ СУХОЙ РЕЗКИ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА 206
6.1. Получение связок Fe-Ni-Cu, модифицированных графитовыми гранулами 206
6.2. Получение связок Fe-Ni-Cu, модифицированных полыми корундовыми микросферами 217
6.3. Получение высокоэнтропийных связок в системе Co-Cr-Cu-Fe-Ni 228
6.4. Испытания кольцевых сверл по сухой резке железобетона 258
6.5. Выводы по Главе 6 265
Заключение 267
Список использованных источников 270
Приложение А. Технологическая инструкция ТИ 01-02066500-2024 293
Приложение Б. Технологическая инструкция ТИ 02-02066500-2024 295
Приложение В. Акт производственных испытаний 297
Приложение Г. Акт производственных испытаний АОСК 299
Приложение Д. Акт производственных испытаний кольцевых алмазных сверл с высокоэнтропийными связками 301
Приложение Е. Акт о практическом использовании результатов 303
Приложение Ж. Акт внедрения АО «Таганрогский металлургический завод» 305

Введение

Актуальность темы исследования

Актуальность создания нового высокопроизводительного алмазного инструмента обусловлена высокой потребностью России в строительстве, реконструкции и демонтаже гражданских и промышленных сооружений, реновации дорожных полотен и взлетно-посадочных полос, разработке новых месторождений полезных ископаемых. Сложность при разработке инструмента для данных работ связана с необходимостью обработки широкой номенклатуры материалов, отличающихся по химическому составу, структуре и абразивной способности: бетон, железобетон, сталь, чугун, природный камень и др. Дополнительные ограничения по особым условиям работы, такие как низкие температуры, невозможность использования охлаждающих жидкостей, также предъявляют строгие требования к алмазному инструменту и одной из важных его составляющих – связке. Связка выполняет несколько функций в алмазном инструменте: удерживает алмаз в рабочем слое, обеспечивает постепенный износ инструмента и отводит тепло из зоны резания.

Рост числа научных работ, направленных на разработку новых составов металлических связок для алмазного инструмента, обеспечивающих его высокие эксплуатационные характеристики, произошел в 1990-е годы и был вызван резким ростом цен на кобальт – основной компонент металлических связок, обладающий высоким уровнем механических свойств и износостойкости, хорошим смачиванием алмаза и технологичностью. Большой вклад в исследование новых составов связок внесли научные коллективы под руководством В.Н. Анциферова, С.А. Оглезневой, П.А. Витязя, А.В. Ножкиной, Е.А. Левашова, Е.Г. Соколова, В.И. Лавриненко, В.П. Уманского, П.П. Шарина, W. Tillmann, J. Konstanty, M. Filgueira и др. Ими были разработаны составы и способы получения порошковых связок на основе железа, никеля и меди, а также установлены закономерности их поведения в инструменте при обработке различных материалов.

В настоящее время усовершенствование связок для алмазного инструмента осуществляется по нескольким направлениям. К ним относятся адаптация твердости и износостойкости связки к особенностям обрабатываемого материала, достижение высокой прочности, как характеристики наиболее близко коррелирующей с прочностью алмазоудержания, повышение адгезии к алмазу, разработка новых инженерных решений в конструкции сегментов инструмента. Реализация данных подходов возможна, благодаря достижениям современной порошковой металлургии: созданию различных типов структуры от крупнозернистых до иерархических и нанокристаллических; использованию наномодификаторов для упрочнения и надежного закрепления алмаза; легирование

карбидообразующими элементами или использование порошковых лигатур на их основе; введение функциональных частиц, не растворимых в матрице и обеспечивающих требуемый уровень износостойкости.

При разработке и получении многокомпонентных металлических связок методами порошковой металлургии возникают сложности, связанные с неоднородностью распределения элементов, особенно при их ограниченной взаимной растворимости и при использовании порошков разного фракционного состава. Данная проблема может быть решена при использовании метода механического легирования (МЛ) или высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) порошков в смесителях различного типа. К достоинствам данного метода относится высокая производительность, простота регулировки процесса при изменении состава шихты или требований к продукту, экономическая эффективность. Совершенствование составов МЛ связок позволит решить ряд актуальных проблем, связанных с заменой дорогостоящего импортного сырья из-за ухода с российского рынка зарубежных компаний и использования доступных порошковых материалов отечественного производства.

Новый импульс в создании алмазного режущего инструмента с высокими эксплуатационными характеристиками дают исследования, проведенные методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Данное направление подразумевает целый комплекс подходов, которые позволяют ответить на большое количество проблемных вопросов в области механического и термического поведения алмазосодержащих композитов. В частности, in situ ПЭМ исследования позволят получить количественные данные об прочности сцепления связки с алмазным монокристаллом, выявить вклад в данную характеристику от различных компонентов связки, установить температурные интервалы структурных и фазовых превращений при нагреве как в связке, так и на границе раздела «металл-алмаз».

Данная диссертационная работа обобщает результаты исследований по созданию многокомпонентных металлических связок для алмазного инструмента, выполненные автором за период с 2011 по 2024 год.

Актуальность диссертационного исследования подтверждается выполнением ее в рамках следующих проектов:

1. Проект РНФ 22-79-10144 «Разработка высокоэнтропийных связок для нового поколения алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками за счет комплексного модифицирования и реализации механизмов дисперсного и дисперсионного упрочнения» по мероприятию «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными (2022-2025 гг.).

2. Проект РНФ 17-79-20384 «Новое поколение алмазосодержащих материалов с контролируемой гибридной и градиентной структурой» по мероприятию «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными (2017-2022 гг.)

3. Проект РФФИ № 16-08-01180 «Разработка научных основ получения наномодифицированных механически легированных связок из порошков отечественного производства для нового поколения алмазного шлифовального инструмента» (2016-2018 гг.)

4. Проект РФФИ № 15-38-70019 «Усовершенствование технологии получения высокопроизводительного алмазного режущего инструмента из наномодифицированных механически легированных порошков отечественного производства и инновационного состава» (2015-2016 гг.).

5. Проект РФФИ № 14-08-00842 «Разработка механически легированных металломатричных композитов с эффектом двойного дисперсного упрочнения за счет выделения избыточных фаз при расслоении пересыщенных твердых растворов и введения функциональных наночастиц» (2014-2015 гг.).

6. Государственный контракт № 16.513.11.3106 от 10 октября 2011 г. «Разработка кристаллических наноматериалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для энергоэффективных автоматизированных процессов порошковой металлургии нового поколения инструмента из сверхтвердых материалов» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (2011-2012 гг.).

7. Государственный контракт № 14.513.11.0045 от 20 марта 2013 г. «Разработка нового поколения однокристального и металлорежущего инструмента из сверхтвердых материалов с наномодифицированной металлической связкой» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» (2013 г.).

Цель и задачи исследований

Целью работы является создание нового поколения многокомпонентных металлических связок, обеспечивающих высокий уровень служебных характеристик алмазного инструмента, предназначенного для резки труднообрабатываемых материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) исследовать закономерности фазовых и структурных превращений при механическом легировании многокомпонентных порошковых смесей и их консолидации методом горячего прессования;

2) исследовать варианты усовершенствования состава сложнолегированных металлических связок, включая введение адгезионно-активных по отношению к алмазу компонентов и упрочняющих наночастиц, а также их влияние на механические, трибологические свойства сплавов и эксплуатационные характеристики инструмента;

3) разработать методы контроля износостойкости металлических связок для их адаптации к работе в отсутствии охлаждающей жидкости и для обработки материалов с низкой абразивной способностью при сохранении высоких механических свойств и адгезии к алмазу;

4) изучить особенности фазообразования и структурных превращений на границе раздела «металл-алмаз» в алмазосодержащих композитах со связками различных составов, и установить взаимосвязь между структурой границы раздела, прочностью сцепления связки с алмазным монокристаллом, способностью связки к алмазоудержанию и эксплуатационными характеристиками инструмента;

5) разработать метод количественного определения прочности сцепления металлических связок с алмазным монокристаллом путем in situ испытаний на растяжение ламелей со структурой «металл-алмаз» в колонне просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ);

6) исследовать влияние различных подходов к модифицированию границы раздела «металл-алмаз», таких как введение добавок карбидообразующих элементов, плакирование алмаза металлическими покрытиями, на прочность сцепления связки с алмазным монокристаллом;

7) разработать технологии получения алмазного инструмента (отрезных сегментных кругов и алмазных сверл) с новыми типами многокомпонентных металломатричных композиций при использовании недефицитных и относительно недорогих компонентов, производимых на территории Российской Федерации, провести испытания при обработке различных материалов, внедрить лучшие технические решения для обеспечения импортозамещения.

Научная новизна работы

1. Методом in situ испытаний на растяжение ламелей со структурой «металл-алмаз» в колонне просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) установлено влияние состава связки на прочность сцепления с алмазным монокристаллом. Связки на основе железа характеризуются прочностью сцепления с алмазом в интервале значений σ=50-110 МПа, повышение σ до 200 МПа достигается плакированием алмаза карбидом вольфрама, а до σ = 460 МПа – легированием высокоэнтропийной связки карбидообразующими элементами (хромом и титаном).

2. Найдено оптимальное соотношение алмаза и кубического нитрида бора (cBN), равное 3:1, в рабочем слое инструмента, предназначенного для обработки чугуна, при котором достигается прирост скорости резания на 15 %. При данном соотношении повышается сохранность зерен сверхтвердого материала в рабочем слое при более интенсивном износе обрабатываемого материала, благодаря удерживанию cBN в связке и образованию большого количества острых граней при разрушении.

3. Установлено положительное влияние ВЭМО порошковых смесей Fe-Co-Ni, Fe-Co-Ni-Cr, Fe-Co-Ni-Ti, Fe-Ni-Mo, Co-Cr-Fe-Ni и Co-Cr-Cu-Fe-Ni на механические свойства и износостойкость связок, а также на структуру и свойства алмазосодержащих композитов, заключающееся в формировании ультрамелкозернистой структуры сложнолегированных твердых растворов с выделениями упрочняющих вторичных фаз. Для связок Fe-Co-Ni в результате ВЭМО предел прочности при изгибе увеличивается на 35 % (до 1980 МПа), а износостойкость - в 3,2 раза.

4. Обнаружен положительный эффект легирования связок Fe-Co-Ni титаном и хромом, заключающийся в росте предела прочности при изгибе с 1980 МПа до 2920 МПа и 3220 МПа, соответственно, и образованием на поверхности алмазных зерен промежуточных карбидных слоев на основе TiC и Cr_3C_2. При этом оптимальным способом введения титана является ВЭМО порошковой смеси с добавкой гидрида титана TiH_2.

5. Установлены закономерности влияния комплексного модифицирования сплавов Fe-Co-Ni и Fe-Ni-Mo различными видами нанодисперсных добавок (углеродные нанотрубки, наночастицы гексагонального нитрида бора и карбида вольфрама) на структуру и свойства, заключающиеся в уменьшении размера зерен структурных составляющих и дисперсном упрочнении по механизму Орована.

6. Исследованы закономерности влияния меди на фазовый состав, структуру, механические свойства и механизмы деформации высокоэнтропийных сплавов $CoCrCu_xFeNi$, заключающиеся в формировании двухфазной структуры твердых растворов с ГЦК кристаллической решеткой при концентрации меди выше 9 ат. %, а также подавлении рекристаллизационных процессов, приводящих к снижению среднего размера зерен с 1,07 до 0,07 мкм, и снижении склонности сплава к деформации двойникованием. Методом in situ испытаний на растяжение ламелей показано, что пластическая деформация локализуется в зернах вторичной фазы на основе меди.

7. Установлен положительный эффект от введения порообразующих добавок (полые корундовые микросферы, графитовые гранулы) в многокомпонентные металлические связки алмазных сверл при сухой обработке железобетона в отсутствии охлаждающих жидкостей, заключающийся в повышении скорости сверления на 50 – 120 % (в зависимости от фракции и

содержания добавки), благодаря более активному абразивному износу и локальному выкрашиванию микрообъемов связки, сопровождающемуся экспозицией новых алмазных зерен на поверхность рабочего слоя инструмента.

Практическая значимость работы

1. Разработана методика количественного измерения прочности сцепления металлических матриц с алмазным монокристаллом, основанная на in situ испытаниях при растяжении в колонне ПЭМ микрообразцов-ламелей со структурой «металл-алмаз».

2. Композиционный материал, содержащий в качестве сверхтвердого компонента комбинацию алмаза и cBN, был успешно применен в производстве отрезных сегментных кругов и канатных пил, предназначенных для резки массивных конструкций из чугуна (патент РФ 2595000 от 20.08.2016). Испытания канатных пил по резке стали, проведенные в ООО «ТД Кермет» (г. Москва), показали прирост производительности резания на 15 % по сравнению с инструментом, содержащим только алмаз, и на 60-100 % по сравнению с канатной пилой «Cedima» (Австрия).

3. Разработана технологическая инструкция (ТИ 01-02066500-2024) на процесс производства сегментов со связками Fe-Ni-Mo и Fe-Co-Ni, комплексно модифицированных углеродными нанотрубками, наночастицами гексагонального нитрида бора и карбида вольфрама, для алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых для резания и сверления бетона и железобетона. Установлено, что кольцевые алмазные сверла со связками Fe-Ni-Mo обеспечивают работу инструмента в режиме самозатачивания при резке железобетона с водяным охлаждением. Комплексное наномодифицирование снизило износ сегментов на 41 % при сохранении высокой производительности сверления. Алмазные отрезные сегментные круги со связками Fe-Co-Ni имеют высокую скорость резания армированного бетона, а модифицирование связок наночастицами повышает производительность на 84 %.

4. Разработана технологическая инструкция (ТИ 02-02066500-2024) на процесс производства сегментов со связкой из высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNi, модифицированного полыми корундовыми микросферами, для алмазного инструмента, предназначенного для сверления армированного бетона без подачи охлаждающей жидкости в режиме воздушного охлаждения. По результатам испытаний кольцевых алмазных сверл по обработке армированного бетона в ООО «ТД Кермет» (г. Москва) установлено, что данная связка обеспечивает эффективную работу инструмента в режиме самозатачивания.

5. Алмазные отрезные сегментные круги со связками на основе высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNi, модифицированные порообразующей добавкой в виде полых корундовых микросфер, прошли успешные испытания по резке высокопрочных труб из хромосодержащей

стали типа 13Cr в АО «Таганрогский металлургический завод». По сравнению с резкой маятниковой пилой применение новых материалов позволило на 25 % увеличить скорость резания, уменьшить расход инструмента и повысить качество поверхности обработанного металла.

6. Результаты диссертационной работы прошли апробацию и внедрены в технологический процесс производства алмазного инструмента в ООО «ТД Кермет». Проведена замена импортных порошковых связок из предсплавов Next100, Keen20 (Umicore, Франция) на многокомпонентные наномодифицированные связки из порошков отечественного производства. Нашли применение и высокоэнтропийные связки CoCrCuFeNi с добавками графита и полых корундовых микросфер в инструменте, предназначенном для обработки высокоармированного железобетона без охлаждающей жидкости. Технологический процесс производства дополнен операцией высокоэнергетической механической обработки порошковой шихты в планетарной центробежной мельнице для повышения ее технологических свойств и расширения номенклатуры используемых порошков и составов сплавов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности фазо- и структурообразования при ВЭМО и последующей консолидации методом горячего прессования многокомпонентных порошковых связок в системах Cu-Fe-Co-Ni, Fe-Ni-Mo, Fe-Co-Ni, Fe-Co-Ni-Cr, Fe-Co-Ni-Ti, Co-Cr-Cu-Fe-Ni, заключающиеся в формировании ультрамелкозернистой структуры и твердых растворов с равномерным распределением компонентов с выделением дисперсных упрочняющих вторичных фаз.

2. Закономерности влияния легирующих компонентов на фазовый состав, структуру, механические и трибологические свойства связок Fe-Co-Ni, полученных методами механического легирования и горячего прессования.

3. Закономерности влияния наномодифицирования на структуру, механические и трибологические свойства связок Cu-Fe-Co-Ni, Fe-Ni-Mo, Fe-Co-Ni.

4. Взаимосвязь состава связок, характера распределения в ней компонентов и структуры границы раздела «металл-алмаз», устанавливающая вклад карбидообразующих элементов в повышение прочности сцепления алмаза со связкой.

5. Взаимосвязь концентрации порообразующих добавок (полые корундовые микросферы и графитовые гранулы), механических свойств многокомпонентных связок и служебных характеристик алмазного инструмента, предназначенного для обработки при отсутствии охлаждающей жидкости.

6. Взаимосвязь между механическими и трибологическими свойствами многокомпонентных металлических связок и эксплуатационными характеристиками алмазного инструмента, предназначенного для различных операций (резка, сверление), видов обрабатываемого материала (бетон, железобетон, чугун) и условий работы (при подаче охлаждающей жидкости или без нее).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием современных аттестованных методов оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Механические свойства компактных образцов связок определялись с помощью стандартных методик определения твердости, пределов прочности при изгибе и растяжении. Трибологические испытания образцов проводились в соответствии с аттестованной методикой в испытательной лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП) Научно-учебного центра СВС МИСиС-ИСМАН (НУЦ СВС) НИТУ МИСИС.

Результаты работы представлены на следующих научных конференциях: *«Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии»*, г. Томск, Россия, 2024 г., *«Актуальные вопросы прочности»*, г. Екатеринбург, Россия, 2024 г., НАНО-2023, г Москва, Россия, 2023 г., *«Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ»* г Москва, Россия, 2023 г., *«Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка»*, г. Минск, Беларусь, 2023 г., *VI International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies»* FBMT, г. Новосибирск, Россия, 2022 г., *«Инновационные Технологии в Материаловедении и Машиностроении» ИТММ*, г. Пермь, Россия, 2022 г., *«Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: НОМАТЕХ»*, г. Минск, Беларусь, 2022 г., *«IV Байкальский материаловедческий форум»*, г. Улан-Удэ, Россия, 2022 г., *«Современные материалы и передовые производственные технологии СМППТ-2021»*, г. Санкт-Петербург, Россия, 2021 г., *«XXVIII Российская Конференция по электронной микроскопии РКЭМ-2020»*, г. Черноголовка, Россия, 2020 г., *«Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-2020*, г. Новосибирск, Россия, 2020 г., *«VII Всероссийская Конференция по Наноматериалам НАНО-2020»* г. Москва, Россия, 2020 г., *8-ая международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»* г. Москва, Россия, 2019 г., *«The 7th Annual Conference of ANALYTIX-2019»*, г. Берлин, Германия, 2019 г., *«XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis*» г. Москва, Россия, 2019 г., *«19th International Metallurgy and Materials Congress»*, г. Стамбул, Турция, 2018 г., *VII Международная конференция*

с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, Россия, 2018 г., *V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies»* FBMT, г. Новосибирск, Россия, 2018 г., «*24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2017)»*, г. Сан-Себастьян, Испания, 2017 г., *«XV International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials»*, г. Москва, Россия, 2016 г., *«VI Международная Конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов»*, г. Москва, Россия, 2015 г., *«Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'2014)*, г. Санкт-Петербург, Россия, 2014 г., *III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»* г. Москва, Россия, 2012 г.

Личный вклад автора

Диссертационная работа обобщает результаты исследований, проведенных лично автором и в сотрудничестве с коллегами за период с 2011 по 2024 гг. Вклад автора заключается в постановке задач исследования, выборе путей их решения, планировании и проведении эксперимента, обработке экспериментальных данных, анализе результатов и полученных закономерностей, формулировании выводов, подготовке научных статей, а также документов по защите результатов интеллектуальной деятельности, технической документации. Автором лично проводились исследования методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, в том числе in situ исследования деформационного поведения и динамики структурных превращений при нагреве, рентгеноструктурного анализа. Автор принимал участие в испытаниях более 30 опытных партий алмазного инструмента с разработанными металлическими связками.

Работа Логинова П.А. по теме: «Разработка режущего алмазного инструмента нового поколения с наномодифицированной связкой и гибридным рабочим слоем» в 2017 году была удостоена Премии Правительства города Москвы для молодых ученых по направлению «Передовые промышленные технологии».

Автор признателен коллегам из НИТУ МИСИС, соавторам публикаций, в том числе научному консультанту, заведующему кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), директору НУЦ СВС, д.т.н., проф. Е.А. Левашову, сотрудникам кафедры ПМиФП, НУЦ СВС, Научно-исследовательского центра «Конструкционные керамические наноматериалы», а также коллегам из компании ООО «ТД Кермет», ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Института нанотехнологий микроэлектроники РАН за помощь в проведении экспериментальных работ и обсуждении результатов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 30 статей, в том числе 8 - в журналах из перечня научных журналов и изданий ВАК РФ, 5 – входящих в базу RSCI, 22 - индексированы в Scopus и Web of Science. Получено 3 патента Российской Федерации и зарегистрировано 1 ноу-хау.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях:

Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК (из них 5 входят в RSCI):

1. Федотов, А.Д. Механические и трибологические свойства высокоэнтропийных сплавов $CoCrCu_xFeNi_2$ с высоким содержанием никеля / А.Д. Федотов, С.К. Муканов, Б.Ю. Романенко, **П.А. Логинов**, М.Я. Бычкова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2024. – Том 30. – № 1. – С. 55–69.

2. Бычкова, М.Я. Механические свойства и износостойкость металломатричных композитов на основе сплава Fe–Ni–Cu с полыми корундовыми микросферами / М.Я. Бычкова, О.С. Манакова, А.С. Ахметов, А. Кайсинов, Е.Н. Авдеенко, **П.А. Логинов**, С. Воротыло // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2022. – Т. 16. – № 1. – С. 66–75.

3. **Логинов**, **П.А.** Влияние добавок хрома на структуру, свойства и адгезию медной связки к алмазу / **П.А. Логинов**, Г.М. Марков, С.И. Рупасов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2022. – Т. 16. – № 1. – С. 43–48.

4. **Loginov**, **P.A.** Structure and properties of powder alloys Fe–(45-15)%Ni–(10-5)%Cu, obtained via mechanical alloying / **P.A. Loginov**, E.N. Avdeenko, A.A. Zaitsev, E.A. Levashov // CIS Iron and Steel Review. – 2021. – Vol. 22. – P. 82–87.

5. **Логинов**, **П.А.** Разработка нового поколения режущего инструмента из сверхтвердых материалов с наномодифицированной связкой для обработки стали и чугуна / **П.А. Логинов**, Д.А. Сидоренко, Е.А. Левашов, В.А. Андреев // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. – № 1. – С. 64–75.

6. Сидоренко, Д.А. О механизме самопроизвольного плакирования алмаза карбидом вольфрама в процессе спекания инструмента с наномодифицированной металлической связкой Cu–Fe–Co–Ni / Д.А. Сидоренко, Е.А. Левашов, **П.А. Логинов**, Н.В. Швындина, Е.А. Скрылева, И.Е. Ускова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – № 5. – С. 53–63.

7. **Логинов**, **П.А.** Особенности влияния наномодифицирования на свойства связки Cu-Fe-Co-Ni для алмазного инструмента / **П.А. Логинов**, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, В.Ю. Лопатин, А.А. Зайцев, Д.А. Сидоренко, С.И. Рупасов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. – № 2. – С. 23–31.

8. Андреев, В.А. Особенности влияния наномодифицирования и макроструктурирования на свойства связки Fe–Mo для алмазного инструмента / В.А. Андреев, А.И. Гуреев, П.И. Севастьянов, В.И. Логинов, Е.А. Левашов, **П.А. Логинов**, С.И. Рупасов, В.В. Курбаткина // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 3. – С. 82–86.

Статьи в журналах из баз Scopus и Web of Science:

1. Mukanov, S. The Effect of Copper on the Microstructure, Wear and Corrosion Resistance of CoCrCuFeNi High-Entropy Alloys Manufactured by Powder Metallurgy / S. Mukanov, **P. Loginov**, A. Fedotov, M. Bychkova, M. Antonyuk, E. Levashov // Materials. – 2023. – Vol. 16. – #. 1178.

2. **Loginov**, **P.A.** Manufacturing of Metal–Diamond Composites with High-Strength $CoCrCu_xFeNi$ High-Entropy Alloy Used as a Binder / **P.A. Loginov**, A.D. Fedotov, S.K. Mukanov, O.S. Manakova, A.A. Zaitsev, A.S. Akhmetov, S.I. Rupasov, E.A. Levashov // Materials. – 2023. – Vol. 16. – #. 1285.

3. **Loginov**, **P.A.** Performance of diamond circular saws with innovative Fe-based binders / **P.A. Loginov**, E.N. Avdeenko, O.S. Manakova, E.A. Levashov // Eurasian Mining. – 2022. – Vol. 2. – P. 61–64.

4. **Loginov**, **P.A.** Effect of self-assembling WC film upon diamond on adhesion strength with Fe-Co-Ni binder: In situ TEM tensile tests / **P.A. Loginov**, A.A. Zaitsev, D.A. Sidorenko, E.A. Levashov // Scripta Materialia. – 2022. – Vol. 208. – #. 114331.

5. **Loginov**, **P.A.** A novel method for in situ TEM measurements of adhesion at the diamond–metal interface / **P.A. Loginov**, D.A. Sidorenko, A.S. Orekhov, E.A. Levashov // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11. – #. 10659.

6. **Loginov**, **P.A.** Influence of Ti and TiH2 Additives on the Structure and Properties of Copper Alloys for Diamond Cutting Tools / **P.A. Loginov**, S. Vorotilo, D.A. Sidorenko, Yu.V. Lopatina, A. Okubayev, N.V. Shvyndina, E.A. Levashov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2020. – Vol. 61. – No. 4. – P. 429–435.

7. **Loginov**, **P.A.** Novel approaches in manufacturing of multicomponent metallic binders for diamond cutting tools / **P.A. Loginov**, D.A. Sidorenko, S. Vorotilo, E.A. Levashov // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1431. – #. 012032.

8. Vorotilo, S. Nanoengineering of metallic alloys for machining tools: Multiscale computational and in situ TEM investigation of mechanisms / S.Vorotilo, **P. Loginov**, L. Mishnaevsky, D. Sidorenko, E. Levashov // Materials Science & Engineering A. – 2019. – Vol. 739. – P. 480–490.

9. **Loginov**, **P.A.** Effect of Ti and TiH2 doping on mechanical and adhesive properties of Fe-Co-Ni binder to diamond in cutting tools / **P.A. Loginov**, D.A. Sidorenko, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova,

A.Yu. Churyumov, E.A. Levashov // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials – 2019. – Vol. 79. – P. 69–78.

10. **Loginov**, **P.A.** Performance of diamond drill bits with hybrid nanoreinforced Fe-Ni-Mo binder / **P.A. Loginov**, D.A. Sidorenko, M.Ya. Bychkova, A.A. Zaitsev, E.A. Levashov // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – Vol. 102. – No. 5-8. – P. 2041–2047.

11. **Loginov**, **P.A.** Chromium-doped Fe-Co-Ni binders for diamond cutting tools: The features of the structure, mechanical properties, and adhesion to diamond / **P.A. Loginov**, U.A. Zhassay, M.Ya. Bychkova, M.I. Petrzhik, S.K. Mukanov, D.A. Sidorenko, A.S. Orekhov, S.I. Rupasov, E.A. Levashov // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Vol. 92. – #. 105289.

12. **Loginov**, **P.A.** Diamond instrument binding with hybrid nano-modification for processing of highly abrasive materials / **P.A. Loginov**, D.A. Sidorenko, M.Ya. Bychkova, E.A. Levashov // Tsvetnye Metally. – 2018. – Vol. 3. – P. 85–90.

13. Sidorenko, D.A. Conditions for the in-situ formation of carbide coatings on diamond grains during their sintering with Cu-WC binders / D.A. Sidorenko, E.A. Levashov, K.A. Kuptsov, **P.A. Loginov**, N.V. Shvyndina, E.A. Skryleva // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials – 2017. – Vol. 69. – P. 273–282.

14. Sidorenko, D. Nanocomposites for Machining Tools / D. Sidorenko, **P. Loginov**, L. Mishnaevsky, E. Levashov // Materials. – 2017. – Vol. 10. – #. 1171.

15. **Loginov**, **P.** Mechanical Alloying as an Effective Way to Achieve Superior Properties of Fe–Co–Ni Binder Alloy / **P. Loginov**, D. Sidorenko, M. Bychkova, M. Petrzhik, E. Levashov // Metals. – 2017. – Vol. 7. – #. 570.

16. **Loginov**, **P.A.** Hybrid metallic nanocomposites for extra wear-resistant diamond machining tools / **P.A. Loginov**, D.A. Sidorenko, E.A. Levashov, M.I. Petrzhik, M.Ya. Bychkova, L. Mishnaevsky Jr. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – Vol. 71. – P. 36–44.

17. Sidorenko, D. Hierarchical machining materials and their performance / D. Sidorenko, **P. Loginov**, E. Levashov, L. Mishnaevsky // MRS Bulletin. – 2016. – Vol. 41. – P. 678–682.

18. Sidorenko, D. Self-assembling WC interfacial layer on diamond grains via gas-phase transport mechanism during sintering of metal matrix composite / D. Sidorenko, E. Levashov, **P. Loginov**, N. Shvyndina, E. Skryleva, A. Yerokhin // Materials & Design. – 2016. – Vol. 106. – P. 6–13.

19. **Loginov**, **P.A.** Evolution of the microstructure of Cu–Fe–Co–Ni powder mixtures upon mechanical alloying / **P.A. Loginov**, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, A.A. Zaitsev, D.A. Sidorenko // Powder Technology. – 2015. – Vol. 276. – P. 166–174.

20. Sidorenko, D. Carbon nanotube reinforced metal binder for diamond cutting tools / D. Sidorenko, L. Mishnaevsky Jr., E. Levashov, **P. Loginov**, M. Petrzhik // Materials & Design. – 2015. – Vol. 83. – P. 536–544.

21. **Loginov**, **P.** Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performance: Development, testing and modeling / **P. Loginov**, L. Mishnaevsky Jr, E. Levashov, M. Petrzhik // Materials & Design. – 2015. – Vol. 88. – P. 310–319.

22. Sidorenko, D.A. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal–matrix composites as studied by Raman spectroscopy / D.A. Sidorenko, A.A. Zaitsev, A.N. Kirichenko, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, **P.A. Loginov**, S.I. Rupasov, V.A. Andreev // Diamond and Related Materials – 2013. – Vol. 38. – P. 59–62.

Результаты интеллектуальной деятельности:

1. **Патент 2487005 Российская Федерация, МПК B 24 D 3/06.** Связка на основе меди для изготовления режущего инструмента со сверхтвердым материалом / Левашов Е.А., Андреев В.А., Курбаткина В.В., Зайцев А.А., Сидоренко Д.А., Рупасов С.И., **Логинов П.А.**, Севастьянов П.И.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". – № 2012104735/02; заявл. 10.02.12; опубл. 10.07.13, Бюл. № 19.

2. **Патент 2487006 Российская Федерация, МПК B 24 D 3/06**. Связка на основе меди для изготовления режущего инструмента со сверхтвердым материалом / Левашов Е.А., Андреев В.А., Курбаткина В.В., Зайцев А.А., Сидоренко Д.А., Рупасов С.И., **Логинов П.А.**, Севастьянов П.И.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". – № 2012104737/02; заявл. 10.02.12; опубл. 10.07.13, Бюл. № 19.

3. **Патент 2595000 Российская Федерация, МПК B 24 D 3/10.** Композиция для изготовления режущего инструмента для стали и чугуна / Левашов Е.А., **Логинов П.А.**, Андреев В.А., Сидоренко Д.А., Курбаткина В.В., Зайцев А.А., Рупасов С.И., Севастьянов П.И.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". – № 2015118439/02; заявл. 18.05.15; опубл. 20.08.15, Бюл. № 23.

4. Логинов П.А., Федотов А.Д., Березин М.А., Зайцев А.А., Левашов Е.А. Алмазный инструмент со связкой на основе высокоэнтропийного сплава для сухого сверления

железобетонных изделий. Зарегистрировано в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС № 09-732-2024 ОИС от «3» октября 2024 года.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 275 источников и 7 приложений. Общий объем диссертации составляет 305 страниц, включая 157 рисунков и 57 таблиц.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТАВОВ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА И ОБЛАСТЕЙ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Современные тенденции в разработке металлических связок для алмазного инструмента различного назначения

Необходимость обработки высокоабразивных материалов, таких как, бетон, железобетон, асфальт, песчаник и ряда других привели к необходимости создания отдельного класса инструментальных материалов – алмазного инструмента с металлическими связками.

Связка выполняет несколько основных функций в алмазном инструменте. Основной задачей является удержание алмазных зерен в рабочем слое и, таким образом, обеспечение высокой производительности и срока службы инструмента. Силы, обеспечивающие удержание алмаза, могут быть механическими, химическими и Ван-дер-ваальсовыми. Действие механических сил проявляется в случаях, когда большая часть алмазного зерна окружена связкой. Реакционная способность между компонентами связки и алмазом, возможность образования карбидов на межфазной границе, вносит вклад в химическую составляющую сил, удерживающих алмаз. Взаимодействие между металлической матрицей и алмазом также осуществляется за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, то есть основанных на слабом межмолекулярном взаимодействии.

Связка должна отвечать за поддержание работы инструмента в режиме самозатачивания, то есть по мере эксплуатации инструмента и износа экспонированных алмазных зерен она должна изнашиваться, таким образом, обнажая нижележащие алмазы, не задействованные до этого в работе. При выборе материала связки по этому критерию важно учитывать абразивную способность обрабатываемого материала и условия обработки (скорость, наличие жидкости в области резания). Выбор в качестве связок чрезмерно износостойких материалов в определенных условиях может негативно повлиять на производительность инструмента, так как приведет к долгому использованию и износу алмазных зерен. При использовании слишком мягких материалов может возникнуть обратная ситуация: связка будет изнашиваться быстрее, чем алмаз, что приведет к его преждевременному выкрашиванию из рабочего слоя, уменьшению коэффициента его использования и снижению экономической неэффективности. Важным условием для работы инструмента в режиме самозатачивания является баланс между износостойкостью связки и прочностью алмазного зерна.

Связка необходима для создания алмазосодержащих сегментов требуемой геометрии. С этой точки зрения металлы или сплавы, используемые в качестве связок, должны обладать высокой технологичностью, способностью к консолидации до беспористого состояния при относительно низких температурах (ниже температуры начала интенсивной графитизации алмаза).

Также связка выполняет функции теплоотвода в зоне резания. Это необходимо для предохранения алмаза от возможной графитизации и избежания термического разупрочнения связки. С этой точки зрения, она должна обладать высокой теплопроводностью и иметь коэффициент термического расширения, близкий к алмазу.

Традиционно считается, что одним из наиболее подходящих материалов для использования в качестве связки алмазного инструмента является кобальт [1,2]. Алмазосодержащие композиционные материалы с матрицей на основе кобальта можно консолидировать методом горячего прессования до беспористого состояния при относительно низких температурах – 800-850 °С, давлении 35 МПа и выдержках, не превышающих 15 минут [3–5]. В этих условиях использование кобальта не приводит ни к существенной графитизации алмазов, ни к износу оснастки, например, пресс-форм для горячего прессования. Кобальт в горячепрессованном состоянии обладает сочетанием высокой прочности и пластичности. Например, в работе [6] показано, что горячепрессованный кобальт, полученный из порошков марки Extrafine компании Umicore (Бельгия), одного из ведущих мировых производителей порошковых связок для алмазного инструмента, обладает следующими механическими свойствами: условный предел текучести – 566-678 МПа, предел прочности при растяжении – 881-913 МПа, относительное удлинение – 6,3-10,8 %, ударная вязкость – 41-81 Дж/см^2.

Кобальт и сплавы на его основе обладают высокой стойкостью к абразивному износу, отвечающему требованиям к алмазному инструменту [2]. Износостойкость кобальтовых сплавов может быть достаточно легко адаптирована к разным видам обрабатываемых материалов за счет легирования мягкими (медь, бронза [7]) или твердыми компонентами (хром, вольфрам [8,9]).

Начиная с конца 1990-х годов, усилия ученых и производителей алмазного инструмента были направлены на разработку связок, способных заменить кобальт для большого количества применений [10]. В это время были разработаны моногие связки на основе меди, в том числе в системах Cu–Sn, Cu–Zn–Al и Cu–Ti. Одной из целей данных исследований было повышение адгезии между связкой и алмазом за счет активации химического взаимодействия на границе раздела.

В это же время новым трендом стало применение в качестве связок порошков сплавов на основе железа [11]. Многокомпонентные порошки были изготовлены компаниями Eurotungstene (Франция) и Umicore (Бельгия) методом химического соосаждения гидроксидов металлов с их последующим восстановлением. С момента начала производства новые продукты, продаваемые под торговыми марками Cobalite (Umicore), Next и Keen (Eurotungstene), дополняли кобальтовые порошки и продолжали занимать значительную долю рынка, которая к 2005 году увеличилась до 25% [11]. Кобальт по-прежнему используется в отдельных видах инструмента, однако очевидна

тенденция на более широкое применение недорогих предварительно смешанных и механически легированных порошков на основе железа.

1.2. Основные компоненты и составы, используемые в качестве связок в алмазном абразивном инструменте

К основным сплавам, использующимся в настоящее время в качестве связки в алмазном режущем инструменте относятся сплавы на основе меди, железа, никеля, титана и многокомпонентные металлические сплавы, в том числе высокоэнтропийные. Данные металлы и сплавы характеризуются технологичностью, высоким уровнем механических свойств и износостойкости, которая позволяет им надежно удерживать алмазы в рабочем слое, изнашиваться с оптимальной скоростью, чтобы зерна алмаза выступали над поверхностью рабочего слоя и инструмент работал в режиме самозатачивания. Выбор связки должен осуществляться с учетом типа инструмента, условий резки и свойств обрабатываемого материала [12]. Один из подходов к созданию новых составов связок заключается в легировании матрицы двумя типами компонентов: отвечающими за взаимодействие с алмазом (Fe, Co, Ni, Mn или их сочетание) или пластичными, заполняющими поры при горячем прессовании сегментов (бронза) [13]. Для предварительной оценки поведения связки при эксплуатации инструмента исследуют ее физико-механические свойства: твердость, модуль Юнга, предел текучести, ударную вязкость. Данные характеристики являются наиболее близко коррелирующими с прочностью алмазоудержания [14].

Далее будут рассмотрены наиболее распространенные и перспективные материалы для изготовления связок алмазного инструмента.

1.2.1. Связки на основе железа

Повышение мировых цен на кобальт, а также появившиеся в научной литературе данные о его токсичности [15] заставили производителей алмазного инструмента обратить внимание на возможные альтернативы. Самым очевидным кандидатом на замену кобальту в связках алмазного инструмента является железо – металл со схожими физико-химическими свойствами, высоким уровнем механических свойств и, что не менее важно, с низкой стоимостью.

Флагманами в разработке и производстве новых порошковых связок с преобладанием железа в составе стали крупные фирмы Umicore (Бельгия) и Eurotungstene (Франция) [2]. На рубеже 1990-2000-х гг. ими были разработаны многокомпонентные связки марок Cobalite [16,17] и Next [18]. Связки Cobalite содержали 65-70 % железа, и в общей сложности до 30 % кобальта, меди, олова или вольфрама. Химический состав связок Next варьировался в более широком диапазоне. В них содержалось 72-80 % железа (Next300 и Next900) или 15-26 % железа (Next100 и Next200) [2]. В связках Next100 и Next200 основой является медь. А содержание кобальта не

превышало 20-25 %. По этому же пути пошли и другие производители порошковых сплавов для алмазного инструмента: Dr. Fritsch (связки V15, V18 и V21), Sagwell (SFN, SCF) и другие.

При разработке порошковых связок на основе железа учитывались следующие его особенности. Как правило, железо представлено на рынке в виде крупнозернистых порошков. Исключение составляют порошки, полученные осаждением карбонила $Fe(CO)_5$. Такие порошки имеют размер от 1 до 10 мкм [19]. Более высокая крупность порошков и температура плавления по сравнению с кобальтом приводит к необходимости повышения температуры консолидации металлоалмазных сегментов до беспористого состояния. Кроме того, железо достаточно интенсивно взаимодействует с алмазом и графитизирует его при типичных температурах консолидации, так как является катализатором фазового перехода алмаз-графит и хорошо растворяет углерод в кристаллической решетке [20]. Решение данных проблем, как правило, находят в легировании железных связок медью или бронзой. С одной стороны, медь, являясь легкоплавким и пластичным компонентом, способствует усадке металлоалмазных композитов при спекании или горячем прессовании. С другой стороны, медь химически инертна по отношению к алмазу, не растворяет углерод и не образует с ним химических соединений. Поэтому наличие в составе связок меди в некоторой степени позволяет защитить поверхность алмаза от деградации. На легировании медью основан принцип выбора составов связок Cobalite и Next. В этом же направлении проводят исследования и ряд других научных коллективов. В том или ином виде влияние меди на свойства железных или Fe-Co связок показано в работах [21–29].

В работах [30–33] продемонстрированы возможности использования композиций состава Fe-Cu-Sn-Ni в качестве связок для алмазного инструмента. Компактные образцы данных связок были получены методом горячего прессования при температурах от 800 до 1000 °C, обладали сложной многофазной структурой и пределом прочности при изгибе в диапазоне 610-650 МПа [34].

Другой стратегией усовершенствования железных связок для алмазного инструмента является их легирование никелем, кобальтом, хромом, титаном, вольфрамом и частицами тугоплавких соединений. Коллективом ученых под руководством B. Liu проведен ряд работ по исследованию механических свойств, износостойкости связок в системе Fe-Ni-WC, а также эксплуатационных характеристик инструмента на их основе [35–38]. Показано, что при относительно низкой температуре спекания (800 °C) связки данного состава обладают относительной плотностью около 98 % и характеризуются пределом прочности при изгибе 2110 МПа. Плакирование алмаза покрытиями Mo_2C и B_4C позволяет одновременно повысить адгезию на межфазной границе «металл-алмаз» и защитить алмаз от графитизации в процессе спекания. Авторами показано, что алмазные сверла с данными связками успешно применены для сверления гранита: скорость сверления данным инструментом составила 2,294 м/ч [38].

Одним из стандартных подходов к упрочнению металлических матриц является дисперсное или дисперсионное упрочнение. В этом случае в матрицу вводят наночастицы высокомодульных тугоплавких соединений. не растворимых вплоть до температур консолидации. В металлоалмазных композиционных материалах инструментального назначения этот подход реализован при введении наночастиц CeO_2 [39] VN [27], CaF_2, h-BN [40], NbC [41], $FeAl_2O_4$ [42]. Как правило, такой подход позволяет повысить износостойкость связки, прочность алмазоудержания и, как следствие, срок службы инструмента при обработке различных материалов.

Оригинальный подход к повышению механических свойств металломатричных композитов на основе железа и, в том числе связок на основе железа представлен в работах [43,44]. Он заключается в легировании матрицы на основе железа частицами высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) в системах Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Одно из важных свойств ВЭС – термическая стабильность и низкая скорость диффузионных процессов даже при высоких температурах. Использование частиц ВЭС в качестве упрочнителя позволяет повысить механические свойства и износостойкость связки, получить структуру типа «ядро-оболочка», где области ВЭС с нанокристаллической структурой будут окружены крупнозернистым железом, а также создать локальные участки контакта карбидообразующих элементов с алмазом для повышения адгезии.

1.2.2. Связки на основе меди

Сплавы на основе меди широко используются в качестве связок для алмазного инструмента благодаря низкой температуре плавления и, следовательно, возможности консолидации до беспористого состояния при низких температурах спекания и горячего прессования, достаточно высокой прочности и пластичности, высокой теплопроводности. Использование меди и ее сплавов в качестве связок требует учитывать ряд особенностей. Известно, что из-за особенностей электронной конфигурации медь не вступает в химическое взаимодействие с углеродом. В системе Cu-C отсутствуют химические соединения, а максимум растворимости углерода в меди при температуре ~ 1100 °C составляет 0,04 ат. % [45]. Применение меди в чистом виде приведет к плохой смачиваемости алмаза и низкой прочности сцепления с алмазом. Поэтому, как правило, медь легируют элементами, имеющими сродство к углероду.

С 1970-х гг. идет производство и применение бронзовых связок марок М1 и М3 [46]. Их усовершенствование по пути повышения адгезии по отношению к алмазу привело к созданию следующего поколения связок системы Cu-Sn-Ti [47], в которых титан обеспечивал химическое взаимодействие с алмазом и упрочнение за счет выделения интерметаллидов. Следует отметить, что сплавы Cu-Sn-Ti широко используются и в настоящее время [48–52] и адаптированы к

различным методам изготовления инструмента: активной пайке, инфильтрации, аддитивным методам, горячему прессованию.

Поиски альтернатив кобальту ведущими производителями порошковых связок завершились разработкой сплавов Cu-Fe-Co с содержанием меди 50% и более (марки Next100 и Next200, Eurotungstene, Umicore) [53]. Данные связки применялись в инструментах, предназначенных для обработки горных пород с низким содержанием кварца и низкой абразивной способностью [7].

Помимо бронзовых связок и композиций на основе сплавов Cu-Fe-Co в современной литературе большое внимание уделяется медным связкам, содержащим вольфрам [54,55], связкам в системе Cu-Al-Ti-Sn-C-O [56] и пр.

1.2.3. Связки на основе никеля

Никель является базовым компонентом алмазных инструментов, в которых связка наносится на инструмент гальваническим методом.

Гальванизированные алмазные инструменты, как правило, содержат один слой алмазов, удерживаемых покрытием из никеля или никелевых сплавов. Никель используется в качестве основы для гальванического покрытия алмаза из-за его превосходной прочности, пластичности и простоты нанесения гальванопокрытия [57]. Гальванизированные алмазные инструменты способны сохранять свою первоначальную форму и размеры в течение всего срока службы в отличие от инструментов со спеченными или горячепрессованными металлическими связками, в которых геометрия инструмента изменяется по мере его износа при эксплуатации.

Характерной особенностью инструмента с гальваническими покрытиями является большая высота протрузии алмазного зерна, что обеспечивает высокую производительность инструмента. К недостаткам можно отнести относительно низкий срок службы, так как сегменты такого инструмента содержат только один слой алмазов.

В литературе описываются три основных подхода к усовершенствованию алмазных инструментов с никелевыми связками, полученными гальваническим методом: легирование никелевой матрицы различными компонентами, дисперсное упрочнение матрицы и предварительное нанесение покрытий на алмаз.

Среди основных легирующих компонентов для никелевых связок можно выделить бор [58,59], который добавляется для повышения твердости и износостойкости; вольфрам для повышения трещиностойкости и коррозионной стойкости [60], кобальт для лучшего смачивания алмаза [61].

Повышение механических свойств никелевой связки обеспечивают за счет реализации в них механизма дисперсного упрочнения при введении углеродных нанотрубок [62], графена [63,64] или наночастиц оксида алюминия [65].

В связи с тем, что алмазный инструмент с гальванической связкой является однослойным, большую важность приобретает способность связки к алмазодержанию. Для этой цели проводят плакирование алмазов покрытиями на основе титана [66], хрома [67], никеля и меди [68]. Данный подход позволяет обеспечить более высокую адгезию связки к алмазу, а также повысить стабильность процесса нанесения гальванического покрытия на корпус инструмента с закрепленными на нем алмазами.

1.2.4. Многокомпонентные металлические связки

Моногокомпонентные связки на основе никеля Ni-Cr-Si-Fe-B-C были впервые разработаны компанией Höganäs (Швеция) в 1980-е годы для создания алмазного инструмента, предназначенного для обработки материалов с высокой абразивной способностью [2]. Данная многокомпонентная связка была получена из распыленных сферических порошков и обладала высокой твердостью и износостойкостью. На тот момент данные связки стали более дешевой альтернативой карбиду вольфрама, который вводили в связку также с целью повышения износостойкости. Помимо экономического эффекта связки Ni-Cr-Si-Fe-B-C обладали меньшей плотностью, низкой температурой спекания и выоской прочностью при повышенных температурах.

Многокомпонентные композиции на основе никеля и хрома близкого состава были использованы для изготовления кольцевых алмазных сверл, предназначенных для обработки песчаника [69]. Введение 10 % предварительно сплавленного порошка Ni–Cr–Mo–Si–B в связку Fe–Cu–Co–Sn позволило на 29 % уменьшить износ связки и на 45% увеличить скорость сверления.

Широкое распространение сплавы на основе Ni-Cr получили в инструментах, изготавливаемых методом активной пайки, в которых алмаз закреплялся на стальных или керамических подложках. Данные сплавы обеспечивают химическое взаимодействие и смачивание между подложкой и алмазным монокристаллом.

Разработано большое количество составов, отличающихся по твердости, износостойкости и значению краевого угла смачивания к алмазу: Ni-Cr-Si-B-Fe [70], Ni-Cr-P-Fe [71], Ni-Cr-B-Si [72], Ni-Cr-Fe-Si-B-C [73], Ni-Cr-Si-Cu-Sn-(Zr) [74], Ni-Cr-B-Si-Fe-Y [75].

Но всю номенклатуру сплавов на основе Ni-Cr, применяемых при активной пайке, объединяет относительно низкая температура плавления – до 1000-1050 °C, благодаря чему уменьшается термическое воздействие на алмаз и в меньшей степени происхоит его разрушение вследствие графитизации.

1.3. Методы изготовления алмазного абразивного инструмента и металлоалмазных композитов

Основными методами производства металлоалмазных композиционных материалов, предназначенных для применения в алмазном инструменте, являются спекание, горячее прессование, жидкофазное спекание, активная пайка, аддитивные методы и гальваническое нанесение покрытий. Все указанные методы должны обеспечивать получение компактных изделий при температурах ниже температуры фазового перехода «алмаз-графит», их высокую плотность и надежность закрепления алмаза в связке.

1.3.1. Спекание

Спекание как традиционный метод порошковой металлургии давно используется в производстве металлоалмазных композиционных материалов [2,46]. К его преимуществам можно отнести равномерное распределение алмазных зерен в матрице, их прочное удержание в объеме алмазоносного слоя, относительную простоту и доступность технологии. Спекание обычно сопровождается обязательными вспомогательными операциями, например, холодным прессованием или прокаткой для формования брикетов определенной геометрии и в некоторых случаях горячей допрессовкой для устранения остаточной пористости.

В настоящее время спекание без приложения давления редко применяется в производстве алмазного инструмента [76]. Большая длительность процесса спекания (от 30 минут до 2 часов) оказывает влияние не только на производительность изготовления. Большая продолжительность нахождения металлоалмазных брикетов в горячей зоне печи приводит к более интенсивной графитизации алмазов, ускорению рекристаллизационных процессов в матрице, приводящих к разупрочнению, а также к повышенному расходу инертных газов, защищающих изделия от окисления в процессе нагрева [2]. В некоторых случаях неравноплотность прессованных брикетов может являться причиной их коробления при спекании без приложения давления.

Тем не менее, стандартная порошковая технология, основывающаяся на прессовании и спекании, но с некоторыми модификациями используется для получения металлоалмазных композитов. В частности, в работах [77–80] авторами демонстрируются преимущества микроволнового спекания для получения алмазных инструментов с металлической матрицей. Как правило, к ним относят возможность как равномерного объемного, так и селективного нагрева изделий. Кроме того, большинством авторов подчеркиваются и так называемые «нетепловые» эффекты. Они вызваны воздействием переменного микроволнового электромагнитного поля, способствующего, по мнению ряда исследователей, более активной диффузии атомов [81,82] или повышению ионной проводимости, являясь дополнительной движущей силой, поскольку электрическое поле способствует переносу вакансий к границам зерен и активации спекания [83]. Микроволновое спекание позволяет уменьшить температуру

спекания, сократить время выдержки, уменьшить энергопотребление, поэтому данный метод можно рассматривать как энергосберегающий.

В работе [77] показано, что применение микроволнового спекания для металлоалмазных композитов с матрицей из сплава FeCuCo позволяет в два раза сократить общую длительность процесса и получить компактные образцы с относительной плотностью более 95 % и твердостью 98,5 HRB (при температуре спекания 850 °C). Введение в данную композицию бронзы, карбида вольфрама и Ti_3AlC_2 позволяет повысить относительную плотность до 98,8%, твердость до 101,5 HRB и создать в процессе спекания защитное покрытие на основе Al_4C_3 на поверхности алмазных зерен [23,78,79].

В работах [84,85] показана возможность получения связок на основе низколегированной стали для металлоалмазных композитов с относительной плотностью более 95 % (при температурах спекания ниже 900 °C). Интенсивная усадка при спекании обеспечивается за счет появления жидкой фазы: с этой целью в состав связки вводят 0,5 – 0,7 % фосфора. Таким образом, для получения состояния, близкого к беспористому, достаточно температур в интервале 850-925 °C и изотермической выдержки 30 минут. Стали аналогичного состава, не содержащие фосфора, спекают при температурах не ниже 1125 °C. Полученные связки обладают достаточно высоким уровнем механических свойств (200 HV, предел текучести 1000 МПа). Преимуществом такого подхода (спекание с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки) является возможность осуществления закрепления алмазоносного слоя на стальные подложки за одну технологическую операцию.

1.3.2. Горячее прессование

Горячее прессование является одним из самых широко распространенных методов изготовления алмазного инструмента. Данный метод заключается в одновременном приложении к консолидируемому материалу высоких температур и давления. Благодаря комбинированному воздействию температуры и давления возможно получение беспористых изделий при минимальных выдержках (обычно 2-15 минут) и при более низких температурах, чем при спекании. В совокупности, это позволяет повысить производительность, минимизировать каталитическое воздействие на алмаз, а также увеличить механические свойства и износостойкость, так как в компактных горячепрессованных образцах практически отсутствует пористость [2,76].

Как правило, горячее прессование проводят в графитовых пресс-формах. Графитовые формы обеспечивают высокую производительность сегментов, а при повышенных температурах способствуют образованию локальной восстановительной атмосферы на основе CO. К немногочисленным недостаткам горячего прессования в графитовых пресс-формах можно отнести их невысокий срок службы и науглероживание металлической связки за счет диффузии

в нее углерода. Это может привести к формированию нежелательных карбидов и изменению механических свойств композита.

Стальные пресс-формы также могут быть использованы для горячего прессования алмазного инструмента, но они подходят для ограниченного круга алмазных шлифовальных инструментов, для консолидации которых требуются относительно невысокие температуры [76].

С увеличением распространенности установок для горячего прессования происходила постепенный переход от спекания к более эффективному методу производства. По результатам исследований в наиболее распространенной системе Co-алмаз было установлено [5], что для получения беспористых композитов требуются температуры 700-800 °C, давление 35 МПа и выдержки 5-10 минут. В этих условиях графитизация алмазов была незначительной и могла быть полностью подавлена добавлением в связку олова.

1.3.3. Жидкофазные методы

В данном разделе объединены методы, подразумевающие консолидацию металлоалмазных композиционных материалов в условиях, при которых значительная доля металлической матрицы находится в жидкофазном состоянии.

Одним из методов, используемых для изготовления металлоалмазных композитов, является жидкофазное спекание [86]. В системе Cu-Ni-P были подобраны составы, имеющие низкие температуры эвтектического превращения (900-1000 °C). Таким образом, в процессе спекания металлоалмазных композитов со связкой CuNiP-(WC) происходит образование жидкой фазы, сохраняющейся в процессе изотермической выдержки. Полученный расплав проникает в поры брикета и хорошо смачивает алмазные монокристаллы, способствуя их надежному закреплению в связке. За счет действия капиллярных сил жидкая фаза способствует усадке при спекании и уменьшению остаточной пористости. Авторами показано, что на поверхности алмазов в композитах наблюдаются следы графитизации, однако данное явление можно устранить при применении алмазов, плакированных карбидом титана. Методом жидкофазного спекания были получены металлоалмазные композиционные материалы со связкой Sn-Cu-Co [87]. В данной системе появление жидкой фазы наблюдалось при температурах выше 820 °C. В диапазоне температур 820-900 °C алмазы в структуре композитов характеризовались высоким качеством поверхности. Увеличение температуры спекания приводило к формированию графита в результате каталитического действия кобальта на алмаз и было нецелесообразным.

В 1990-х годах для изготовления алмазного инструмента начали применять технологию высокотемпературной активной пайки, предполагающую протекание химической реакции между алмазом, припоем и подложкой. Данная технология позволила получить инструмент с высокой прочностью сцепления между абразивом и подложкой и более высокой концентрацией абразива в рабочем слое. В последние годы использование активных припоев для пайки алмаза

привлекает внимание производителей алмазного инструмента [88,89]. Алмазный инструмент, изготовленный методом высокотемпературной пайки, представлен канатными пилами, сверлами, лучковыми пилами. К его преимуществам можно отнести возможность получения упорядоченного расположения алмазов, высокую прочность их закрепления, большую высоту выступания амлаза, длительный срок службы и относительно низкую стоимость. Для достижения высоких эксплуатационных свойств при пайке используют металлы-припои на основе Cu, Ni и Ag, с добавками Ti, Cr, V, Zr, Mo и W [90–92]. В процессе пайки активные элементы реагируют с алмазом, образуя карбиды, обеспечивающие смачивание и закрепление алмаза. Предложены различные методы пайки, такие как вакуумная пайка, пайка в инертном газе, индукционная пайка и лазерная пайка [70,88,93–96]. Параметры процесса высокотемпературной пайки могут оказывать влияние на микроструктуру промежуточного слоя и на прочность сцепления. Наиболее распространенными составами связок являются сплавы на основе Ni-Cr (Ni-Cr-B-Si-Fe, Ni-Cr-Co-B), Cu-Sn (Cu-Sn-Ti, Cu-Zn-Ti, Cu-Sn-Ti-Zr) и Ag-Cu (Ag-Cu-Sn, Ag-Cu-Zn). В системе Ni-Cr закрепление алмазов осуществляется за счет образования на границе раздела с подложкой карбидов хрома $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2, в системе Cu-Sn-Me – за счет TiC, ZrC. В композитах со связками на основе Ag-Cu-Me – за счет образования карбидов хрома и титана в зависимости от используемого легирующего компонента [88].

1.3.4. Аддитивные технологии

В настоящее время с распространением аддитивных технологий развиваются технологии быстрого изготовления оснастки, подразумевающие изготовление изделий сложной формы за минимальное количество операций.

Методы, основанные на аддитивных технологиях, например, селективное лазерное сплавление (СЛС), послойная электронно-лучевая плавка материала и другие, имеют такие важные достоинства, как возможность получения изделий сложной формы, точность размеров, отсутствие необходимости постобработки. Изготовление композиционных материалов с упрочняющими фазами и содержащих термически нестабильные компоненты (алмаз) долгое время было неосуществимо аддитивными методами. Однако ряд исследований, проведенных в последние годы, продемонстрировали применимость данного подхода для получения металлоалмазных композитов, применяемых в качестве режущего и шлифовального инструмента.

Известно, что аддитивные методы производства изделий предъявляют строгие требования к размеру и морфологии используемых порошков. По этой причине используются мелкие фракции алмазов: от 20 мкм [97] до 90 мкм [98], в редких случаях до 145 мкм [99].

Одним из важных факторов, ограничивающих применение аддитивных технологий в производстве алмазных инструментов, является графитизация алмазов. В результате лазерного

воздействия данный процесс может осуществляться двумя способами: за счет лазерной абляции и при термическом воздействии на алмаз ванны расплава [100]. В большинстве исследований особенностям графитизации алмазов и деградации их поверхности уделяется повышенное внимание. Как правило, уменьшить термическое воздействие на алмаз можно при оптимизации линейной плотности энергии лазера [98] и уменьшении температуры ванны расплава. Однако, как замечает ряд исследователей, графитизация поверхностного слоя алмазов с последующим растворением графита в металлической матрице положительно влияет на закрепление алмазных зерен и прочность композитов [98,99]. Одним из эффективных способов защиты алмазов от графитизации и повышения прочности сцепления матрицы с алмазом является нанесение покрытий. В работе [101] рассмотрено влияние плакирования алмазов молибденом на данные характеристики. Показано, что наличие покрытия позволяет повысить прочность при изгибе металлоалмазных композитов в 4,45 раза.

Разработка алмазных инструментов с применением аддитивных технологий, как правило, касается образцов с контролируемой повышенной пористостью и особой внутренней субструктурой [102]. В работах [103,104] показана возможность получения пористых металлоалмазных композитов с матрицей из алюминиевого сплава AlSi10Mg. Остаточная пористость при этом служит резервуаром для смазочно-охлаждающих жидкостей и шлама, образующегося в процессе шлифовки. Хотя разрушение металлоалмазных образцов имеет хрупкий характер, они обладают достаточной механической прочностью.

Сплавы на основе бронз, медно-никелевые сплавы чаще других используются в аддитивном производстве металлоалмазных композитов [97–100]. Это вызвано низкой температурой плавления данных сплавов, слабым химическим воздействием на алмаз и возможностью получения достаточно высоких механических свойств и адгезии.

Аддитивные технологии были применены для получения металлоалмазных композитов с нетипичной для инструментов матрицей на основе сплава NiTi [105]. Образцы, полученные методом СЛС, имели некоторое количество внутренних дефектов, вызванных локальным перегревом и присутствием алмазных зерен, однако по результатам испытаний методом скратч-тестирования по карбиду вольфрама было установлено надежное алмазоудержание и достаточная прочность композита.

Одним из важных преимуществ аддитивных технологий для создания алмазного инструмента является возможность упорядоченного распределения алмазных зерен в рабочем слое. Образцы инструмента на органических связках со спиральным, кольцевым и линейным типом распределения представлены в работе [106]. Авторами установлено, что шлифовальный инструмент с упорядоченным расположением абразива характеризовался большим ресурсом и

производительностью, чем аналоги с произвольным распределением абразива при одинаковых условиях испытаний.

Обобщая, можно выделить следующие особенности получения металлоалмазных композиционных материалов аддитивными методами. С одной стороны, они характеризуются невысокими механическими свойствами вследствие большого количества внутренних дефектов и остаточной пористости, что ограничивает их применение в условиях высоких нагрузок. Высокие локальные температуры при лазерном воздействии могут приводить к деградации алмазов, поэтому процесс производства требует тщательной оптимизации технологических параметров. С другой стороны, аддитивные технологии позволяют получать изделия сложной формы при минимальном количестве операций и без постобработки, что является важным для труднообрабатываемых материалов, содержащих алмаз. Эти методы обеспечивают высокое качество поверхности готовых изделий. Они хорошо подходят для создания ограниченных партий изделий сложной конфигурации [102].

1.3.5. Гальваническое нанесение покрытий

Данный метод позволяет производить однослойный алмазный инструмент. Как правило, в таком инструменте в качестве связки используется никель, осаждающийся в виде тонкого покрытия на корпусе с закрепленными алмазными зернами при пропускании тока через электролит, содержащий водные растворы солей [60,62,66,107–109]. Преимуществами данного метода нанесения покрытий является возможность получения высоких концентраций алмазов в рабочем слое, большая высота протрузии алмаза над поверхностью инструмента, благодаря чему обеспечивается высокая производительность. Основным отличием данного метода от метода активной пайки является отсутствие химической реакции между связкой и алмазом. Алмаз удерживается в связке только механически [110,111]. Поэтому износ и нарушение целостности связки приводит к выкрашиванию абразива и безвозвратной потере режущих свойств инструмента. В последние годы ряд исследований был направлен на повышение адгезионной способности связок инструмента, полученных гальваническим методом, в том числе проведено легирование связки титаном [112], бором [113,114], вольфрамом [60]. Легирующие добавки наносятся одновременно из растворов сульфатов.

Технология изготовления алмазного инструмента с гальваническими связками состоит из следующих этапов [113]. На корпус инструмента наносится покрытие на основе никеля для лучшей адгезии связки. Затем на корпусе закрепляются с помощью парафина алмазные зерна, к которым предъявляются строгие требования по чистоте (чем больше примесей в алмазе, тем больше вероятность их разрушения в процессе осаждения покрытия). Корпус инструмента опускается в ванну с водным раствором сульфатов никеля и легирующих компонентов. Покрытие толщиной около 30 мкм осаждается при плотности тока 1,2 А/дм^2 и

продолжительности процесса 30 мин. Для повышения механических свойств и износостойкости инструмента полученные заготовки отжигают при температурах от 400 °С до 500 °С в течение 30 минут [115].

В производстве инструментов из СТМ применяют два метода – гальваностегию и гальванопластику. При гальваностегии тонкие покрытия прочно соединяются с металлическим корпусом инструмента во время электрохимического осаждения [2].

Гальванопластику используют в основном для изготовления инструментов сложной формы. Она заключается в копировании формы изделий. Технологический процесс изготовления инструмента методом гальванопластики включает следующие операции: изготовление корпуса, подготовку корпуса к покрытию, очистку алмазов от примесей, нанесение алмазоносного слоя, контроль качества.

Рабочий слой наносят на корпус инструмента в две стадии. Вначале на предварительно подготовленную поверхность корпуса, на которой располагаются частицы СТМ, осаждается слой металла, производят прикрепления зерен, а затем в другой ванне их закрепляют, нанося еще один слой металла. При закреплении толщина осажденного слоя составляет 1/5, а при заращивании – не менее 2/3 размера зерна основной фракции порошка СТМ.

В настоящее время алмазный инструмент с гальваническими связками применяется для высокоточной обработки ответственных деталей авиационных двигателей, для заточки режущих инструментов, для обработки медицинских инструментов и приборов с высоким качеством поверхности, для обработки полупроводников и керамических подложек.

1.4. Основные методы повышения эксплуатационных характеристик алмазного абразивного инструмента

Достижение высоких эксплуатационных характеристик алмазного абразивного инструмента возможно при соблюдении основного правила: скорость износа алмазных зерен должна быть приблизительно равной скорости износа связки, в которой они находятся [12]. Синхронность износа абразивного компонента и связки приводит к тому, что вместо изношенных алмазов, имеющих сглаженную поверхность, в область резания экспонируются новые алмазные зерна, которые поддерживают высокую скорость съема материала благодаря наличию у них острых граней. В зависимости от областей применения алмазного инструмента и условий эксплуатации износ основных компонентов инструмента может отличаться. Это требует пересмотра подходов к выбору состава связок, их износостойкости, характера расположения алмазов в рабочем слое и т. п.

Существуют универсальные способы повышения эксплуатационных характеристик алмазного инструмента, такие как, использование более прочных алмазных порошков или применение в производстве мелкодисперсных порошковых связок для лучшей спекаемости и

прочности металлоалмазных композитов. Далее подробно будут описаны методы, применяемые для определенных задач и видов инструмента.

1.4.1. Равномерность распределения элементов в связке (соосаждение гидроксидов металлов с восстановлением; МЛ; распыление многокомпонентных расплавов)

После отказа от кобальта основных производителей алмазного инструмента и порошковых связок возникла проблема создания многокомпонентных порошковых связок, обладающих комплексом высоких механических свойств и износостойкости. Создание порошковых смесей путем простого механического перемешивания элементных металлических порошков не всегда отвечает требованиям к связкам. Существенные отличия по крупности металлических порошков различной природы (от 1 мкм до 250 мкм) могут привести к локальной неоднородности связок по составу и плохо прогнозируемому взаимодействию с алмазным монокристаллом. Также такие порошковые смеси имеют склонность к сегрегации при продолжительном хранении и транспортировке. По этой причине для создания однородных многокомпонентных порошковых связок используют различные методы, например, соосаждение гидроксидов металлов с последующим восстановлением, механическое легирование, распыление многокомпонентных расплавов.

Основные мировые производители многокомпонентных порошковых связок, компании Umicore и Eurotungstene, используют химические методы получения порошков, в частности, соосаждение гидроксидов металлов с их последующим восстановлением [11]. Термин соосаждение относится к процессу получения однородной смеси из металлических соединений, содержащей два или более катионов, посредством реакции осаждения. Этот метод является одним из важнейших методов синтеза шпинелей, содержащих два и более типа металлических элементов. Преимущество метода соосаждения заключается в создании материалов с различным масштабом гетерогенности, за счет проведения различных химических реакций в растворе. В этом процессе исходными компонентами могут быть хлориды, нитраты или сульфиды Fe, Ni, Co и т. д. Раствор прекурсоров готовят в соответствующих растворителях. Для инициирования процесса осаждения необходимо применить щелочной раствор, например, NaOH. Полученный в ходе реакции осадок фильтруется, промывается и сушится перед дальнейшей обработкой. Для получения металлов из соединений (гидроксидов), приготовленные образцы необходимо прокалить и восстановить [116]. Данный метод подходит для многотоннажного производства. К его недостаткам можно отнести дороговизну оборудования и необходимость регулирования pH при изменениях химического состава смеси.

Другим методом, обеспечивающим получение многокомпонентных порошковых материалов с гомогенным распределением компонентов, является механическое легирование (МЛ) или механохимический синтез [117–119]. Данный метод основан на химическом

взаимодействии между металлическими компонентами в твердой фазе, активируемом в результате интенсивного механического воздействия. МЛ может быть реализовано в аппаратах типа планетарных центробежных мельниц (ПЦМ), вибрационных мельниц, аттриторов и т.д. Механическое воздействие на порошковые смеси при МЛ носит импульсный характер [119], и одним из важнейших результатов данного воздействия является измельчение и взаимное перемешивание компонентов до такого уровня, при котором размерные факторы перестают быть лимитирующими для диффузионных процессов в фазообразовании [119].

Отличают три типичных механизма фазообразования при МЛ в зависимости от пластичности обрабатываемых материалов: «пластичный – пластичный», «пластичный – хрупкий» и «хрупкий – хрупкий» [117]. Для металлических систем, применяемых для получения порошковых связок алмазного инструмента, наиболее часто фазообразование будет протекать по первому механизму. Впервые подробное описание такого механизма было дано в работе [120]. Авторами показано, что образование новых фаз или твердых растворов протекает за счет многократно повторяющихся процессов деформации и холодной сварки между порошковыми компонентами. На первой стадии МЛ происходит деформация частиц порошка при ударном воздействии размольных тел. Затем они соединяются в прочные агломераты под действием сил Ван-дер-Ваальса. С увеличением длительности процесса МЛ структура композиционных гранул меняется от слоистой к «закрученной», происходит деформационное упрочнение металлов, приводящее к существованию хрупкого разрушения наряду с пластическим. Результатом МЛ может быть синтез новых соединений (интерметаллидов) или твердых растворов замещения или внедрения. Причем благодаря импульсному высокоэнергетическому воздействию возможно получение метастабильных твердых растворов на основе элементов, не имеющих взаимной растворимости [121–123]. К основным недостаткам метода МЛ обычно относят низкую производительность. Однако в настоящее время появились планетарные центробежные мельницы с высоким центробежным фактором (более 100 g), способные обрабатывать до 3000 кг порошковых смесей в месяц. Другим важным недостатком является неизбежное загрязнение порошковой смеси материалом размольных тел и стенок барабанов [119]. Однако учитывая, что в большинстве случаев они изготавливаются из стали, а во многих порошковых связках присутствует железо, данный недостаток не представляется критичным.

Первые работы по получению многокомпонентных порошковых связок методом МЛ проведены на рубеже 1990-2000-х гг [124]. В данной работе метод МЛ был применен для получения связок на основе бронз. Удобство и доступность методики привлекли внимание ряда ученых, которые использовали ее впоследствии для получения связок в системах Cu-Al-C-O [125], Fe-Ni-Cu-Sn-C [126], Cu-Al-C-O-Zn [127], Cu-Sn-Ti, Fe-Ti [128], а также на основе сталей с добавками бронз [129]. В данных работах порошковые смеси, полученные методом МЛ, уже

имели требуемый фазовый состав, или имели слоистую структуру на основе исходных компонентов для активации процесса спекания. Как показано в большинстве приведенных работ, основными преимуществами метода МЛ являются возможность равномерного распределения компонентов, а также формирование нанокристаллической структуры, что положительно влияет на прочность и износостойкость связок.

Порошки многокомпонентных сплавов могут быть получены путем распыления расплавов водой или воздухом. Данная технология обеспечивает получение порошков сферической формы с контролируемым гранулометрическим составом. Уникальная морфология распыленных порошков делает их востребованными в развивающемся направлении изготовления металлоалмазных композитов аддитивными методами. Данный метод является высокопроизводительным и конкурирует с химическими методами производства, предлагая такие преимущества, как вариативность химического состава связок и экологическая безопасность [130,131]. По возможности получения порошков из ограниченно растворимых или не растворимых друг в друге материалов, распыление расплавов является конкурентом механического легирования. Большинство представленных в научной литературе составов связок для алмазного инструмента основаны на системах с ограниченной растворимостью элементов: Fe-Cu-Sn-Zn-Ni [132], Fe-Co-Cu-Sn-Ni [130], Cu-Fe-Co-Sn-Zn-(Cr-Ti) [131].

1.4.2. Плакирование алмазов

Одной из основных функций связок в алмазном инструменте является удерживание алмазных монокристаллов в рабочем слое. В ряде случаев, особенно это касается связок на основе меди или бронз, взаимодействие между компонентами является недостаточным для того, чтобы обеспечить высокую адгезию [133–135]. Для решения этой проблемы проводят плакирование алмазов металлическими покрытиями или покрытиями на основе различных соединений металлов (карбидов). Материал покрытий должен хорошо смачивать как алмаз, так и материал матрицы, для того, чтобы обеспечить взаимодействие и прочную химическую связь между компонентами композита. Одним из важных требований к материалу покрытия является значение коэффициента термического расширения, близкое к алмазу. Известно, что алмаз является материалом с самым низким коэффициентом термического расширения (КТР): $\alpha = 1{,}06 \times 10^{-6}$ 1/K [136]. КТР меди отличается более чем на порядок – 17×10^{-6} 1/K [137]. КТР железа, также часто используемого в составе связок, – $11{,}7 \times 10^{-6}$ 1/K [138]. Отличия по значению КТР могут приводить к возникновению высоких внутренних напряжений на границе раздела «металл-алмаз», способных развиться до дефектов и микротрещин.

Учитывая то, что алмаз под действием высоких температур, а также металлов-катализаторов фазового перехода в графит (никеля, железа, кобальта и ряда других металлов) может графитизироваться, не менее важную роль играет защитная функция покрытий. Они

должны предохранять алмаз от контакта с металлами-катализаторами и кислородом, если процесс консолидации осуществляется не в защитной атмосфере [37,139].

В работе [2] предложено следующее объяснение преимущества использования покрытий на алмазе. В процессе эксплуатации инструмента металлическая связка испытывает сильные напряжения со стороны алмаза, которые сопровождаются пластической деформацией и могут привести к нарушению адгезии между связкой и алмазным монокристаллом. Коэффициент трения между алмазом и большинством металлов крайне низкий и составляет 0,1-0,15. В этих условиях алмаз может легко перемещаться по границе раздела со связкой и выпадать из рабочего слоя. Иной механизм закрепления будет при наличии покрытия на алмазе. Значительные силы трения приведут к повышению напряжений, необходимых для пластической деформации связки, и уменьшат подвижность алмазов [140]. Таким образом, покрытие может обеспечить иной в отличие от механического зацепления связки механизм удержания алмаза в рабочем слое композита.

Наиболее часто на алмаз наносят покрытия на основе карбидообразующих металлов: титана [141–145], молибдена [38,101], вольфрама [146–148], хрома [149]. Бор и кремний также могут использоваться для получения покрытий и они на границе раздела с алмазом могут формировать промежуточные слои на основе карбидов B_4C [37] и SiC [150]. Активно применяются также покрытия на основе некарбидообразующих элементов, в первую очередь, никеля и меди [151,152]. За счет нанесения данных металлов на алмаз удается решить несколько задач: повысить прочность сцепления связки с алмазом, создать хороший контакт со связкой за счет диффузионных процессов между металлическими компонентами, защитить алмаз от окисления и обеспечить отведение тепла и области контакта. В некоторых случаях на алмазы могут наносить оксидные покрытия, например, на основе Al_2O_3 [153] или CeO_2 [154].

Методы нанесения покрытий на основе карбидообразующих элементов подразделяются на две категории: 1) без протекания межфазной реакции в процессе нанесения покрытия (химическое соосаждение, магнетронное распыление), 2) при протекании реакций на границе раздела (нанесение покрытия в солевой ванне, химическое осаждение из газовой фазы, высокотемпературное вакуумное осаждение из газовой фазы + диффузионное покрытие, вакуумное испарение и конденсация) [155].

В последние годы появилась тенденция перехода от однослойных покрытий к двойным и многослойным [156]. Двухслойные покрытия обеспечивают существенное повышение прочности на границе раздела между алмазом и металлом. Вэй и др. [157] использовали микроволновой нагрев соляной ванны в сочетании с химическим осаждением, чтобы сначала покрыть поверхность алмазных частиц слоем металлического вольфрама, а затем осадить на внешнюю поверхность вольфрамового подслоя медь. В результате прочность на изгиб композита

с покрытием достигла 630 МПа, что на 93,3 % больше по сравнению с композитом без покрытия. В работе [158] показано влияние двухслойных покрытий Cu-Ti на механические и теплофизические свойства металлоалмазных композитов с медной матрицей. Внутренний слой на основе титана толщиной 1 мкм наносился методом вакуумного испарения для обеспечения адгезии к алмазу, затем слой меди наносился методом химического осаждения. Композиты на основе плакированных алмазов с медной матрицей имели высокую прочность при изгибе, твердость и теплопроводность: 153 МПа, 149 HV и 258.04 Вт/м·К соответственно.

В современной научной литературе есть данные о других новых методах получения покрытий на алмазе. В работах [159,160] показана возможность нанесения покрытий на основе хрома методом термодиффузионной металлизации. Для этой цели алмазные монокристаллические порошки крупностью 315/250 и 250/200 мкм смешивали с тонкодисперсными порошками хрома (около 1 мкм) и проводили двухступенчатый отжиг: при 600 °С в течение 30-45 минут и при 1100 °С в течение 5 минут. В процессе отжига на поверхности алмаза сформировались карбиды хрома Cr_3C_2, Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$, которые обеспечивали высокую прочность сцепления с матрицей состава WC–6%Co–Cu. Металлизация алмаза таким методом увеличила производительность инструмента на 39 %.

В работе [161] показана возможность получения покрытий карбида титана на алмазах методом микроволнового спекания. В работе были использованы смеси из порошков алмаза и высокодисперсного гидрида титана TiH_2. Их спекание осуществляли в диапазоне температур 660-860 °С, при которых происходит разложение гидрида титана на металлический титан и газообразный водород. Полученные покрытия являются двухфазными и состоят из TiC и Ti. Авторами показано, что коэффициент диффузии углерода в TiC ниже, чем титана в TiC. Таким образом, скорость диффузии титана по направлению к алмазу выше, чем углерода во встречном направлении, и это создает избыток металлического титана в покрытии.

Покрытие на алмазах может быть получено методом разложения металлоорганических соединений [162], например, карбонила вольфрама $W(CO)_6$, никелоцена $Ni(C_5H_5)_2$. Наличие металлических покрытий способствует уплотнению при спекании композитов (относительная плотность составляла 97 %).

1.4.3. Введение адгезионно-активных элементов

Исторически самым подходящим материалом связки для алмазного режущего инструмента является кобальт. Кобальтовые связки отличались сочетанием высокой твердости, прочности, пластичности, спекаемости, а также сродством к алмазу [163]. Сложившийся к 1990-м годам дефицит на мировом рынке кобальта подтолкнул производителей алмазного инструмента к разработке альтернатив на основе железа и меди. Это привело к большему распространению бронзовых связок и созданию сплавов системы Cu-Fe-Co. К ним можно

отнести связки NEXT (Eurotungstene, Франция) и Diabase-V21 (Dr. Fritsch, Германия) [18,163]. Преимущества этих сплавов и их распространенность на рынке порошковых связок обуславливалась низкой стоимостью, низкой температурой консолидации за счет высокого содержания меди и достаточно высокого уровня механических свойств. В работе [164] приведены наиболее важные характеристики Cu, Co и Fe, рассматриваемые в алмазном инструменте. Эти данные приведены в таблице 1. Железо и кобальт не образуют не являются сильными карбидообразующими элементами, а медь не растворяет в себе углерод. Поэтому взаимодействие такого рода связок с алмазом заключается в частичной графитизации его поверхности и растворении сформировавшегося графита в металлической матрице, что продемонстрировано в работе [20].

Таблица 1 – Краевой угол смачивания и поверхностная энергия Cu, Co и Fe с алмазом (взято из работы [164])

Металл	Температура, °C	Краевой угол смачивания, град	Поверхностная энергия, Дж/м^2
Co	1500	48	3,20
Cu	1100	145	0,23
Fe	1550	37	3,34

Для того чтобы увеличить значение энергии отрыва алмаза от связки и активировать химическое взаимодействие между компонентами композита было открыто направление по легированию связок адгезионно-активными элементами, как правило, сильными карбидообразующими элементами: Ti, Cr, Mo, W, Zr и др.

Отличия в формировании промежуточного слоя на границе раздела металл-алмаз показаны в ряде работ, где методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) изучалось строение и фазовый состав композитов со связками из Ni, Ni-Cr и Cr, спеченных при различных температурах [165–168]. В работе [165] изучены процессы каталитической графитизации алмаза, находящегося в контакте с наночастицами Ni. Показано, что каталитическая графитизация может осуществляться двумя механизмами в зависимости от кристаллографической ориентации грани алмаза. Важные результаты о стадийности образования карбидных фаз на границе раздела «Cr-алмаз» получены в образцах, изготовленных традиционными методами порошковой металлургии [166] и магнетронным напылением [167]. В данных работах установлено, что на первой стадии хром катализирует переход алмаза в разупорядоченную или аморфную модификацию, а затем взаимодействует с углеродом с образованием карбида Cr_7C_3 и последующим насыщением до C_3C_2. В работе [168] показаны

особенности взаимодействия в более сложной системе – с металлической матрицей Ni-Cr, где один из элементов является ярко выраженным металлом-катализатором перехода «алмаз-графит», а второй – сильным карбидообразующим металлом. Авторами обнаружено, что именно никель активирует процесс графитизации, а образующийся графит расходуется на формирование карбидов хрома. Отличия в фазообразовании на границе раздела «металл-алмаз» при наличии карбидообразующих элементов и без них значительны. Однако в настоящее время подробных исследований адгезии связок по отношению к алмазному монокристаллу проведено не было или проведены на уровне качественной оценки.

Адгезионно-активные компоненты могут быть использованы в связках как на основе меди, так и на основе железа.

Введение в медную связку всего 11 % олова и 0,7 % титана привело к уменьшению краевого угла смачивания относительно алмаза при температуре 1100 °C с 145 до 7 градусов [164]. Сплавы Cu-Sn-Ti с различными концентрациями основных компонентов и разными легирующими добавками активно используются при изготовлении алмазной проволоки [49,169].

Титан редко используется в качестве основного компонента связок для алмазного инструмента. Как правило, это связано с высокими температурами, необходимыми для его консолидации до беспористого состояния. В работе [170] показана возможность использования связок состава $Ti_{87}Ni_{13}$ в алмазном инструменте. Благодаря наличию в системе Ti-Ni эвтектики с температурой плавления 943 °C данные связки спекают при относительно низких температурах (930 °C), при которых не происходит значительной деградации алмаза. Связки Ti-Ni демонстрировали высокую адгезию по отношению к алмазу, даже в случае высокого выступания монокристаллов над поверхностью связки, а также хорошее сочетание механических свойств и эрозионной стойкости.

1.4.4. Упорядоченное расположение алмазов

В начале 2000-х годов компания Shinhan (Южная Корея) разработала технологию изготовления спеченных алмазных сегментов с упорядоченным расположением алмазов (Arix). Данная технология позволяет изготавливать инструмент, в котором алмазные зерна располагаются на определенном расстоянии друг от друга в трех измерениях, благодаря чему повышается эффективность использования СТМ [171,172]. В основе данной технологии лежит использование метода «адсорбции отрицательного давления». Установка для изготовления сегментов состоит из микрокомпьютера, спектрометра, компрессора, импульсного генератора, устройства подачи порошков. С помощью программного обеспечения выполняется проектирование упорядоченного расположения алмазных зерен и выбирается расстояние между ними. В работе используются гранулированные порошки связок с алмазом. Важным требованием является форма гранул, близкая к сферической. Роботизированная установка осуществляет

укладку гранул в пресс-форму для холодного прессования согласно программе. Сначала порошок матрицы прессуется в плоскую тонкую пластину. Верхний пуансон, которым производят подпрессовывание, имеет сферические выступы, вдавливающие алмазные зерна в нижележащий слой порошка. Затем операция повторяется со смещением верхнего пуансона таким образом, чтобы создать укладку алмазов требуемой конфигурации. Полученная заготовка консолидируется методом горячего прессования при давлении 25 МПа и температуре 900 °С с изотермической выдержкой 3 минуты. Авторами [171] установлено, что в одинаковых условиях резки или сверления инструмент с упорядоченным расположением алмазов обладает на 13,1 % большей производительностью и на 11,5 % более продолжительным сроком службы. Такой способ усовершенствования инструмента позволяет снизить расход СТМ на 5 %.

1.5. Области применения и режимы обработки различных материалов алмазным инструментом

Для выбора оптимального состава связки, размера и концентрации абразива в отрезных сегментных дисках, кольцевых сверлах, канатных пилах и других инструментах необходимо знание свойств обрабатываемого материала. Выбор метода резки и его экономическая эффективность во многом зависят от характеристик и требуемого объема обрабатываемого материала [12].

В настоящее время существует несколько методик, позволяющих оценить обрабатываемость различных материалов. На основе массива эмпирических данных о различных характеристиках пород могут быть подобраны условия их обработки.

Основным показателем эффективности резания при обработке природного камня является удельная работа резания (specific cutting energy SE_{cut}). Обычно этот параметр зависит от условий обработки, а также минералого-петрографического состава и физико-механических свойств обрабатываемой породы. Предыдущие исследования, в которых изучались и развивались взаимосвязи между различными переменными, участвующими в процессах огранки природного камня, в основном были сосредоточены на данных лабораторных испытаний.

Как правило, на практике при выборе типа инструмента и связки руководствуются стандартными рекомендациями для того или иного типа обрабатываемого материала [173]. Тем не менее, один и тот же тип породы, например, гранит, может отличаться по минералогическому составу, размеру зерна и другим параметрам, которые могут влиять на производительность резания или сверления.

Для упрощенной оценки обрабатываемости материалов резанием алмазным инструментом используют данные микротвердости [174]. Твердость пород является основным фактором, влияющим на износ алмазного инструмента. Однако в настоящее время разработано

несколько более точных моделей, прогнозирующих механизм резания с учетом различных характеристик обрабатываемых пород.

Для построения моделей используют следующие эмпирические данные об обрабатываемых материалах [175]: предел прочности при одноосном сжатии, «Бразильский» тест, индекс прочности при точечном нагружении, предел прочности при изгибе, твердость по Шору, определение прочности методом Молоток Шмидта, скорость ультразвукового импульса, водопоглощающая способность, кажущаяся плотность и открытая пористость.

Затем проводят корреляцию этих данных с удельной работой резания, определенной экспериментально [175].

Удельная работа резания – это энергия, необходимая для обработки определенного объема материала резанием. Эффективность процесса обработки является максимальной при минимальном значении данного параметра. Удельная работа резания может быть рассчитана двумя методами. С одной стороны, она является функцией параметров обработки, характеристик инструмента, минералогического состава и физико-механических свойств обрабатываемой породы [176]. Она может быть рассчитана по формуле (1):

$$SE_{cut} = \frac{E_t}{Q}, \quad (1)$$

где SE_{cut} – удельная работа резания, Дж/мм^3;

E_t – энергия, затраченная в процессе резания, Дж;

Q – объем материала, обработанный резанием, мм^3.

Для каждого реза в отдельности удельная работа резания может быть определена по формуле (2):

$$SE_{cut} = \frac{Pt}{V_f T dw}, \quad (2)$$

где P – средняя мощность в процессе резания, Вт;

t – время резания, с;

V_f – скорость подачи, м/мин;

d – глубина реза, мм;

w – средняя ширина реза, мм.

Как правило, твердые, плотные и мелкозернистые материалы шлифовать труднее, чем крупнозернистую или пористую керамику. Как и в случае с другими материалами, давать общие рекомендации по оптимальному выбору условий шлифования нецелесообразно, поскольку обрабатываемость заготовки, ее форма, поверхность и размерные характеристики будут зависеть

не только от характеристик материала, но также от конструкции и жесткости шлифования. машина. Кроме того, было обнаружено, что на оптимальные параметры механической обработки сильно влияют такие факторы, как температура обжига, размер кристаллитов, плотность, тип и распределение добавок и остаточная пористость. Следовательно, оптимальное сочетание состава алмазного круга и условий обработки часто приходится устанавливать опытным путем [2].

1.5.1. Особенности резки различных материалов

Мрамор

Мрамор является относительно мягким и плотным материалом, состоящим преимущественно из карбонатов кальция с добавками слюды, кварца, оксидов железа и графита [177]. Его свойства: предел прочности при одноосном сжатии 63,4 МПа, предел прочности при изгибе 17 МПа, предел прочности при растяжении 4,8 МПа, твердость по Кнупу 156, пористость 0,2 % [178]. Согласно данным, приведенным в работе [179], все коммерчески доступные связки компании Umicore, от кобальтовых и сплавов на основе Co-Fe-Cu до мягких на основе бронз, по износостойкости соизмеримы с мрамором. Поэтому при их использовании следует учитывать, что в зоне резания будет образовываться шлам с низкой абразивной способностью. Таким образом, инструмент для обработки мрамора должен оснащаться связками с низкой твердостью и износостойкостью, для того чтобы обеспечить работу инструмента в режиме самозатачивания.

В работе [178] исследовано влияние связок на основе бронз Cu-Sn-Co-Fe на служебные свойства АОСК при резке мрамора. Авторами рассмотрены сплавы с различным соотношением компонентов, а также использование различных концентраций алмаза и их фракционный состав. Эффективность оценивалась по рассчитанному значению удельной работы резания. Самое низкое значение параметра SE_{cut} было у инструмента со связкой состава 67,87%Cu – 15,13 % Fe – 14,11 % Co – 4,31 % Sn. Данный состав характреизовался самой низкой твердостью (185 HV) среди шести исследованных составов и обеспечивал работу инструмента с малой мощностью, низким уровнем шума и высоким качеством обрабатываемой поверхности.

В работе [180] в качестве связок для сегментов ОСД использовались сплавы на основе латуни и бронзы с добавкой небольших концентраций кобальта. Данные связки обладали низкой износостойкостью и твердостью (79 HRB). Установлено, что высокая производительность при резке мрамора обеспечивается при увеличении концентрации и крупности СТМ, уменьшении доли кобальта в составе и, как следствие уменьшении твердости. Износ при использовании связок на основе латуни происходит по нескольким механизмам. Основной вклад вносит абразивный износ за счет истирания поверхности связки мелкими частицами шлама, формирующегося при царапании мрамора зернами СТМ. Большую роль играет усталостный износ вследствие длительных циклических ударных нагрузок на алмазные зерна, провоцирующих создание сети микротрещин в областях, примыкающих к СТМ. Кроме того,

большое количество микроцарапин без преимущественной ориентации на поверхности инструмента после испытаний указывает на эрозионный износ связки.

В работе [177] обосновано применение в инструменте для резки мрамора твердых связок, но легко изнашиваемых вследствие абразивного, эрозионного износа и износа под действием ударных нагрузок. Данный подход получил развитие в работе [181]. В ней авторы использовали в качестве основы связки бронзу (90 Cu-10 Sn) и модифицировали ее твердыми и хрупкими частицами B_4C и SiC. Были получены сегменты со слоистой микроструктурой, в которых слои бронзы, модифицированной твердыми добавками, чередовались со слоями чистой бронзы. Такой подход позволил, с одной стороны, получить сегменты с достаточно высоким сопротивлением ударным нагрузкам, а с другой стороны, достичь низкой износостойкости, благодаря выкрашиванию микрообъемов связки под действием ударных нагрузок.

Одним из способов адаптации связок к резке малоабразивных материалов является замена кобальта как легирующей добавки на железо. Связки Cu-Sn-Ni-X%Fe, где (X = 30, 50, 80) продемонстрировали оптимальную износостойкость при использовании в канатных пилах для обработки мрамора. Замена кобальта на железо позволила уменьшить износостойкость и увеличить пластичность связок, что повлияло на характер износа алмазов (уменьшение доли хрупко разрушенных зерен и зерен с закругленными гранями) и обеспечило работу инструмента в режиме самозатачивания.

Гранит

Гранит является магматической горной породой на основе полевого шпата (60-65%), 20-30% кварца и 5-10% слюды. Гранит обладает достаточно высокой твердостью и, как правило, имеет однородную микроструктуру.

В процессе резания гранита алмазный инструмент изнашивается по четырем основным механизмам: (1) абразивный износ за счет микроцарапания поверхности инструмента твердыми частицами кварца, плагиоклаза и ортоклаза, входящими в состав гранита; (2) усталостный износ – присущ алмазам при длительной эксплуатации инструмента, когда в нем постепенно накапливаются дефекты и сглаживаются острые грани; (3) ударный износ – наблюдается в момент касания инструментом поверхности обрабатываемого материала при больших скоростях; в этом случае может происходит выкрашивание алмазных зерен; (4) эрозионный износ – при воздействии потока жидкости, содержащей абразивные частицы, образовавшиеся в процессе резки [182,183]. При выборе связки для алмазного инструмента, предназначенного для обработки гранита, необходимо учитывать различия гранитов по механическим свойствам и химическому составу для того, чтобы инструмент работал в режиме самозатачивания [179]. Благодаря высокой

твердости гранита в инструменте возможно использование сложнолегированных связок, в том числе содержащих кобальт и тугоплавкие металлы [184].

Порошки и сплавы кобальта благодаря высоким механическим свойствам чаще всего используются в качестве основы связок в процессе резки гранита [182]. Однако из-за высокой стоимости кобальта в последние годы его заменяют на близкие по физико-механическим свойствам материалы, прежде всего на сплавы на основе железа. Часто используемой добавкой в связках является бронза, она вводится для заполнения при жидкофазном спекании. Вольфрам (W) и другие карбидообразующие элементы также могут быть добавлены в небольших количествах для предотвращения роста зерен и повышения механических свойств. Вольфрам также может быть добавлен для образования прочной химической связи между алмазным монокристаллом и связкой, что может увеличить срок службы инструмента. Дополнительное повышение адгезии связки к алмазу достигается при их плакировании Ti, Cr, Si, V и W.

В работе [179] приведены результаты стендовых испытаний по резке гранита алмазными сегментами с разными типами связок в системе Co-Cu-Fe-Sn, полученными методом горячего прессования и спеканием без приложения давления. Авторы исследовали износостойкость сегментов при резании гранитов пяти видов, отличающихся по минералогическому составу. Лучшим сочетанием скорости резания и износостойкости обладали сегменты со связкой Co-Cu-Fe. Данная связка имела предел прочности при изгибе 833-989 МПа, твердость 2533-2796 HV.

Для сверления гранита применялись связки Fe-Ni-WC [38]. В данной работе показано, что сверла с сегментами на основе связки Fe-Ni-WC и содержанием алмазов 20 об. % работали в режиме самозатачивания в присутствии охлаждающей жидкости. Также установлено влияние покрытия Mo_2C на алмазах. Наличие такого покрытия позволило улучшить адгезию связки к алмазу и увеличить максимальную высоту выступания алмаза над поверхностью сегмента.

В работе [185] в качестве связки использованы сплавы Cu-Sn-Fe с твердостью 70-90 HRC и ударной вязкостью 2-10 Дж/мм^2. По результатам проведенных испытаний по резке гранитов различных видов установлено, что чем выше абразивность гранита по шкале CAI, тем выше износ инструмента за счет абразивного и эрозионного износа связки, а также хрупкого разрушения алмазных зерен.

Перспективной добавкой для повышения эксплуатационных характеристик инструмента при обработке гранита является графит. В работе [186] в качестве связки был использован состав марки LM156 – 50 % Co – 50 % бронзы (90Cu-10Sn). В данный сплав вводили графитовый порошок размером 40 мкм в количестве от 2,5 до 5 масс. %. Добавки графита, с одной стороны, увеличивают расход инструмента (скорость износа), с другой стороны, обеспечивают работу при меньшем энергопотреблении.

Песчаник

Песчаник является горной породой, состоящей преимущественно из частиц кварца размером от 0,05 мкм до 2 мм, соединенных связующим веществом. Он находит применение в строительстве и декоративно-прикладном искусстве. Из-за высокого содержания кварца песчаник является высокоабразивным материалом, обработка которой сопровождается значительным износом алмазного инструмента. Для того чтобы повысить срок службы инструмента связку для него делают из износостойких материалов.

В работе [187] показано успешное применение связок на основе высокоэнтропийного сплава $Cu_{35}Ni_{25}Co_{25}Cr_{15}$ с добавлением карбида вольфрама. Данная связка обладала твердостью 235 HV и пределом прочности при изгибе 1022 МПа, что существенно превышает характеристики обычно используемой связки 663Cu-Co-WC (122 HV и 774 МПа соответственно). Инструмент со связкой на основе ВЭС как по значению удельной работы резания (1,03 Дж/мм^3), так и по износостойкости превосходил аналоги.

В работе [188] при сравнительных стендовых испытаниях по резке песчаника промышленно выпускаемая связка Next100 демонстрировала такую же износостойкость, как и кобальтовая связка. Таким образом, показано, что связка Cu-Fe-Co с однородным и мелкодисперсным строением может заменить кобальтовые связки при резке высокоабразивных материалов.

Бетон

Бетон – это искусственный строительный материал, основу которого составляют песок, щебень и минеральные связующие вещества. Обработка бетона связана с высоким износом инструмента из-за наличия в нем большого количества абразивного кварцевого песка. По этой причине связки алмазного инструмента, предназначенного для обработки бетона и железобетона, изготавливают из износостойких сплавов.

Одним из распространенных подходов для увеличения износостойкости металлических связок является добавление тугоплавких металлов или их карбидов. В ряде работ указывается на положительное влияние добавок карбида вольфрама WC на срок службы инструмента [2,189]. Однако применение вольфрама в больших концентрациях будет сильно влиять на стоимость связок. В качестве альтернативы в настоящее время производители инструмента используют многокомпонентные связки на основе железа.

В работе [190] показано, что сплавы Fe-Mn-Cu-Sn не уступают по износостойкости кобальтовым связкам и композитам состава Co-20%WC. Они были получены методом МЛ из порошков железа, ферромарганца и бронзы. Установлено, что высокоэнергетическая обработка порошковых смесей позволяет добиться ультрамелкозернистой структуры, равномерного

распределения компонентов и стабилизации аустенита. Дополнительное повышение износостойкости связки Fe-Mn-Cu-Sn было реализовано за счет введения микронных частиц SiC, Al_2O_3, and ZrO_2 [191]. Данные добавки позволили повысить твердость на 16-50 % (до 350-450 HV) и износостойкость при сверлении бетона в два раза.

Близкой твердостью и износостойкостью к сплавам Co-WC характеризуются сплавы в системах Cr-Fe и Cr-Ni-Fe с добавками небольших концентраций меди и никеля [25]. Показано, что легирование связок на основе железа хромом позволяет получить материал с высокой твердостью (38 HV) и прочностью при изгибе (900 МПа). Данные связки характеризовалась хорошей адгезией к алмазному монокристаллу благодаря формированию на границе раздела карбидов хрома. Кольцевые сверла, оснащенные связками на основе Cr-Fe демонстрировали высокую производительность и срок службы при сверлении бетона.

Чугун

Чугун и другие сплавы на основе железа широко применяются в строительстве, машиностроении, при производстве труб, в нефтегазовой промышленности благодаря высоким механическим свойствам, надежности, долговечности, низкой стоимости. Алмазный инструмент может быть использован для обрезки литниковых систем, резки труб и при выполнеии других операций. Как правило, для резки чугуна используются инструменты на полимерных связках или со связками, нанесенными гальваническим методом (однослойные). Оба типа инструментов обеспечивают высокую производительность, однако характеризуются низким сроком службы [192].

К проблемам, существующим при обработке сплавов на основе железа алмазным инструментом, можно отнести низкую химическую и термическую стойкость алмазов. В процессе обработки чугуна, в результате воздействия высоких температур в зоне резания алмаз может переходить в стабильную модификацию (графит), изнашиваться и растворяться в обрабатываемом материале [193]. Сплавы на основе железа способствуют износу алмаза, так как железо является катализатором фазового перехода «алмаз-графит». При контакте с железом температура начала графитизации алмаза может быть снижена с 1000 °C до 700 °C [194].

Обеспечение высокого уровня режущих свойств в инструменте возможно при использовании альтернативных видов СТМ, не подверженных высокому износу при контакте со сплавами на основе железа, а также обладающими более высокой термостойкостью. Таким СТМ является кубический нитрид бора (cBN) – синтетический материал с тем же типом кристаллической решетки, как у алмаза, высокой твердостью (50-58 ГПа [195]), теплостойкостью (до 1500 °C) и малым химическим сродством к железу. Тем не менее, cBN уступает алмазу по статической прочности и поэтому редко применяется в инструменте, работающим при больших

нагрузках. Как правило, cBN входит в состав сегментов шлифовального инструмента для обработки сталей и чугунов [196]. Связка в этом инструменте изготавливается из сплава Cu–Sn–Ti, обладающей низкой износостойкостью и обеспечивающей надежное удержание СТМ в рабочем слое за счет химического взаимодействия с титаном (с образованием TiB_2 и TiN).

При резке сталей и чугунов образуется мало абразивного шлама, который может быть вовлечен в процесс изнашивания связки, что является необходимым условием для работы инструмента в режиме самозатачивания. В связи с этим для обработки пластичных материалов целесообразно использовать однослойные инструменты – со связками, полученными гальваническим методом или методом активной пайки. В работе [193] приведены результаты исследований эксплуатационных свойств шлифовального инструмента со связкой на основе сплава Ni-Cr, полученной методом активной пайки. Такой инструмент демонстрировал в 2,7 раза большую производительность по сравнению с инструментами на полимерных связках.

Одним из способов решения проблемы заполировывания алмазного инструмента при резке чугуна является применение в качестве связок хрупких, легко разрушаемых в процессе эксплуатации материалов. В работе [197] показаны преимущества использования легкоплавких керамических связок, в том числе содержащих порообразующие компоненты. Увеличение пористости инструмента создает более благоприятные условия для интенсивного резания материалов. Наличие крупных пор обеспечивает удаление шлама и стружки, а также способствует охлаждению сегментов за счет циркуляции охлаждающей жидкости. Установлено [198], что примение пористых алмазных инструментов позволяет снизить температуру в зоне резания в 1,5–2,1 раза до 300–500 °C, что значительно ниже порога термического разрушения алмаза. При этом также достигаются увеличение скорости резания, увеличение стойкости инструмента за счет сокращения частоты правки, снижение риска пережогов за счет высокой проницаемости алмазоносного слоя, снижение остаточных напряжений. Примером керамической связки для алмазного инструмента может быть композиция $Na_2O–B_2O_3–SiO_2$ [198].

Повышенный износ связки для реализации эффекта самозатачивания может быть достигнут при изготовлении алмазного инструмента аддитивными методами. Пример такого инструмента приведен в работе [199]. Сегменты инструмента были получены методом селективного лазерного сплавления (СЛС). В качестве матрицы использован алюминиевый сплав AlSi10Mg, алмазный порошок имел размеры 62-75 мкм. Данный инструмент работал в режиме самозатачивания, обладал контролируемой структурой пор и пористостью, а также достаочно высокой производительностью. АОСК, изготовленные методом СЛС, обеспечивали высокое качество обрабатываемой поверхности. В отличие от АОСК со связками, нанесенными гальваническим методом, шероховатость поверхности не зависела от глубины подачи.

1.5.2. Сухое или мокрое резание

В некоторых случаях резку или сверление железобетона необходимо производить в «сухих» условиях, то есть без подачи охлаждающей жидкости в зону резания. Такая обработка востребована при проведении работ по изготовлению технологических отверстий или проемов в железобетоне в ряде задач: на объектах, где присутствует химическое или радиационное загрязнение; внутри зданий, где закончены интерьерные работы; при изготовлении в зданиях вентилируемых фасадов. В этих условиях необходимо решение нескольких задач при создании высокопроизводительного инструмента. Алмазные сегменты при «сухом» контакте со стальной арматурой сразу теряют режущую способность из-за деградации алмазов в зоне контакта. Это объясняется рядом факторов. Во-первых, графитизацией алмазов из-за длительного взаимодействия с железом (металлом-катализатором перехода алмаза в графит), во-вторых, окислением и графитизацией алмазов в результате развивающихся при сухом резании высоких температур, в-третьих, заполировыванием рабочего слоя инструмента из-за отсутствия абразивного шлама. Кроме того, материал связки инструмента для сухой резки должен сохранять прочность при повышенных температурах, а способ установки сегментов – обеспечивать их закрепление на корпусе (лазерная сварка имеет преимущества перед пайкой).

Работы, посвященные сухой резке различных материалов, касаются определения оптимальной геометрии сегментов или дизайна инструмента [200]. Для долговечности инструмента требуется соблюдение определенного расстояния между сегментами, необходимого для циркуляции воздуха и охлаждения. При разработке связки следует учитывать следующие особенности процесса сухой резки. Основными механизмами износа в данном случае являются налипание обрабатываемого материала на поверхность инструмента и растрескивание рабочего слоя. При высоких температурах, развивающихся в зоне резания, нагрузка на алмазное зерно не должна превышать предел текучести связки в данных условиях, чтобы не вызвать заглубление СТМ. Информация в научной литературе о работах, направленных на создание связок, подходящих для сухой резки, ограничена. В работе [201] приведены результаты по использованию связок Fe-Cu-Sn-Ni-Mo и Fe-Cu-Sn-Cr-Mo с добавками 0,5-0,8 % графита. Небольшие концентрации хрома и молибдена повышали жаропрочность связок. Графит выполнял две функции: стабилизировал мартенсит и обеспечивал отимальный износ связки.

1.6. Выводы по литературному обзору. Постановка целей и задач исследования

Анализ литературы показывает, что разработка новых составов металлических связок, обладающих комплексом высоких механических свойств, износостойкости и одновременно низкой себестоимостью является актуальной задачей. Несмотря на наличие в научной литературе работ, посвященных исследованию структуры, свойств, разработке новых методов изготовления

связок, систематизированных данных о связках для отдельных применений инструмента (резка бетона и железобетона в присутствии охлаждающих жидкостей и в «сухих» условиях, резка сплавов на основе железа) недостаточно.

Одним из основных направлений в разработке связок является повышение их адгезии к алмазу, так как от характера взаимодействия между компонентами в металлоалмазном композите зависят эксплуатационные характеристики инструмента. В связи с этим важной задачей является разработка новых составов связок, легированных карбидообразующими металлами, а также разработка новой методики количественного определения адгезии связки к алмазному монокристаллу.

Представляют интерес энергоэффективные методы изготовления порошковых смесей, такие как ВЭМО, и их применение в технологии изготовления связок для алмазного инструмента.

Целью работы является создание нового поколения многокомпонентных металлических связок, обеспечивающих высокий уровень служебных характеристик алмазного инструмента, предназначенного для резки труднообрабатываемых материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) исследовать закономерности фазовых и структурных превращений при механическом легировании многокомпонентных порошковых смесей и их консолидации методом горячего прессования;

2) исследовать варианты усовершенствования состава сложнолегированных металлических связок, включая введение адгезионно-активных по отношению к алмазу компонентов и упрочняющих наночастиц, а также их влияние на механические, трибологические свойства сплавов и эксплуатационные характеристики инструмента;

3) разработать методы контроля износостойкости металлических связок для их адаптации к работе в отсутствии охлаждающей жидкости и для обработки материалов с низкой абразивной способностью при сохранении высоких механических свойств и адгезии по отношению к алмазу;

4) изучить особенности фазообразования и структурных превращений на границе раздела «металл-алмаз» в алмазосодержащих композитах со связками различных составов, и установить взаимосвязь между структурой границы раздела, прочностью сцепления связки с алмазным монокристаллом, способностью связки к алмазоудержанию и эксплуатационными характеристиками инструмента;

5) разработать метод количественного определения прочности сцепления металлических связок с алмазным монокристаллом путем in situ испытаний на растяжение ламелей со структурой «металл-алмаз» в колоне просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ);

6) исследовать влияние различных подходов к модифицированию границы раздела «металл-алмаз», таких как введение добавок карбидообразующих элементов, плакирование

алмаза металлическими покрытиями, на прочность сцепления связки с алмазным монокристаллом;

7) разработать технологии получения алмазного инструмента (отрезных сегментных кругов и алмазных сверл) с новыми типами многокомпонентных металломатричных композиций при использовании недефицитных и относительно недорогих компонентов, производимых на территории Российской Федерации, провести испытания при обработке различных материалов, внедрить лучшие технические решения для обеспечения импортозависимости и экспортопригодностью инструмента.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

2.1. Исходные материалы

Для получения матриц многокомпонентных металлических связок по технологии порошковой металлургии использовались порошки, представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Порошки, использованные для получения связок

Наименование	Производитель	Состав
Порошок никеля марки ПНК-УТ-3	ОАО "Кольская ГМК" (ГОСТ 9722-79)	Ni не менее 99,90 масс. %
Порошок железа марки ВК-3	ООО «Синтез-ПКЖ»	Fe не менее 99,65 масс. %
Порошок кобальта марки ПК-1у	НПО «Русредмет»	не менее 99,35%
Порошок молибдена марки ПМ99,95	ГК «СММ»	не менее 99,77%
Порошок медный марки ПМС-1	АО «Уралэлектромедь»	не менее 99,88%
Порошок хрома ПХ1с	АО «Полема»	не менее 99,9%
Порошок титана марки ПТОМ	АО «Полема»	не менее 99,9%
Порошок гидрида титана	АО «Плазмотерм»	не менее 99,9%
Порошок связки NEXT100	Eurotungstene / Umicore	50%Cu+25%Co+25%Fe

Наномодифицирование металлических связок с целью повышения механических и трибологических свойств осуществлялось за счет введения нанопорошков различных соединений. Перечень использованных нанопорошков приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики использованных нанопорошков

Наименование	d, нм	$S_{уд}$, $м^2/г$	$\rho_{нас}$, $г/см^3$	Примеси, % масс.	Метод получения, производитель
Карбид вольфрама WC	20-100	6-9	2,4	до 5 %	плазмохимический (ИМЕТ РАН)
Оксид циркония ZrO_2	10-40	10-14	0,5	0,01-0,05	плазмохимический (ФГУП СКХ)

Оксид алюминия Al_2O_3	40	10	0,8	0,1	Плазмохимический

Продолжение таблицы 3

Гексагональный нитрид бора h-BN	20	12	0,3	1	ООО «Метсинтез»
Полититанат калия ($K_2O*nTi_2O_7$)	50	8	0,3	1	ООО «Нанокомпозит»
Углеродные нанотрубки (УНТ)	60	7	0,2	0,5	Каталитический пиролиз (ВлГУ)

Модифицирование металлических связок с целью регулирования их износостойкости осуществлялось путем добавления порообразующих добавок. Данные добавки представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики порообразующих добавок

Наименование	d, мкм	$\rho_{нас}$, г/см^3	Примеси, % масс.	Производитель
Полые корундовые микросферы ПКМ	40-500	1,2	до 0,4 %	ООО "Кит-Строй СПб"
Графит марки ГЛ-1	40-500	0,8	до 1 %	АО «АМК-Групп»

Для получения металлоалмазных композиционных материалов, а также сегментов алмазных отрезных сегментных кругов, кольцевых алмазных сверл и перлин канатных пил были использованы порошки СТМ, приведенные в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики порошков СТМ

Наименование	Размер частиц, mesh	Производитель
Алмазный порошок EX990	40/50	Exin Diamonds
Алмазный порошок SDB1100	40/50	Element Six
Порошок кубического нитрида бора cBN марки ABN 605	40/50	Element Six

2.2. Методы получения многокомпонентных порошковых смесей

Получение порошковых смесей осуществляли с использованием смесителей различного типа: шаровых мельниц, лабораторного турбулентного смесителя и планетарных центробежных мельниц (ПЦМ).

С целью механического перемешивания частиц металлических порошков различной природы без протекания механохимических процессов использовалась мельница шаровая с приводом от валков МВФ-1 (ООО «Техно-центр») и лабораторный турбулентный смеситель «Turbula 2.0» (ООО «Вибротехник») с частотой вращения барабана от 60 до 90 об/мин.

Для активации процессов спекания, гомогенного распределения наноразмерных компонентов и получения механически легированных порошковых смесей использовали ПЦМ. Перечень использованных в работе ПЦМ приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Перечень использованных ПЦМ и их основные характеристики

Название	Производитель	Центробежный фактор, g	Объем барабана, мл	Размольные тела	Среда
МПП-1	ООО «Вибротехник»	30	250	Шары из стали марки ШХ15, диаметром 6, 8, 10 мм	Воздух
Pulverisette 5	«Fritsch»	22	250, 500		Воздух
Активатор-2S	ООО «Завод Химического Машиностроения»	90-120	250		Аргон
Активатор-4M		90-120	1000		Аргон
Активатор-4L		90-120	2000		Аргон

2.3. Методы изготовления алмазного инструмента и металлоалмазных композитов

Сегменты алмазных инструментов изготавливались по схеме, включающей следующие технологические операции: приготовление порошковой шихты (связки), введение порошков сверхтвердого материала, гранулирование, холодное прессование, горячее прессование, галтовка, пайка или сварка к корпусу инструмента.

Приготовление порошковой шихты осуществляли в одном из смесителей, приведенных в разделе 2.2.

Введение порошков СТМ (алмаз, cBN) осуществляли с помощью миксера «KM800» (Kenwood, Великобритания). Для этого навески порошков связки и сверхтвердого материала перемешивались в течение 5 минут с добавкой изопропилового спирта. Гранулирование смеси

проводили на машине GA-260 (Dr. Fritsch, Германия) с использованием пластификатора ER9 10 13 (Exin Diamonds, Китай).

Холодное прессование (брикетирование) сегментов проводили с помощью объемного холодного пресса KPV 218 (Dr. Fritsch, Германия) с весовым дозированием с точностью до 0,05 г. В прессе программно задавалась навеска и давление холодного прессования из расчета P=2 т/см^2.

Горячее прессование предварительно брикетированных заготовок проводили на горячем прессе DSP-475 («Dr. Fritsch», Австрия). Пресс-форма для горячего прессования состоит из набора графитовых пуансонов и прокладок, задающих геометрию готового сегмента. Перед сборкой графитовые пуансоны покрывают водной суспензией гексагонального нитрида бора. Для предотвращения потерь тепла на нагрев рамы пресс-форма изолируется от силуминовой рамы изолирующими пластинами. Рама с пресс-формой затягивается динамометрическим ключом с усилием 4 кг/см^2 и устанавливается в автоматический горячий пресс DSP-475 (Dr Fritsch). Горячее прессование проводили при температурах от 850 °С до 1000 °С в зависимости от состава связки и при давлении прессования 35 МПа. График зависимости давления и температуры от продолжительности процесса представлен на рисунке 1.

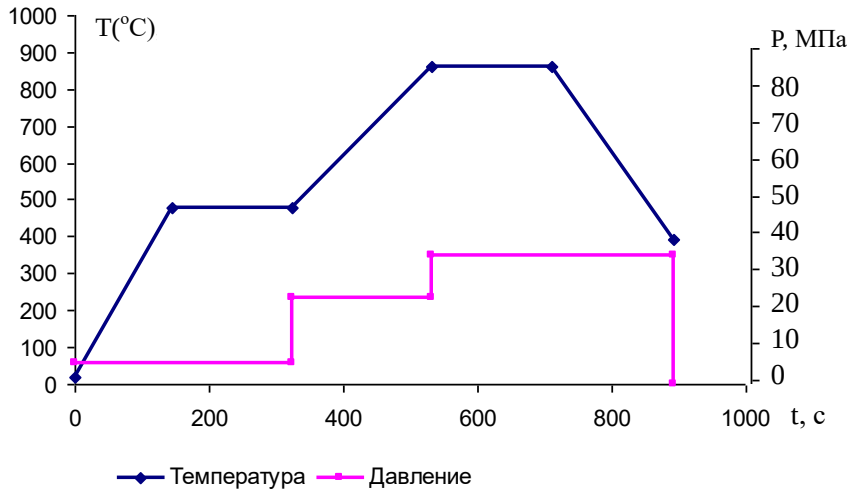


Рисунок 1 – Зависимость изменения температуры и давления горячего прессования от времени для стандартного режима горячего прессования сегментов

В некоторых случаях порошковые смеси, компактные образцы связок и металлоалмазных композитов подвергали отжигу в вакуумной электропечи ВЭ-3-16 (ООО Фирма «Вак ЭТО», Россия).

Галтовка с целью очистки поверхности спеченных перлин и сегментов проводится с помощью галтовочного аппарата планетарного типа марки FT/4VT фирмы Dr Fritsch.

Соединение сегментов со стальным корпусом ОСК осуществлялась с помощью установки СВМ-200 фирмы Dr.Fritsch.

2.4. Методы определения физико-механических и трибологических свойств связок

Пористость компактных образцов измеряли гидростатическим методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 [202]. Взвешивание осуществляли с использованием аналитических весов фирмы A&D (Япония).

Экспериментальные образцы взвешивали на весах, затем их поверхность покрывали вазелином и повторяли взвешивание. Затем проводили взвешивание данного образца в дистиллированной воде. Измерение массы осуществлялось с точностью 10^{-4} г.

Расчет плотности проводится по формуле (3):

$$\gamma = \frac{m_1 \cdot \gamma_{воды}}{m_2 - m_3}\ , \qquad (3)$$

где m_1 – масса образца на воздухе, г;

m_2 – масса образца в вазелине, г;

m_3 – масса образца с защитной пленкой вазелина в воде, г;

$\gamma_{воды}$ – плотность воды при температуре измерения, г/см^3.

Пористость рассчитывали по формуле (4):

$$П = (1 – \rho/\rho_к)\cdot 100, \qquad (4)$$

где ρ – плотность спечённого материала, измеренная методом гидростатического взвешивания;

$\rho_к$ – аддитивная плотность компактного (беспористого) материала.

Твердость по Роквеллу компактных образцов связок измеряли в соответствии с ГОСТ 20017-74 [203] с использованием твердомера Wolpert Rockwell Hardness Tester Wolpert 600 MRD (Германия) по шкале В.

Испытания компактных образцов связок на трехточечный изгиб проводили на универсальной сервогидравлической машине LF-100 (Walter + bai, Швейцария) с внешним цифровым контроллером EDC. Определение значений предела прочности на изгиб осуществлялось с помощью программного обеспечения, позволяющего осуществлять

автоматическую регистрацию и статистическую обработку результатов испытания на трехточечный изгиб (программа «DIONPro»).

Предел прочности при изгибе определяется по формуле (5):

$$\sigma_{изг} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (5)$$

где $\sigma_{изг}$ – предел прочности при поперечном изгибе, н/мм^2;

F – нагрузка, необходимая для изгиба и измеренная в момент разрушения образца, Н;

l – расстояние между осями цилиндрических опор, мм;

b – ширина образца, мм;

h – высота (толщина) образца, измеренная в направлении, параллельном приложению нагрузки, мм.

Испытания образцов на растяжение проводили в соответствии с ГОСТ 1497-84 [204] с помощью универсальной испытательной машины Instron 5966 (Instron, США). Расчет значений модуля упругости и предела прочности при растяжении осуществляли с помощью программы Bluehill. Испытания проводили на плоских образцах.

Определение статической прочности зерен СТМ проводили на установке Diatest-S (Vollstädt-Diamant GMBH, Германия). При подготовке к контролю из пробы весом 2 карата методом квартования согласно ГОСТ 9206-80 [205] отделяют четверть навески и из этой навески подряд отбирают 60 зерен. Отобранные зерна с помощью пинцета помещают на липкую ленту с расстоянием между зернами 5 мм. Начало ленты помещается между двумя вертикальными пуансонами установки Diatest-S. Затем включают нагружение и, после раздавливания каждого отдельного зерна, на компьютере показывается его статическая прочность, измеренная в Ньютонах. На установке Diatest-S осуществляли автоматическую подачу следующего зерна для определения его прочности. Полученные значения статической прочности обрабатывали с использованием методов математической статистики.

Значения микротвердости (Н) и модуля упругости (Е) компактных образцов связок определяли методом матричного индентирования. Индентирование осуществляли с шагом 20 мкм в направлении оси X и 15 мкм в направлении оси Y. Такой шаг индентирования выбрали, чтобы отпечатки попадали на разные структурные составляющие сплавов. Всего матрица содержала 100 отпечатков. Значения Н и Е определялись прибором автоматически по методу Оливера-Фарра по формулам (6) и (7) [206]:

$$\mathrm{H} = \frac{\mathrm{P_{max}}}{\mathrm{A}}, \quad (6)$$

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} s\,, \qquad (7)$$

где P – нагрузка, приложенная к индентору;

A – площадь отпечатка;

s – жесткость контакта.

Испытания проводили на полированных горячепрессованных плоскопараллельных образцах с помощью высокопрецизионного нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» компании «CSM Instruments» (Швейцария). В качестве индентора использовалась алмазная трехгранная пирамида (индентор Берковича). Нагрузка при индентировании составляла 10 мН, скорость нагружения – 0,36 мН/сек, выдержка при максимальной нагрузке – 5 сек. Результаты измерений представляли в виде зависимости приложенной нагрузки от глубины вдавливания индентора.

Трибологические испытания образцов проводили методом измерительного скольжения на автоматизированной машине трения (трибометре) TRIBOMETER (CSM Instruments, Швейцария), № 44739-10 в ГРСИ, с использованием возвратно-поступательного движения по схеме “стержень-пластина” в соответствии с «Методикой выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария).

2.5. Методы исследования структурных особенностей связок и металлоалмазных композитов

Исследования фазового состава, размера областей когерентного рассеяния и значения микродеформации порошковых и компактных образцов проводили методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Рентгенограммы снимали на рентгеновском автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (АО «Инновационный Центр «Буревестник») и дифрактометре D2 Phaser (Bruker, США) с использованем Co-Kα-излучения и Cu-Kα-излучения. Анализ рентгенограмм проводили по методу Ритвельда. Для идентификации фаз использовали базу данных PDF-3 и специальный пакет программ, разработанный в НИТУ МИСИС. Качественный фазовый анализ осуществлялся сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний d/n со штрих-рентгенограммами хранящихся в банке данных фаз.

Исследование взаимодействия связки с зернами СТМ проводилось на установке для проведения локальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon, Франция) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments, США), с нотч-фильтрами для подавления возбуждающих лазерных линий.

Структуру порошковых и компактных образцов исследовали методами оптической, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Исследования поверхности алмазных сегментов после испытаний инструмента проводили на оптическом микроскопе «Neophot-32» с системой анализа изображений «Видео тест».

Исследование микроструктуры шлифованных поверхностей порошковых смесей и компактных образцов связки, изломов образцов после механических испытаний, поверхности зерен СТМ на границе раздела со связкой проводили методом СЭМ на микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN».

Исследование тонкой структуры образцов проводили методом ПЭМ, в том числе высокого разрешения (ВР) с помощью микроскопа JEM 2100 (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследования проводили с использованем держателей Dual-tilt beryllium holder (Jeol, Япония). In situ исследования микроструктуры при нагреве проводили с помощью держателя 652 Heating Holder (Gatan, США). In situ испытания образцов на растяжение проводили в держателе PI 95 TEM Picoindenter (Bruker, США) с использованием устройств Push-to-pull (Bruker, США).

Пробоподготовка образцов для ПЭМ осуществлялась двумя методами: ионной полировкой дисков диаметром 3 мм в установке PIPS II (Gatan, США) или методом фокусированного ионного пучка (ФИП) на установке Scios Dualbeam SEM (FEI Company, США).

Для исследований прочности сцепления связки с алмазным монокристаллом были проведены in situ испытания на растяжение в колонне ПЭМ. Для получения изображений компактного алмазосодержащего образца и ламели, а также для вырезания ламели и ее транспортировки на устройство Push-to-pull использовался метод двухлучевой электронно-ионной микроскопии (микроскоп Scios (FEI, USA)). Внутри микроскопа с использованием микроманипулятора проводился процесс переноса образца из подготовленной ламели (ионный пучком вырезается область в образце размером 5 на 2 мкм) на специальный чип. Поскольку образец очень чувствительный к облучению ионами, то для перемещения и определения положения фиксации образца использовалось облучение только электронами. После перемещения и фиксации образца, методом травления ионами галлия при использовании специально заготовленной маски производили вырезание «гантели» специальной формы, необходимой для контролирования удлинения образца в процессе растяжения. В итоге для проведения эксперимента выделялась область размером 1 мкм на 0.5 мкм, в которой и происходит разрыв образца.

Изображения структуры образца в светлопольном режиме и дифракций выделенной области *SAED (selected area electron diffraction)* и дифракции электронов на сходящемся пучке *CBED (convergent beam electron diffraction)* были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 2100 (Jeol, Япония).

Съемка изображений и видеозапись осуществлялась на CCD камеру Olympus Quemesa (Германия) с частотой 4 кадра в секунду.

In situ механические испытания проводились с помощью держателя Hysitron PI 95 Picoindenter, в котором было закреплено устройство Push-to-pull (PTP) с ламелью. Нажатие на пуансон устройства осуществлялось с помощью алмазного индентора TI-0261, имеющего форму усеченного конуса с площадкой диаметром 20 мкм. Ход испытаний контролировался программой Hysitron Triboscan (Bruker, США). Испытания проводили с постоянной скоростью перемещения индентора 1 нм/с до разрыва образца. Перед каждым испытанием проводили калибровку индентора. Максимальное значение механического шума во время испытаний не превышало 1 мкН.

Значение усилия, передаваемого алмазным индентором на устройство PTP и, следовательно, на испытываемый образец, определяется с помощью датчика и фиксируется в программе Hysitron Triboscan во время испытаний. Высокая чувствительность при измерении усилия обеспечивается в держателе Hysitron PI 95 PicoIndenter благодаря емкостному датчику. Данная система обеспечивает разрешающую способность при измерении нагрузки до 3 нН и перемещения до 0,02 нм.

2.6. Методы проведения сравнительных испытаний алмазного абразивного инструмента

На основе разработанных связок были ихготовлены алмазные инструменты различных типов: канатные пилы, алмазные отрезные сегментные круги (АОСК) и кольцевые алмазные сверла.

Экспериментальные образцы канатных пил испытывали на установке для канатной резки Hydrostress BR-4 (Австрия) с гидравлической канатной системой SK-B. Канаты для испытаний имели длину от 5 до 10 метров и 40 перлин на погонный метр. Резка стали и чугуна осуществлялась с водяным охлаждением, максимальный расход воды – 10 л/мин. Испытания проводились при линейной скорости каната 15 м/сек. По окончании испытания измерялся диаметр перлин и площадь реза, проделанного канатной пилой.

Экспериментальные образцы АОСК испытывались на мостовом отрезном станке «Алмаз-3» (Россия). АОСК имели диаметр 400 и 500 мм и размеры сегментов 40х4,2х9 мм. Установка имеет водяное охлаждение, максимальный расход воды 10 л/мин. Скорость вращения ОСК составляла 1500 об/мин. Глубина подачи за один проход – 5 мм. По окончании испытания измерялись средние значения высот сегментов и рассчитывалась площадь реза, проделанного АОСК. В качестве обрабатываемого материала использовались отливки из чугуна марки СЧ20, плиты, в том числе армированные, из бетона марок М300 и М350.

Испытания кольцевых алмазных сверл проводили на установке DR400A (Eurodima, Германия) мощностью 2,5 кВт. Частота вращения сверла составляла 700 об/мин. В зависимости от назначения инструмента в зону сверления могло подаваться водяное охлаждение с расходом воды 2 л/мин. По окончании испытания измерялись средние значения высот сегментов и рассчитывалась суммарная глубина сверления.

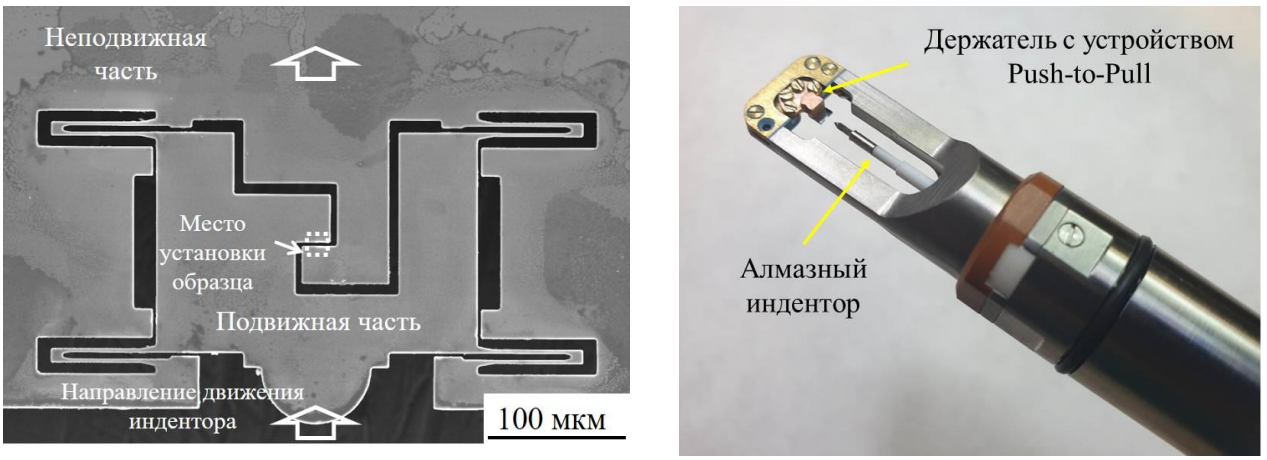
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ С АЛМАЗНЫМ МОНОКРИСТАЛЛОМ

3.1. Определение прочности сцепления многокомпонентной металлической связки с алмазным монокристаллом in situ ПЭМ методом

Прочность сцепления между металлической матрицей (связкой) и алмазным монокристаллом является важной характеристикой, оказывающей влияние на основные служебные характеристики алмазного инструмента. От величины прочности сцепления зависят такие характеристики, как коэффициент эффективного использования алмаза и критическая глубина заделки [46]. Общей закономерностью для металлоалмазных композитов является следующее: при одинаковой прочности алмаза связка с большей удерживающей способностью обеспечивает меньшее значение критической глубины заделки зерна и, как следствие, более высокий коэффициент его использования [46]. Помимо этого, прочность сцепления связки с алмазным монокристаллом оказывает существенное влияние на теплопроводность. На границе раздела связок с низкой адгезией к алмазу (прежде всего, на основе меди) при воздействии нагрузок могут образовываться микродефекты, трещины и пустоты, наличие которых приводит к снижению теплопроводности, что может повлиять на теплостойкость алмазов.

В настоящее время отсутствуют стандартизованные прямые методы измерения прочности сцепления алмаза со связкой. Поэтому используются теоретические расчеты либо косвенные оценки, которые позволяют провести лишь качественное сравнение по каким-либо признакам.

В данной работе предложен прямой метод измерения прочности сцепления между алмазом и связкой, основанный на использовании просвечивающего электронного микроскопа, оснащенного держателем Hysitron PI 95 TEM Picoindenter (Bruker, США), предназначенного для проведения испытаний на растяжение ламелей, вырезанных из объемных образцов [207]. Испытания ламелей проводили в устройствах Push-to-Pull (PTP) (Bruker, США). Они представляют собой кремниевую пружину с прорезью для установки образца и площадкой (рисунок 2 а), на которую давит алмазный индентор (рисунок 2 б). Дизайн устройств PTP позволяет трансформировать схему испытаний из сжатия в растяжение. Во время приложения нагрузки подвижная опора, на которой закреплена одна из сторон образца, приходит в движение, тем самым передавая растягивающее напряжение на образец. Испытания проводятся до разрыва образца [208–213].



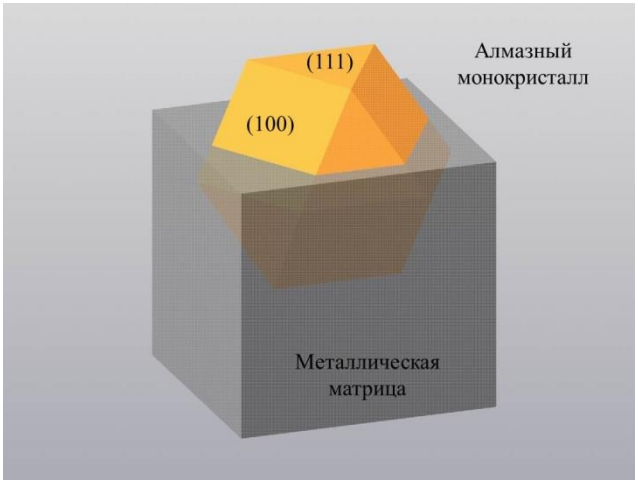
а б

Рисунок 2 – Внешний вид устройства Push-to-pull (а) и рабочей зоны держателя Hysitron PI 95 TEM Picoindenter (б)

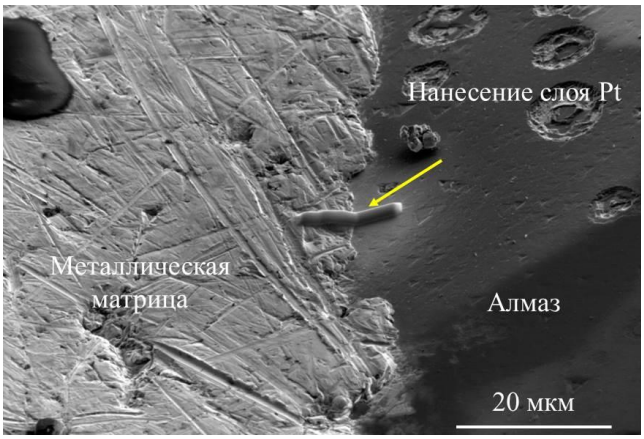
Ламели для испытаний прочности сцепления представляют собой плоские образцы с сечением гантелевидной формы, близкие по геометрии к стандартным образцам, используемым при испытаниях на растяжение.

Ламель вырезали методом фокусированного ионного пучка из границы раздела алмазной грани (100) с металлической матрицей (рисунок 3 а,б). Процесс ионного травления останавливали, когда глубина вытравленного слоя составляла 8-10 мкм. После этого ламель извлекали микроманипулятором и устанавливали на медную полусетку, где дополнительно утоняли до толщины 200-300 нм. Такая толщина является оптимальной, так как, с одной стороны, обеспечивается механическая прочность ламели при транспортировке с полусетки на устройство РТР, а, с другой стороны, как минимум половина ламели (со стороны алмаза) будет прозрачной для пучка электронов в ПЭМ, работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ (рисунок 3 в). Ламель дополнительно утоняли после разворота перпендикулярно к источнику ионов, что позволяло получить плоскопараллельные поверхности.

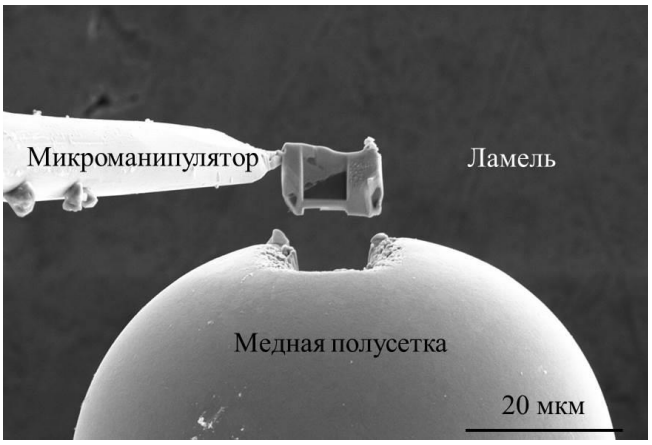
Утоненную ламель переносили к устройству РТР микроманипулятором таким образом, чтобы граница раздела «металл-алмаз» находилась над пространством между опорами и перпендикулярно по отношению к направлению приложения нагрузки (рисунок 3 г). Затем на края ламели над корпусом устройства РТР напыляли слой Pt для ее надежного закрепления (рисунок 3 д).



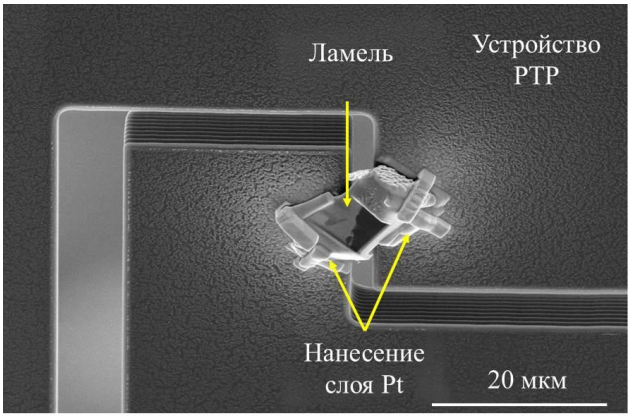
а



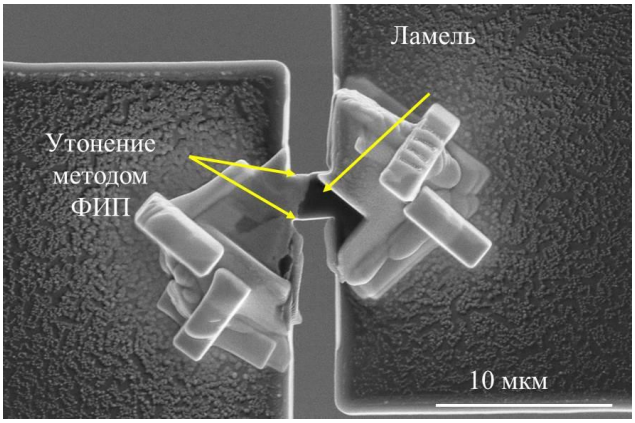
б



в



г



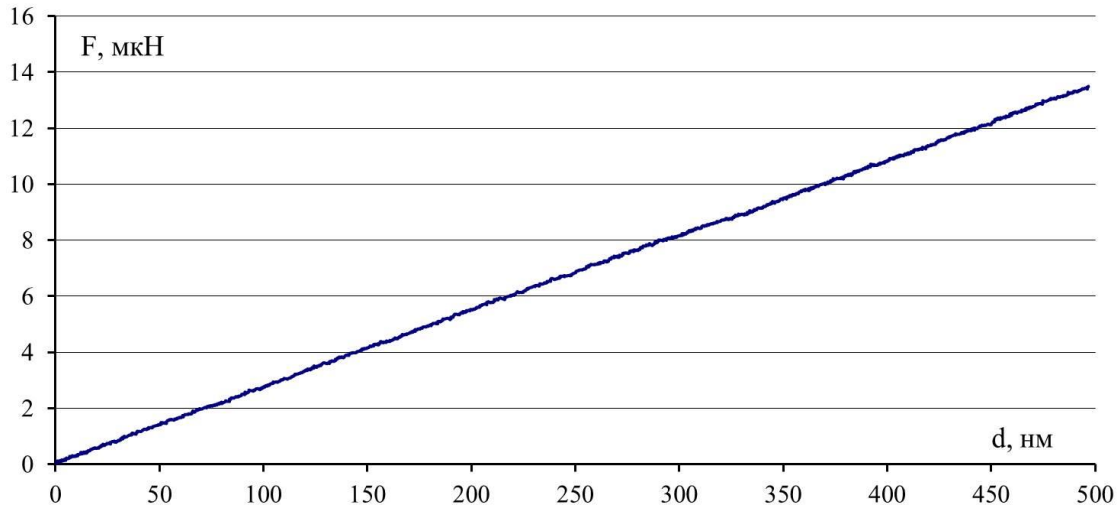
д

Рисунок 3 – Схематическое изображение исходного композита «металл-алмаз» (а) и стадии изготовления ламели «металл-алмаз» для проведения *in situ* испытаний на растяжение: нанесение Pt маски на поверхность образца в области границы раздела (б); извлечение ламели микроманипулятором и закрепление на медной полусетке для проведения дополнительного утонения (в); закрепление ламели на устройстве PTP (наклон на 10º) (г); придание ламели окончательной формы (д)

При определении максимальной нагрузки на образец в момент его разрыва следует учитывать, что устройства РТР имеют свою жесткость. То есть из полученной экспериментальной кривой «напряжение-деформация» следует вычесть вклад, который вносит жесткость самого устройства. Для этого перед основными испытаниями была проведена съемка «нулевой» кривой в широком диапазоне перемещения (рисунок 4 а). «Нулевая» кривая имела вид, близкий к линейному (рисунок 4 б). Ее можно описать в виде уравнения y = 0,027x и с помощью простых математических преобразований вычесть из экспериментальных кривых нагружения.



а



б

Рисунок 4 – Внешний вид устройства РТР без испытываемого образца с подведенным индентором (а) и «нулевая» кривая, демонстрирующая жесткость устройства РТР (б)

По результатам испытаний металлоалмазных ламелей будут получены кривые зависимостей F = f(d) и определены значения нагрузки, при которых происходит разрушение образца. Для расчета напряжения необходимы данные о площади поперечного сечения ламели. Если измерение ширины осуществляется непосредственно на снимках образцов, полученных методом ПЭМ, после калибровки камеры по стандартному материалу, то точный расчет толщины требует проведения нескольких операций.

Определение толщины может быть выполнено двумя способами: расчетным и микроскопическим (экспериментальным) [207].

Расчетный метод основан на анализе дифракционных картин от сходящихся пучков электронов (CBED). Данный метод, впервые описан Kelly et al. [214], Allen [215] и впоследствии был развит в работе D. Delille et al [216].

Дифракционные диски, полученные при съемке в режиме CBED, характеризуются наличием линий Косселя-Молленштедта (линий К-М) в том случае, если толщина образца превышает экстинкционное расстояние ζ_g (параметр, зависящий от структурных особенностей исследуемого материала). Количество линий увеличивается с ростом толщины исследуемого образца. Преимуществом данного метода определения толщины является то, что съемка дифракции производится с малых областей (в нашем случае диаметр сходящегося пучка составлял 25 нм). Таким образом, можно определить толщину ламели на участке, наиболее близко расположенном к границе раздела «металл-алмаз» [207].

На рисунке 5 а приведены изображения дифракционных дисков с параллельными полосами, полученные в режиме CBED для металлоалмазной ламели. При съемке дифракции образец находился в двухлучевом положении (был повернут на несколько градусов относительно оси зоны [001]) для получения качественного изображения линий К-М. Расстояние между линиями К-М было определено при анализе профиля интенсивности освещения дифракционного рефлекса (220) (рисунок 5 б).

Толщина исследуемого образца *t* связана с параметрами ζ_g и s_i (отклонение i-ого минимума от главного Брэгговского отражения) уравнением (8):

$$(s_i^2 + 1/\zeta_g^2) * t^2 = n_i^2 , \quad (8)$$

где n_i – порядковый номер полосы К-М.

Расчет s_i проводится по следующей формуле (9):

$$s_i = \lambda * \Delta\theta_i / (2\theta_b * d^2) \ , \qquad (9)$$

где θ_i – расстояние между полосами К-М;

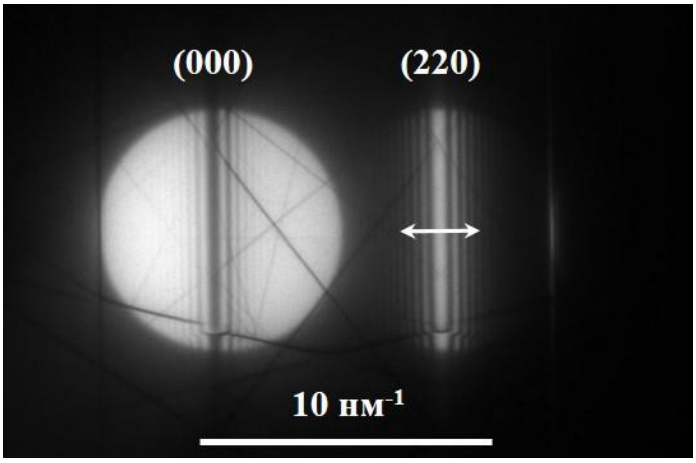
λ – длина волны электронов;

θ_b – угол дифракции от плоскости hkl;

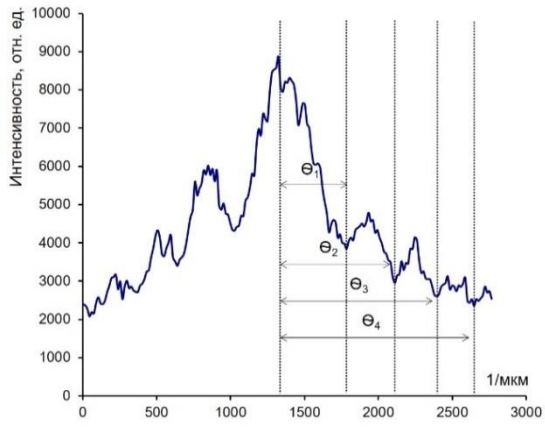
d – расстояние между плоскостями hkl.

Толщина t определяется графическим методом [207]. График зависимости $(s_i/n_i)^2$ от $(1/n)^2$ представляет собой прямую, пересекающую ось $(s_i/n_i)^2$ в точке $1/t^2$.

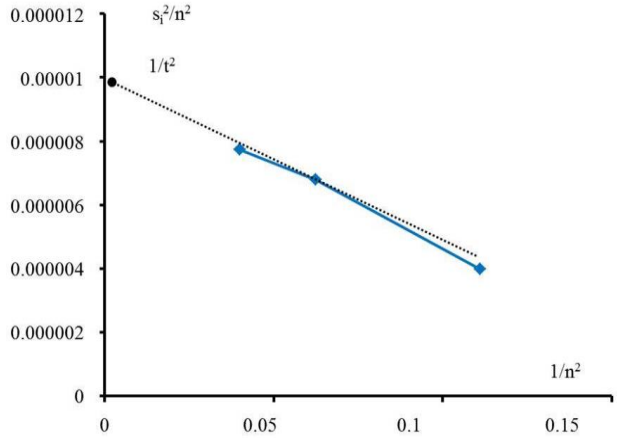
Пример расчета толщины ламели по ее алмазной части приведены в таблице 7.



а



б



в

Рисунок 5 – CBED-дифракция алмаза с области, примыкающей к границе раздела «металл-алмаз» (а), профиль интенсивности дифракционного диска (220) с области, выделенной стрелкой (б), и график зависимости $(s_i/n_i)^2$ от $(1/n)^2$ для расчета толщины образца t (в)

Экспериментальный метод определения толщины основывается на измерении толщины ламели по снимкам, сделанным методом СЭМ при определенном угле наклона ламели по отношению к главной оптической оси микроскопа. В данной работе расчет толщины был осуществлен с помощью ПО SEM Data Manager (Hitachi, Япония) или ПО Fei System Control (FEI Company, США).

На рисунке 6 приведен снимок ламели, находящейся под углом относительно главной оптической оси микроскопа. Таким образом, с помощью ПО микроскопа возможно определение толщины ламели. Следует отметить, что локальность данного метода ниже, чем у расчетного, так как определение толщины возможно только в области, прилегающей к краю ламели. Также данный метод не учитывает отклонение поверхностей от плоскопараллельности.

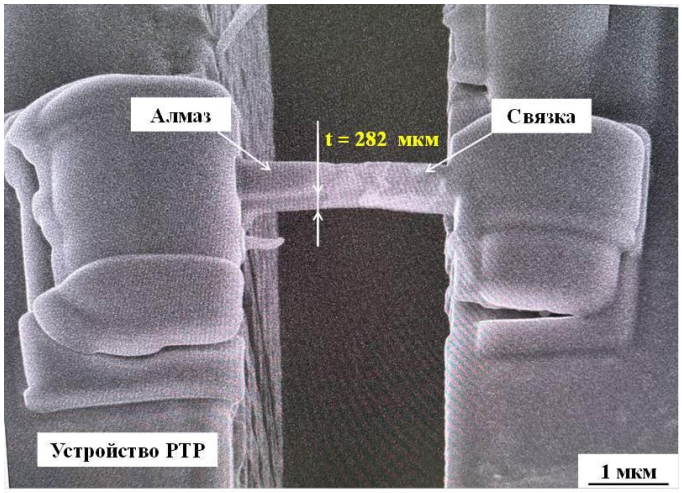


Рисунок 6 – Пример микроскопического определения толщины металлоалмазной ламели

Оба метода определения толщины были использованы при исследовании прочности сцепления металлоалмазных трех ламелей со связкой 75% Fe – 15 % Co – 10 % Ni (вес. %). Средние значения приведены в таблице 7. Как видно, значения толщины, определяемые данными методами, отличаются на 6-17 %.

Таблица 7 – Значения толщины ламелей, определенные расчетным и микроскопическим методом

Образец	Толщина, определенная расчетным методом, нм	Толщина, определенная микроскопическим методом, нм
Ламель 1	328	282
Ламель 2	324	270
Ламель 3	280	263

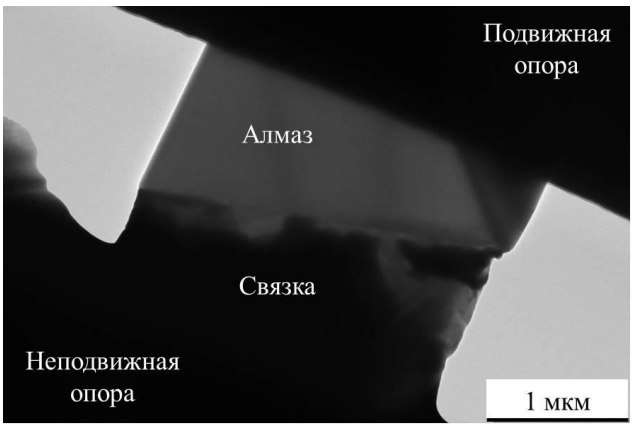
Разработанная методика in situ испытаний на растяжение металлоалмазных ламелей позволила провести сравнение различных подходов к повышению прочности сцепления связок с алмазным монокристаллом [207]. Далее рассмотрено влияние плакирования алмаза покрытием на основе карбидообразующего металла (W), а также комплексного легирования связки карбидообразующими элементами (Cr, Ti).

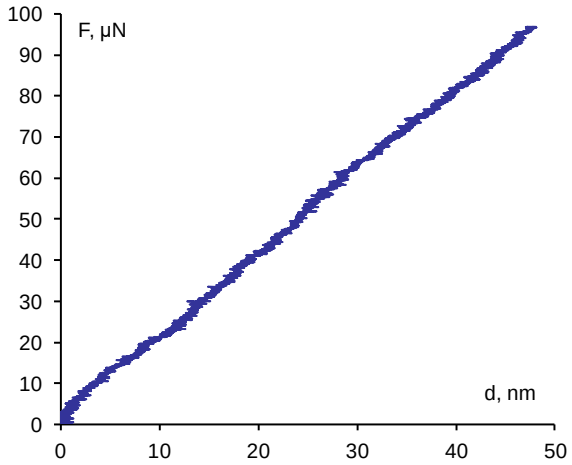
3.2. Определение прочности сцепления многокомпонентной металлической связки Fe-Co-Ni с алмазным монокристаллом in situ ПЭМ методом

В качестве базовой связки для исследования прочности сцепления с алмазным монокристаллом в композите был выбран сплав 75% Fe – 15 % Co – 10 % Ni (вес. %) [217]. Особенностью данного сплава является отсутствие в нем сильных карбидообразующих элементов. Действие каждого из компонентов на алмаз ограничивается частичной графитизацией его поверхности.

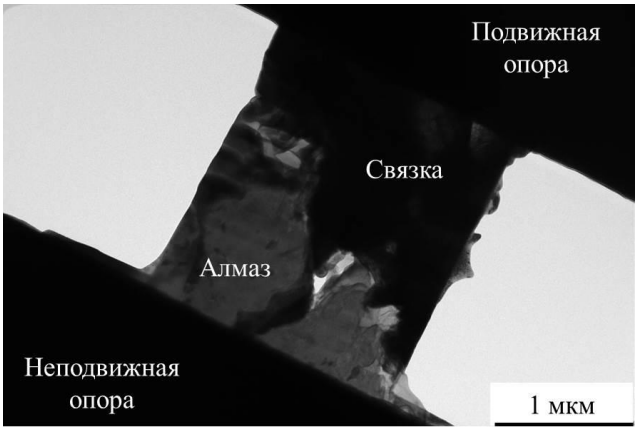
Для получения ламели с границей раздела «металл-алмаз» был изготовлен компактный образец из металлической связки состава 75% Fe – 15 % Co – 10 % Ni (вес. %) и нескольких предварительно замешанных в нее зерен монокристаллического алмаза крупностью 40/45 меш. Спекание проводили методом горячего прессования при температуре 950 °C, давлении 35 МПа. Использованная порошковая связка представляла собой однофазный сплав (твердый раствор на основе α-Fe) с равномерным распределением элементов по объему и была получена по методике, приведенной в работе [217]. Образец из спеченного алмазосодержащего материала механически шлифовали и полировали до момента появления алмазного зерна на поверхности.

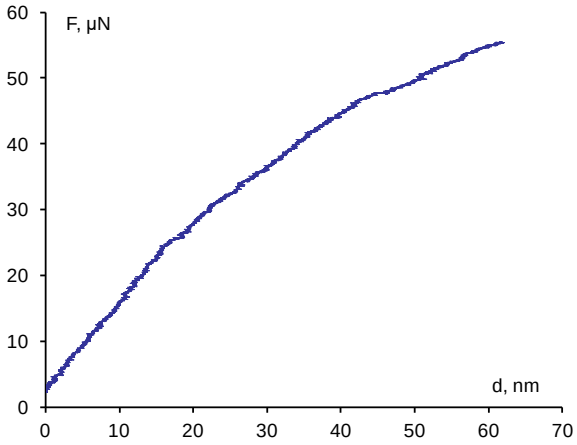
Для определения прочности сцепления было проведено 3 испытания ламелей с архитектурой «металл-алмаз» [207]. Для удобства обозначим их Ламель 1 (рисунок 7 а), Ламель 2 (рисунок 7 в) и Ламель 3 (рисунок 7 д). Данные ламели отличались друг от друга по толщине и сплошности промежуточного графитого подслоя, сформировавшегося в результате частичной графитизации поверхности алмаза при горячем прессовании исходного композита (подслой самой большой толщины наблюдался у Ламели 3), шероховатости границы раздела «металл-алмаз» (поверхность границы раздела «металл-алмаз» Ламелей 1 и 3 была почти плоской, а у Ламели 2 имела сложный профиль). Несмотря на данные отличия, выявлены общие закономерности в поведении Ламелей при разрушении (рисунок 7 б, г, е). Разрушение ламелей произошло на участке упругой деформации. Графики зависимостей нагрузки от перемещения имеют вид, близкий к линейному. Небольшие отклонения от линейной зависимости при испытаниях Ламелей 2 и 3, по всей видимости, связаны с микроотрывами небольших участков на границе раздела и, как следствие, уменьшением контактной поверхности (испытания проходили при постоянной скорости перемещения индентора – 1 нм/с). Во всех случаях магистральная трещина в Ламелях проходила близко к металлической области.



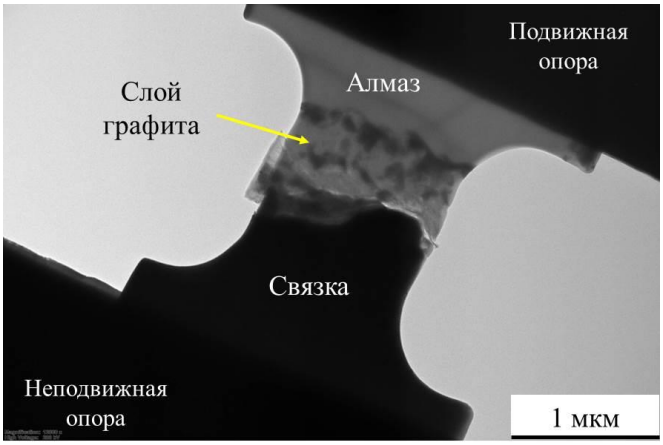


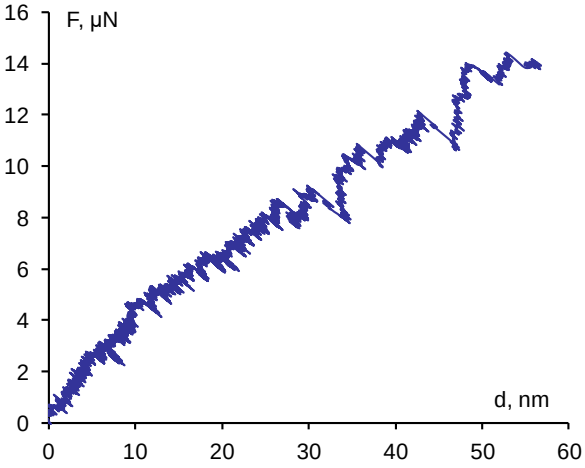
а б





в г





д е

Рисунок 7 – Снимки Ламелей 1-3 со связкой 75% Fe – 15 % Co – 10 % Ni до начала испытаний (а, в, д) и графики зависимостей нагрузки от перемещения индентора во время испытаний (б, г, е)

Из полученных экспериментальных зависимостей нагрузки от перемещения при испытаниях на растяжение Ламелей 1-3 (рисунок 7) были определены максимальные значения нагрузки, которые составили 98,80 мкН, 55,54 мкН и 14,13 мкН (таблица 8). Таким образом, рассчитанные значения предела прочности при растяжении Ламелей 1-3 и, следовательно, прочности сцепления алмаза с металлической матрицей составляли 111,07 МПа, 90,7 МПа и 49,47 МПа, соответственно [207]. Вероятно, прочность сцепления, рассчитанная для Ламели 3, имеет несколько заниженное значение. Это связано с тем, что реальные ширина и толщина границы раздела оказались меньше габаритных размеров самой Ламели (на рисунке 7 д видно, что в правой части Ламели есть несквозная трещина). Скорее всего, толщина Ламели 3 была недостаточной для обеспечения механической прочности при ее транспортировке из металло-алмазного композита на устройство РТР.

Таблица 8 – Рассчитанные значения толщины, площади сечения ламелей и прочности (σ)

Образец	F_{max}, мкН	Толщина, определенная по анализу дифракции CBED, нм	Площадь поперечного сечения S, м^2	σ, МПа
Ламель 1	98,80	328	$0{,}882*10^{-12}$	111,07
Ламель 2	55,54	324	$0{,}612*10^{-12}$	90,70
Ламель 3	14,13	280	$0{,}286*10^{-12}$	49,47

Сравнение полученных значений прочности сцепления с литературными данными является затруднительным из-за недостатка публикаций, в которых бы демонстрировалось измерение по аналогичной схеме. Наиболее близкая схема испытаний реализована в работе [218]. В ней испытания на растяжение проводили следующим образом: на поверхность алмаза наплавляли исследуемый металл (сплав) в специальной графитовой форме (рисунок 8). Затем графит удаляли, а алмаз с затвердевшим напаянным металлом помещали в микрозахваты разрывной машины и проводили испытания с фиксацией усилия отрыва. Прочность сцепления определяли на границе раздела алмаза и твердого сплава WC-Co с различными добавками хрома. Чувствительность этого метода не позволила измерить прочность сцепления твердого сплава WC-Co с алмазом из-за недостаточной прочности напайного контакта. Только в присутствии сильного карбидообразующего элемента (Cr) прочность сцепления была достаточно высокой и фиксировалась в интервале 50-180 МПа.

Важной особенностью разработанной методики определения прочности сцепления, основывающейся на in situ испытаниях на растяжение в ПЭМ, является возможность проведения испытаний при отсутствии подслоев карбидов на границе раздела металл-алмаз, т.е. в случаях,

когда в составе металлической матрицы нет сильных карбидообразующих элементов, например, Cr, Mo, W, V, Ti) [207].

Процесс пробоподготовки для *in situ* испытаний требует большой аккуратности, и комплекса сложного оборудования. Тем не менее, разработанная схема испытаний позволяет избежать других ограничений. Например, в испытаниях согласно методике [218] требуются алмазные кристаллы крупностью не менее 1,5 мм. Кристаллы такого размера находят ограниченное применение в обрабатывающей промышленности. Поэтому определение прочности сцепления по методике [218] возможно только на модельных образцах. Разработанная методика *in situ* испытаний дает возможность определения прочности сцепления на фрагменте реального образца режущего инструмента [207].

К важным преимуществам *in situ* метода определения прочности сцепления можно отнести возможность работы с ламелями достаточно большой толщины (более 100 нм). Разрушение образцов происходит в области упругой деформации, где нет необходимости наблюдения структурных изменений в металле или алмазе при нагружении [207]. Поэтому толщина ламели может быть ограничена только электронной прозрачностью алмаза (не обходимой для получения изображений дифракции CBED) и достигать нескольких сотен нм.

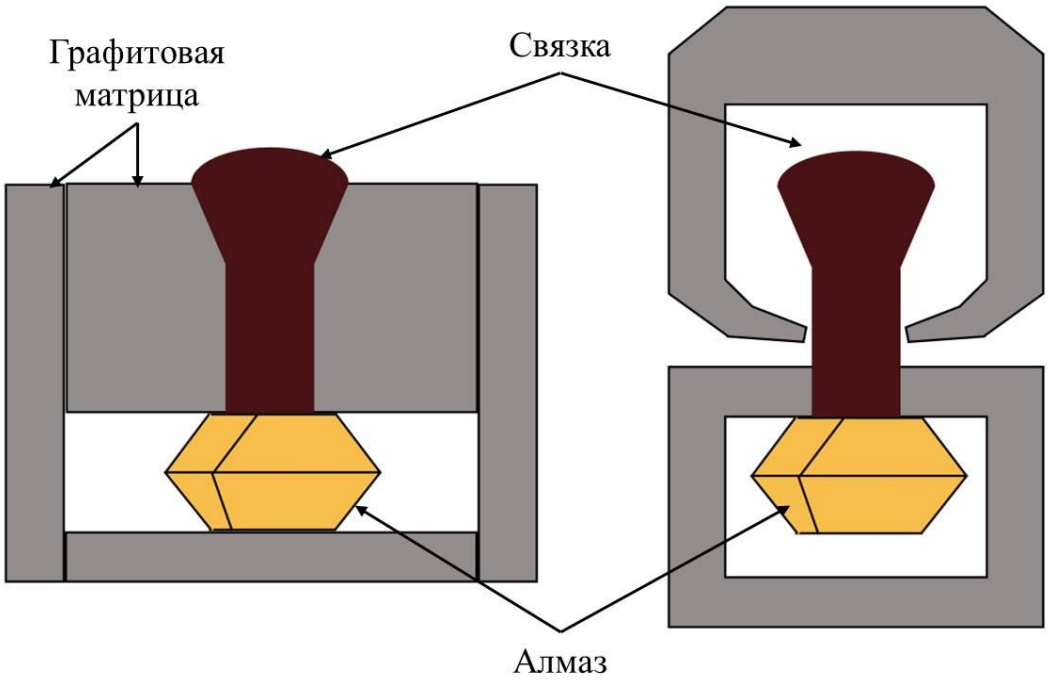


Рисунок 8 – Схема наплавки металла-припоя на кристалл алмаза и испытаний на растяжение границы раздела металл-алмаз: 1 – графит, 2 – металл, 3 – кристалл алмаза (взято из работы [218])

3.3. Определение прочности сцепления металлической связки с алмазным монокристаллом, плакированным защитным покрытием in situ ПЭМ методом

Одним из распространенных методов повышения прочности сцепления связки с алмазным монокристаллом является плакирование алмаза покрытиями на основе карбидообразующих металлов. При изготовлении режущего и шлифовального инструмента со связкой на основе железа или кобальта применяют алмазы, плакированные WC, W, Ti, Cr, Ni и V [182,219,220].

Для исследования влияния покрытия на прочность сцепления связки с алмазным монокристаллом были изготовлены металлоалмазные композиты, в которых покрытие на алмазе формировалось самопроизвольно в процессе горячего прессования со связкой, содержащей наночастицы WC. Подробно методика получения таких покрытий описана в работах [221–223].

В качестве связки был выбран тот же сплав 75% Fe – 15% Co – 10% Ni, в который дополнительно вводили наночастицы WC в количестве 1% [224]. В основе механизма образования покрытий лежит взаимодействие алмаза с оксидом WO_3, присутствующим в составе плазмохимического нанопорошка WC в качестве примеси. В интервале температур 800-900 °C в металлической связке одновременно протекают два процесса. С одной стороны, начинается графитизация алмаза в местах его контакта с железом, никелем и кобальтом – металлами-катализаторами перехода «алмаз-графит» (рисунок 9). С другой стороны, происходит интенсивная сублимация и перенос газообразного WO_3 к поверхности алмаза, хемосорбция и восстановление графитом по следующей реакции (10):

$$WO_{3(g)} + 2{,}5C_{(s)} \rightarrow WC_{(s)} + 1{,}5CO_{2(g)}, \qquad (10)$$

$\Delta G \sim -400$ кДж/моль [222].

В результате на поверхности алмаза формируется пленка WC, толщина и сплошность которой зависит от концентрации W-содержащего компонента и продолжительности процесса спекания [222].

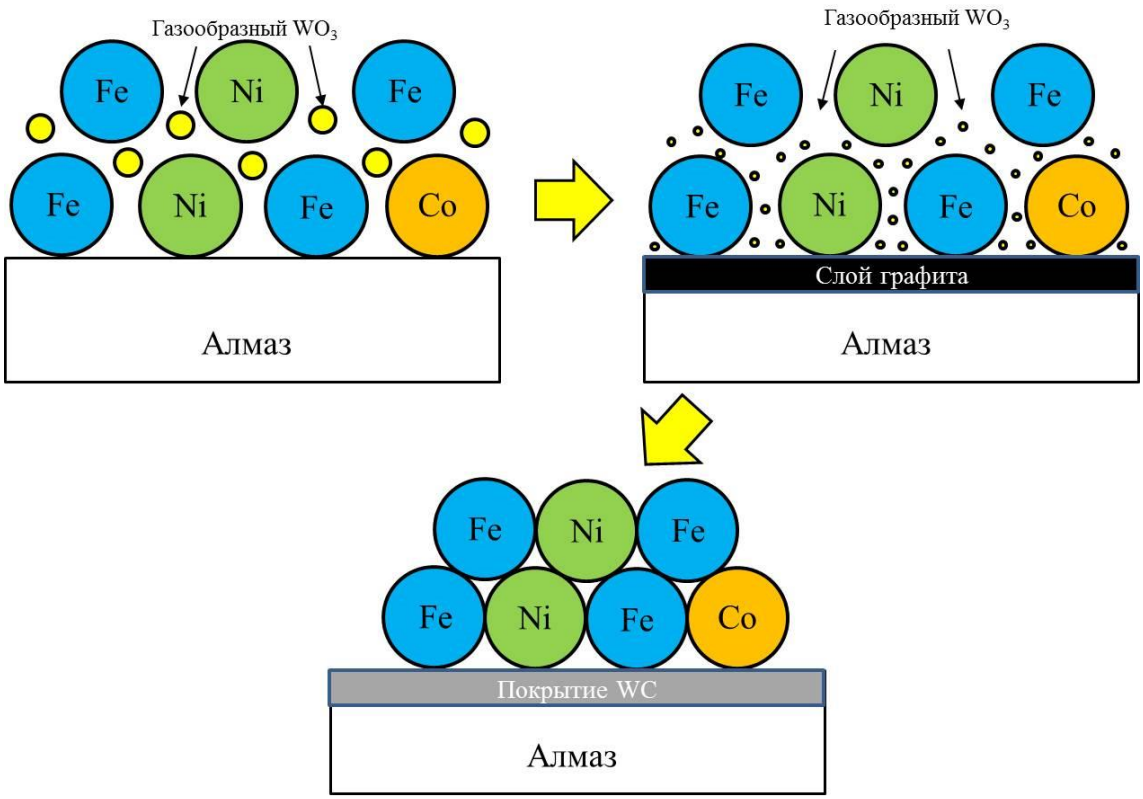


Рисунок 9 – Схема формирования пленки WC на поверхности алмаза при спекании алмазосодержащего композита со связкой Fe-Co-Ni и добавкой нанопорошка WC

Добавка нанопорошка карбида вольфрама, с одной стороны, обеспечила упрочнение металлической связки по механизму Орована, а, с другой стороны, является источником летучего оксида WO_3 (~1 масс. %), необходимого для роста пленки WC на алмазных зернах.

На рисунке 10 приведено изображение алмаза на изломе металлоалмазного композита со связкой Fe-Co-Ni-$WC_{нано}$. Сплошное покрытие сформировалось на всей поверхности алмаза и осталось после разрушения композита, что позволяет выдвинуть предположение о хорошей адгезии пленки к алмазу. Отслоение покрытия наблюдалось в отдельных областях на поверхности, размер которых не превышал 10 мкм.

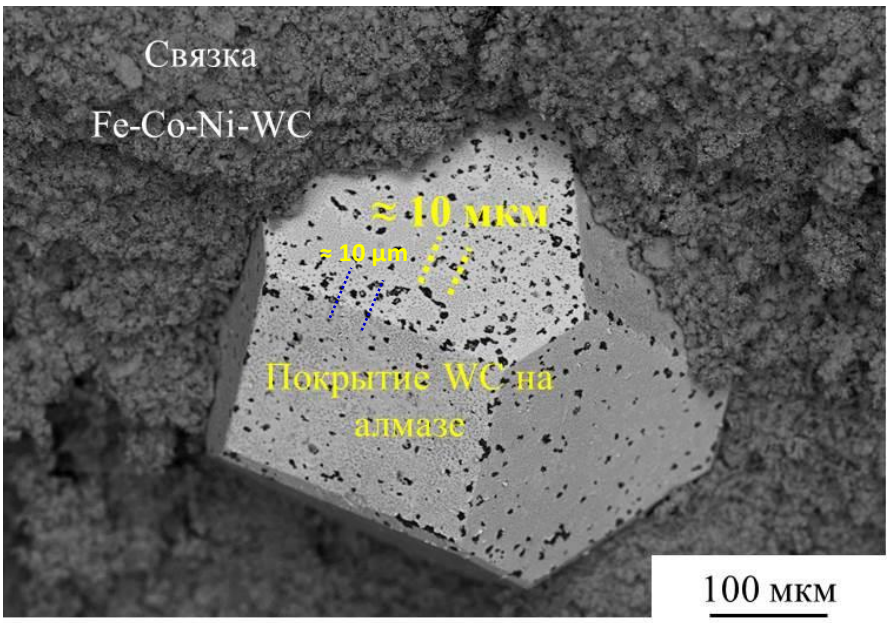


Рисунок 10 – Снимок излома алмазного композита со связкой Fe-Co-Ni и добавкой нанопорошка WC

Образец для *in situ* механических испытаний в ПЭМ изготавливали в два этапа согласно методике, описанной в разделе 3.1. Перед изготовлением образца для испытаний в устройстве Push-to-pull был проведен анализ структуры и химического состава области, прилегающей к границе раздела «связка-покрытие-алмаз», методами СПЭМ и ЭДС (рисунок 11). Покрытие WC характеризовалось высокой сплошностью и имело толщину около 50 нм. Оно плотно прилегало как к алмазу, так и к связке Fe-Co-Ni. При ЭДС-картировании границы раздела установлено, что со стороны металлической связки пленка WC не имеет четкой границы и характеризуется градиентной структурой [224]. Вольфрам частично растворен в связке и образует градиентный слой толщиной около 200 нм. Создание такой структуры на границе раздела происходит в результате твердофазной диффузии слоя WC в металлическую связку Fe-Ni-Co. Следует отметить, что при температуре горячего прессования 950 °C растворимость WC в железе, кобальте и никеле составляет 5-15 % [225], что превышает содержание добавки нанопорошка WC (около 1 %). Наличие на алмазном зерне пленки WC свидетельствует о том, скорость роста пленки превышает скорость ее растворения в связке.

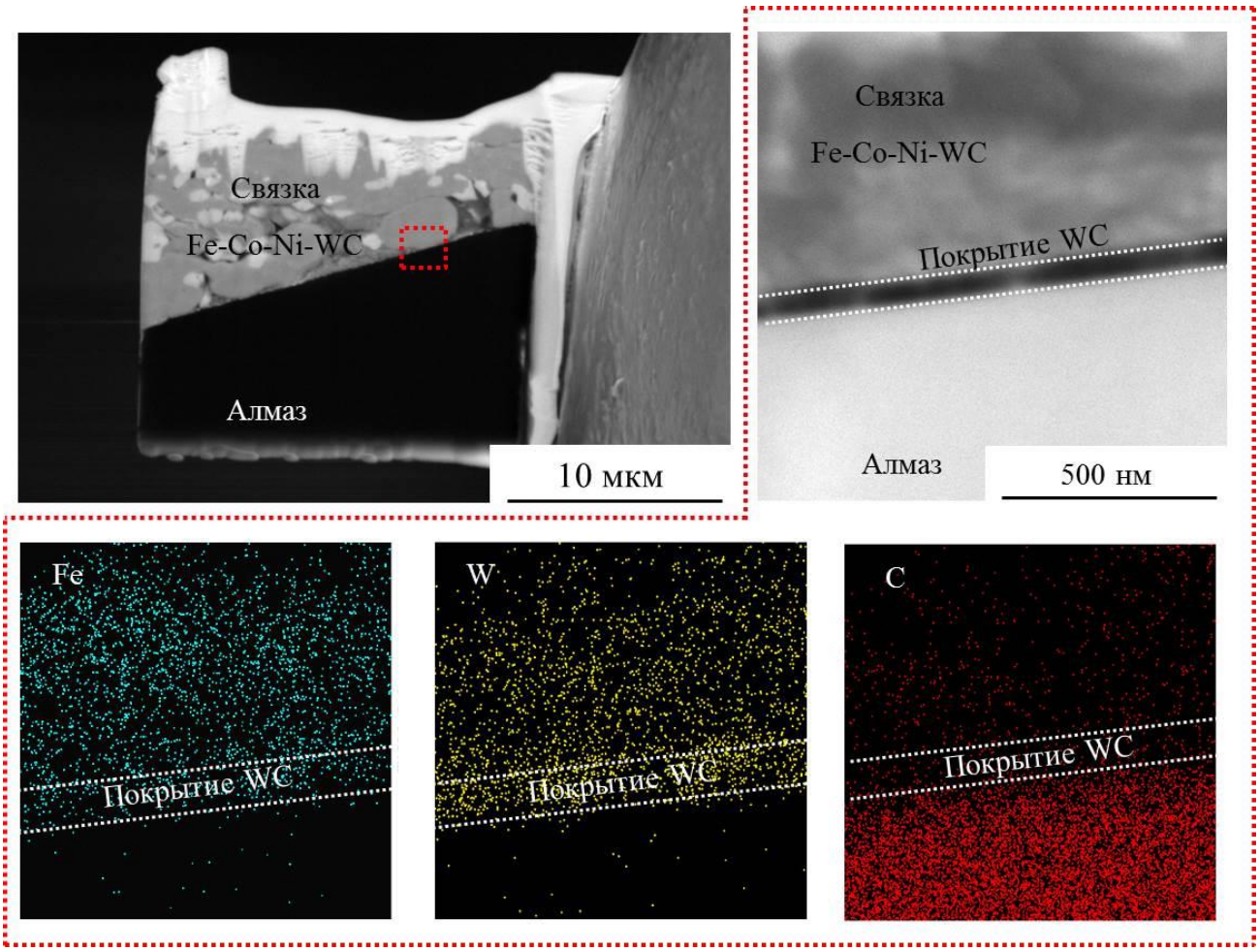


Рисунок 11 – Изображение ламели для изготовления образца на растяжение и карты распределения элементов из области, примыкающей к границе раздела «связка-пленка WC-алмаз»

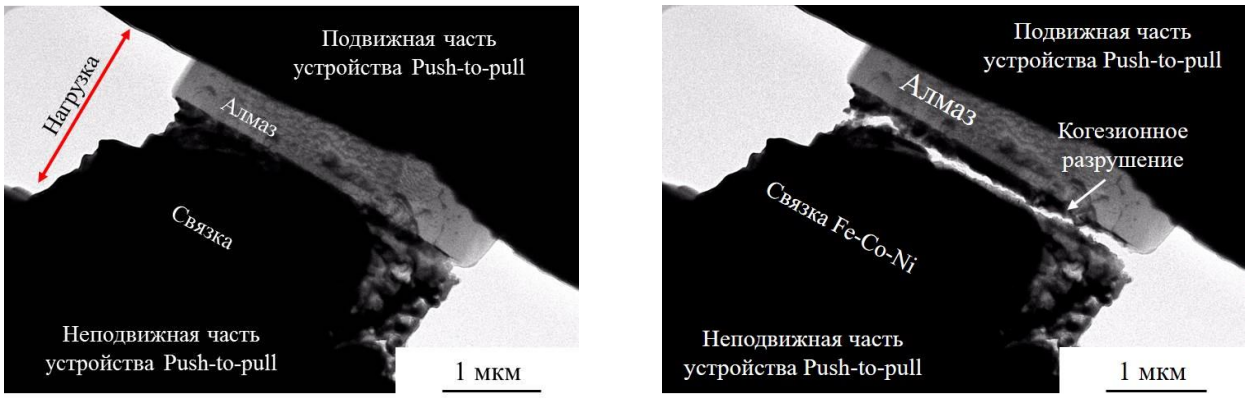
Ламель для проведения механических испытаний была вырезана из заготовки и установлена на устройство Push-to-pull таким образом, чтобы одной стороной она прилегала к подвижной опоре, другой – к неподвижной, а границы раздела «связка-пленка WC-алмаз» были перпендикулярны направлениям приложения нагрузки (рисунок 12 а,б). Испытания проводили по методике [207] при постоянной скорости перемещения подвижной части устройства Push-to-Pull, равной 1 нм/с.

В процессе испытаний внутри образца не наблюдалось никаких структурных изменений вплоть до разрушения, которое произошло при нагрузке 106 мкН. Характер кривой деформации свидетельствует об упругой деформации образца во время испытаний.

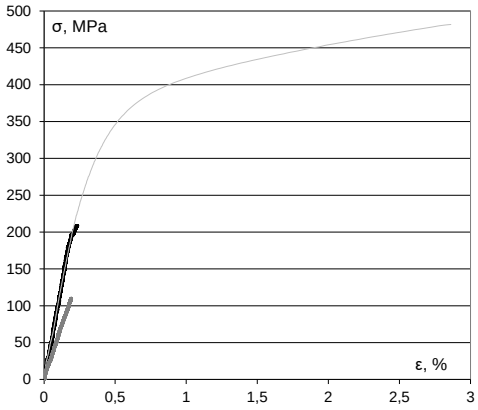
Для расчета напряжения при разрыве (и значения прочности сцепления) и построения кривой напряжения-деформации (рисунок 12 в) была определена площадь сечения в области, прилегающей к границе раздела «связка-пленка WC- алмаз». Ширина ламели была определена прямым измерением по снимку, сделанному с помощью ПЭМ. Толщину определяли при анализе

дифракции сходящегося пучка. Предел прочности при растяжении ламели «связка-пленка WC-алмаз» составил 207 МПа.

Как показано на рисунке 12 б, магистральная трещина прошла не по границе раздела «алмаз-пленка WC» или «пленка WC-связка», а сквозь зерна металлической связки Fe-Co-Ni, то есть разрушение произошло по когезионному механизму [224]. Таким образом, прочность сцепления алмаза с пленкой WC к связке Fe-Co-Ni имела значение, превышающее 207 МПа.



а б



в

Рисунок 12 – ПЭМ-изображения ламели до начала испытаний (а), после разрушения (б) и деформационные кривые сплава Fe-Co-Ni, ламели «сплав Fe-Co-Ni – покрытие WC – алмаз» и ламели «сплав Fe-Co-Ni – алмаз»

В изученном образце ламели «связка-пленка WC-алмаз» следует выделить элементы структуры с характерной толщиной L, по которым может происходить разрушение: (1) граница раздела «алмаз – пленка WC», $L_{Diamond\text{-}WC}$ ≈5 nm; (2) пленка WC, L_{WC} ≈50 nm; (3) граница раздела «пленка WC – связка», $L_{WC\text{-}Binder}$ ≈ 5 nm; (4) градиентный слой связки Fe-Co-Ni с повышенным содержанием растворенных атомов вольфрама и углерода, $L_{Gradient\ binder}$≈ 200 nm; (5) связка, L_{Binder}>1 μm. Таким образом, ламель имеет композиционную слоистую структуру со слоями,

расположенными перпендикулярно направлению приложения нагрузки. В соответствии с базовыми представлениями механики разрушения критическая трещина в многослойных композитах может распространяться по межфазной границе внутри наименее прочного слоя. В случае если прочности слоев сопоставимы, трещина будет пересекать сразу несколько слоев. Для подробного анализа излома и характера разрушения половина ламели со стороны алмаза была перенесена на медную полусетку, дополнительно утонена ионным пучком для возможности получения снимков структуры высокого разрешения и исследована методом ПЭМ. На рисунке 13 представлена микроструктура зоны разрушения. Видно, что пленка WC с обеих сторон плотно прилегает к алмазу и металлической связке. На границах раздела отсутствуют признаки зарождения трещин и какие-либо крупные дефекты. Межфазная граница «алмаз – пленка WC» имеет минимально возможную площадь контакта, что обусловлено низкой шероховатостью поверхности использованных алмазов. Тем не менее, отслоения покрытия не происходит, благодаря наличию сильных ковалентных связей C-C между атомами углерода в составе карбида и алмаза. За счет формирования пленки WC на поверхности алмаза отсутствует слой графита, который формируется при контактном спекании алмаза с металлами-катализаторами перехода [226].

Наличие взаимной растворимости между WC и элементами связки оказывает положительное влияние на прочность сцепления на межфазной границе «пленка WC – связка». На это указывает характер разрушения ламели: адгезионного разрушения по этой межфазной границе не происходит. Особенности разрушения композитов WC-(Co,Ni,Fe) подробно изучены на примере традиционных твердых сплавов WC-Co [227], в том числе и для твердых сплавов со связующей фазой на основе сплавов Fe-Ni-Co [228]. Считается, что разрушение твёрдых сплавов WC-(Fe-Co-Ni) происходит преимущественно по границе «WC-связка Fe-Co-Ni», а транскристаллитное разрушение зерен WC не наблюдается в сплавах с субмикронным размером зерна. Отметим, что сравнение изученной ламели с твердыми сплавами WC-(Fe-Co-Ni) не учитывает тот факт, что связующая фаза в твердых сплавах представляет собой твердый раствор с равновесным содержанием атомов W и C, в то время как в ламели равновесный твердый раствор может формироваться только вблизи (оценочно на расстоянии ≈10-25 нм) границы раздела фаз «WC – связка». Диффузия атомов W и C в связку Fe-Co-Ni в результате твердорастворного упрочнения обеспечивает высокую прочность сцепления связки со слоем WC [224].

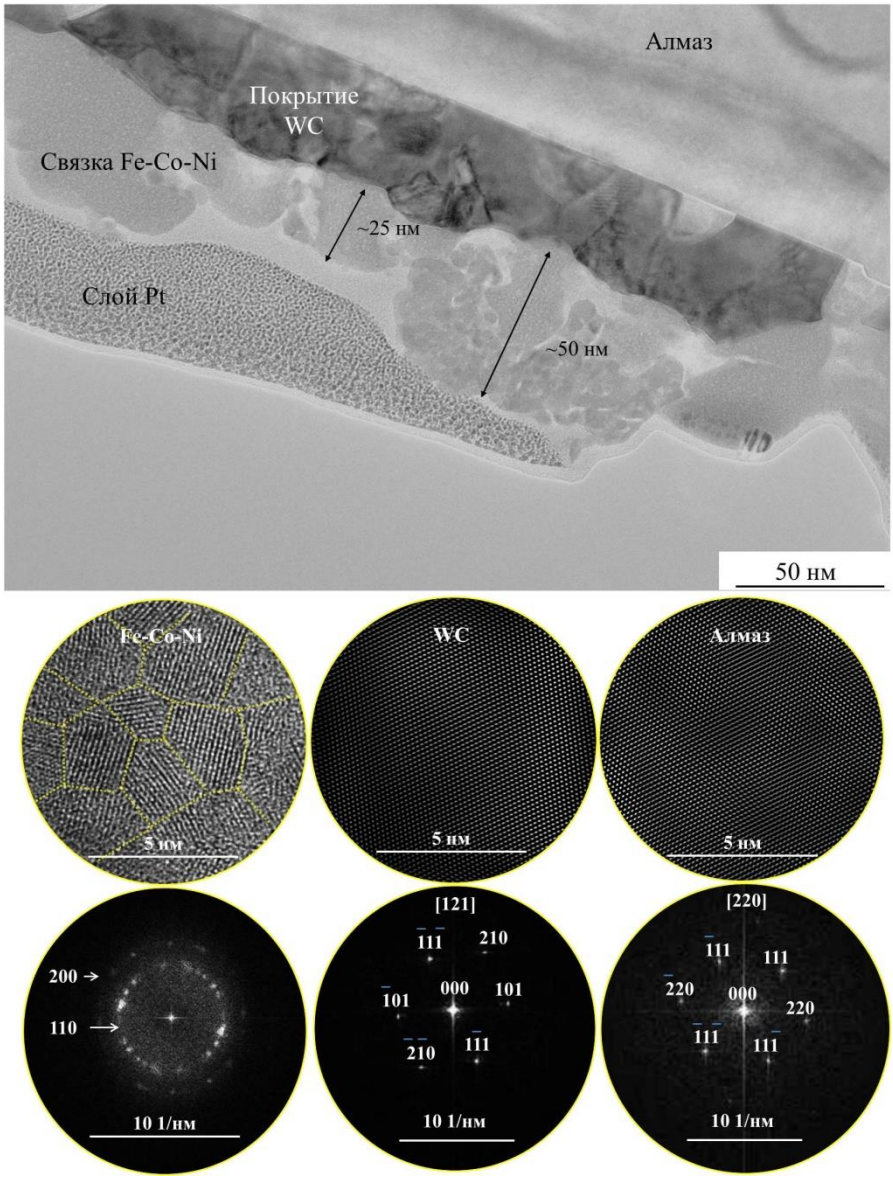


Рисунок 13 – Изображение излома ламели «связка Fe-Co-Ni-пленка WC-алмаз» после in situ испытаний на растяжение

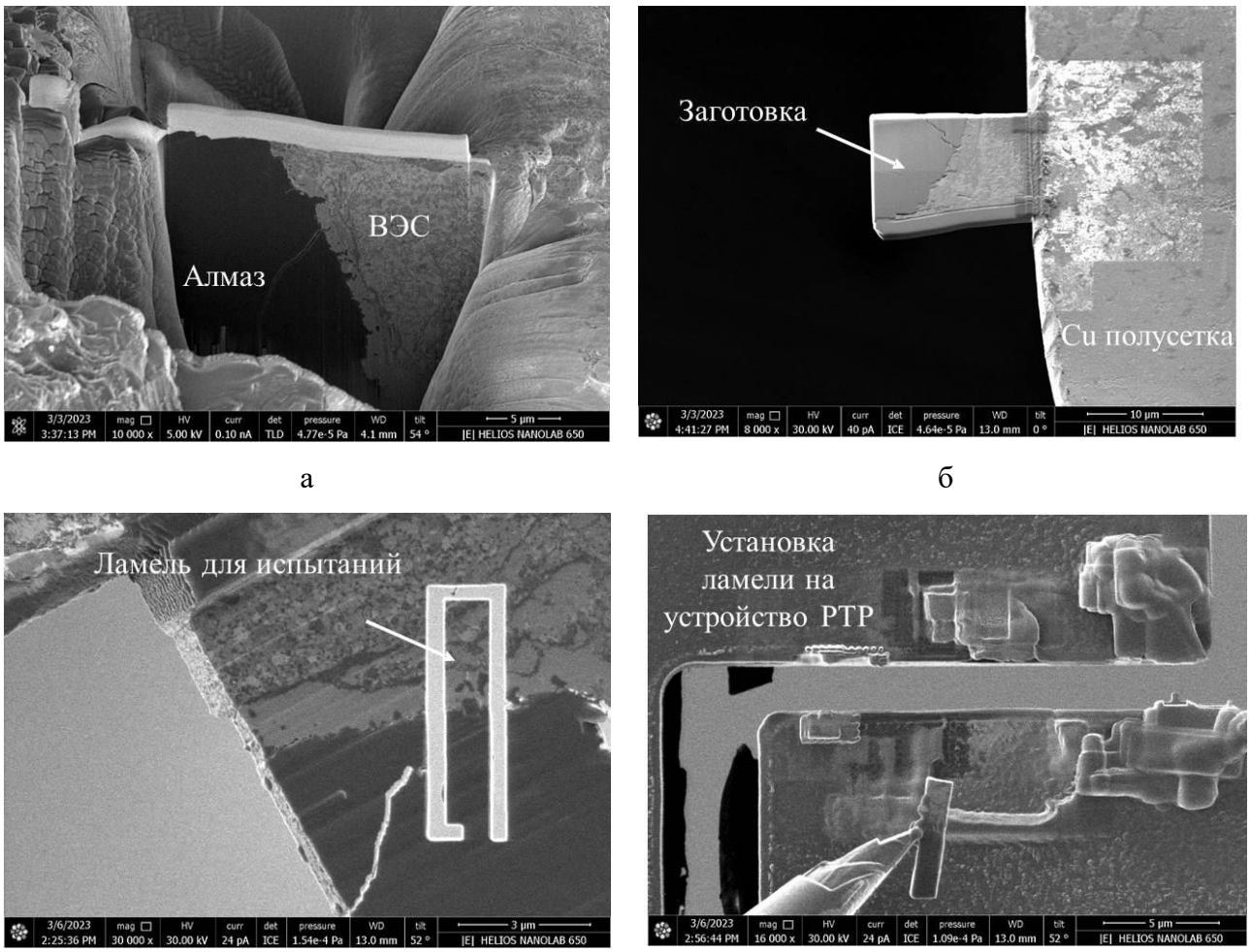
Как видно на рисунке 13, разрыв образца произошел по зернам связки Fe-Co-Ni на расстоянии 25-50 нм от межфазной границы «пленка WC – связка», то есть приблизительно в той области, где градиентный слой с растворенными атомами W и C соприкасается с исходной связкой Fe-Co-Ni. Атомы W и C, растворяясь в матрице и по типу замещения, и по типу внедрения, вносят существенные искажения в кристаллическую решетку, создавая препятствия для движения дислокаций и приводя к их скоплению на краю градиентного слоя. Релаксация напряжений осуществляется при перегруппировке дислокаций, следствием чего становится измельчение зерен связки до 2-3 нм (рисунок 13), то есть до размеров, существенно меньших чем необходимо для реализации дислокационных механизмов упрочнения в соответствии с законом Холла-Петча.

Таким образом, в данном разделе изучена прочность сцепления монокристаллического алмаза с металлической связкой Fe-Co-Ni в присутствии на границе раздела самоорганизующейся пленки WC. Значение прочности сцепления определено по результатам *in situ* испытаний на растяжение с помощью ПЭМ и составило 207 МПа. Разрушение трехслойной ламели «связка – пленка WC – алмаз» имеет когезионный характер, магистральная трещина проходит по границе зерен между связкой и градиентным слоем с высокой концентрацией растворенных атомов W и C.

3.4. Определение прочности сцепления металлической связки с адгезионно-активными компонентами с алмазным монокристаллом in situ ПЭМ методом

В данной части работы рассмотрено влияние сильных карбидообразующих элементов на прочность сцепления многокомпонентных металлических связок к алмазному монокристаллу. В качестве связки были использованы среднеэнтропийный сплав (СЭС) CoCrFeNi и высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) CoCrCuFeNi и CoCrFeNiTi. Соотношение элементов в сплавах является эквиатомным. В настоящее время сплавы на основе данных систем привлекают внимание исследователей в области металлоалмазных композиционных материалов благодаря сочетанию в них высокой прочности и пластичности [229–232]. Их дополнительным преимуществом является наличие и равномерное распределение карбидообразующих элементов – хрома и титана, формирующих промежуточные карбидные слои на границе раздела с алмазом, что, как принято считать, способствует увеличению прочности сцепления. Для подтверждения данной гипотезы проведено исследование границы раздела «алмаз-связка» в композитах на основе перечисленных сплавов, а также определение прочности сцепления in situ методом ПЭМ.

Ламели для исследования структуры и фазового состава на границе раздела, а также для проведения in situ испытаний на растяжение были изготовлены согласно методике, описанной в разделе 3.1. На рисунке 14 приведены снимки, демонстрирующие последовательность операций при изготовлении ламелей. Сначала из области, прилегающей к границе раздела «алмаз-связка», вырезали ламель-заготовку (рисунок 14 а), переносили ее микроманипулятором на медную полусетку (рисунок 14 б). Затем из данной заготовки вырезали образец размером 3*0,5 мкм, содержащей границу раздела, перпендикулярную направлению приложения нагрузки (рисунок 14 в), переносили на устройство Push-to-Pull (рисунок 14 г) и делали углеродное напыление в месте контакта.



а б

в г

Рисунок 14 – Процесс изготовления ламелей для испытаний: вытравливание двух областей на границе раздела «металл-алмаз» (а); перенос металлоалмазной заготовки на полусетку (б); вытравливание ионным пучком образца для испытаний на растяжение (в); перенос образца для испытаний на устройство Push-to-pull с помощью микроманипулятора (г)

При исследовании границы раздела алмаз–CoCrFeNi (рисунок 15) было выявлено 5 характерных областей: сам алмаз (обозначен I на рисунке 15), металлические частицы размером 100-300 нм (II), примыкающие к алмазу, непрерывный слой графитизированного углерода с турбостратной структурой толщиной 200-1000 нм (III), слой карбида хрома (IV) внутри которого расположены частицы графита с характерным размером 1-2 мкм, и слой металлической матрицы с преобладанием никеля в составе (V). В целом переходная зона имеет толщину 5-7 мкм.

Алмазный монокристалл имеет неровную поверхность, что, очевидно, вызвано его графитизацией вследствие каталитического воздействия металлов Ni, Fe, Co и высоких температур при ГП. Непосредственно к поверхности алмаза примыкают области, включающие частицы металлической матрицы. Исследование их химического состава методом ЭДС, а также анализ дифракционных картин, полученных путем Фурье-преобразования (FFT) показало

преобладание в них никеля, а также высокое содержание железа и кобальта. Концентрация хрома в данных зернах существенно ниже среднего значения в сплаве, что вызвано его расходом на образование карбидов. Также в данных областях присутствует растворенный углерод, но точное определение его концентрации методом ЭДС затруднительно из-за наложения алмаза и соседней графитоподобной фазы. Зерна, обогащенные никелем, сильным катализатором перехода «алмаз-графит», играют ключевую роль в протекании процессов графитизации на алмазной поверхности. Как видно на рисунке 15, между алмазом и металлической матрицей располагается промежуточный слой толщиной 400-600 нм, состоящий в основном из углерода с небольшими металлическими включениями на основе никеля. Исследование методом ПЭМВР показало, что данная углеродная фаза имеет неупорядоченную турбостратную структуру, тем не менее, близкую к графиту, что видно по наличию рефлексов от его плоскостей (111). На картах распределения элементов на рисунке 15 видно, что нижележащий слой толщиной 1,5-4,0 мкм обогащен хромом. Его структура неоднородна, и он содержит отдельные изолированные включения графитоподобного углерода. При анализе электронной дифракции, снятой с данной области, установлено, что по типу кристаллической решетки фаза близка к карбиду хрома $Cr_{23}C_6$. Однако ЭДС-карты распределения элементов показывают наличие а этой фазе Fe и Co, что позволяет предположить формирование сложного карбида $(Cr,Fe,Co)_{23}C_6$.

Расходование Cr, Fe и Co из матричного твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой на образование фазы $(Cr,Fe,Co)_{23}C_6$ приводит к существенному изменению его химического состава. По этой причине на картах распределения видны области с преобладанием никеля. Данные области представляют собой твердый раствор FCC* (рисунок 15, дифракция). Следует отметить, что переход от фазы FCC* к исходной фазе FCC по мере удаления от границы раздела с алмазом не является градиентным. Диффузия углерода сквозь слой фазы FCC* приводит к образованию дискретных карбидных частиц.

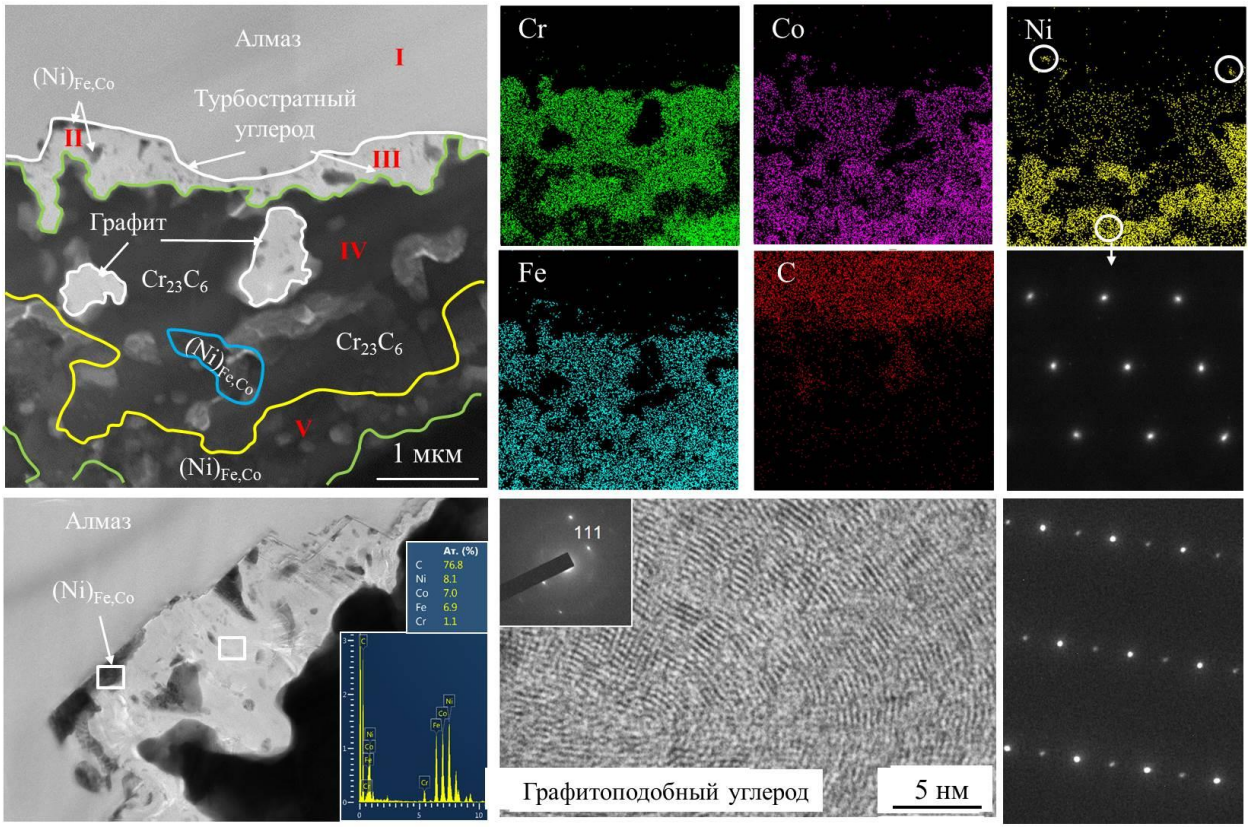


Рисунок 15 – Снимки структуры границы раздела, полученные методами ПЭМ и ПЭМВР и электронные дифракции, снятые с зерен фаз ГЦК твердого раствора и карбида $(Cr,Fe,Co)_{23}C_6$

Изучение границы раздела алмаз–CoCrCuFeNi показало, что прямого контакта между металлической матрицей и алмазом нет (рисунок 16). Между ними располагается промежуточный слой из графитоподобного турбостратного углерода толщиной 100-200 нм. Внутри графитоподобного слоя присутствуют металлические включения с преобладанием никеля в составе. Как и в случае сплава CoCrFeNi, никелевые кластеры, находясь в контакте с алмазом, катализируют его переход в гексагональную модификацию. По результатам ЭДС-картирования было установлено, что область матрицы, непосредственно примыкающая к поверхности алмаза и графитоподобному слою, обогащена медью (рисунок 16, элементные карты). Ее содержание варьируется от 77 % у межфазной границы до 25 % на расстоянии 5 мкм от нее. Карбид $(Cr,Fe,Co)_{23}C_6$ не формирует непрерывный слой вдоль поверхности алмаза, а представлен в виде отдельных зерен размером около 1 мкм.

На расстоянии 2-4 мкм от поверхности алмаза находится фаза FCC* с измененным относительно состава ВЭС соотношением компонентов. По усредненным данным ЭДС состав фазы FCC*: 27% Ni, 22 % Cu, 22% Fe, 22% Co, 6% C, 1 % Cr (ат. %). Следует отметить высокую концентрацию меди в данной фазе, хотя ранее в работе [233] было показано, что предел растворимости меди в эквиатомном сплаве CoCrFeNi составляет 9 ат. %. Повышенное содержание меди в исследуемом образце обусловлено уменьшением концентрации в твердом

растворе хрома, значительная часть которого была израсходована на формирование карбидных зерен $(Cr,Fe,Co)_{23}C_6$.

Несплошность слоя из карбида $(Cr,Fe,Co)_{23}C_6$ указывает на то, что его формирование затруднено другими конкурирующими процессами. Решающую роль играет очередность процессов распада исходного твердого раствора FCC и формирования карбидов хрома. Как показано в работе [233], распад пересыщенного твердого раствора FCC в эквиатомном сплаве CoCrCuFeNi происходит в диапазоне температур 600-800 °C, а избыточная фаза выделяется преимущественно по межзеренным границам. Тогда как образование карбидов хрома на межфазной границе с алмазом при этой же температуре маловероятно или требует значительно более длительных выдержек (до 4 часов согласно [234]). Таким образом, формирование вторичной фазы на основе меди происходит раньше, чем формирование карбидов. Кроме того, данная фаза у поверхности алмаза предохраняет его от контакта с металлами-катализаторами перехода «алмаз-графит» и одновременно является диффузионным барьером для углерода. В результате этого при спекании алмазов в матрице из сплава CoCrCuFeNi на границе раздела формируется меньшее количество активного графитоподобного углерода и карбидной фазы $(Cr,Fe,Co)_{23}C_6$.

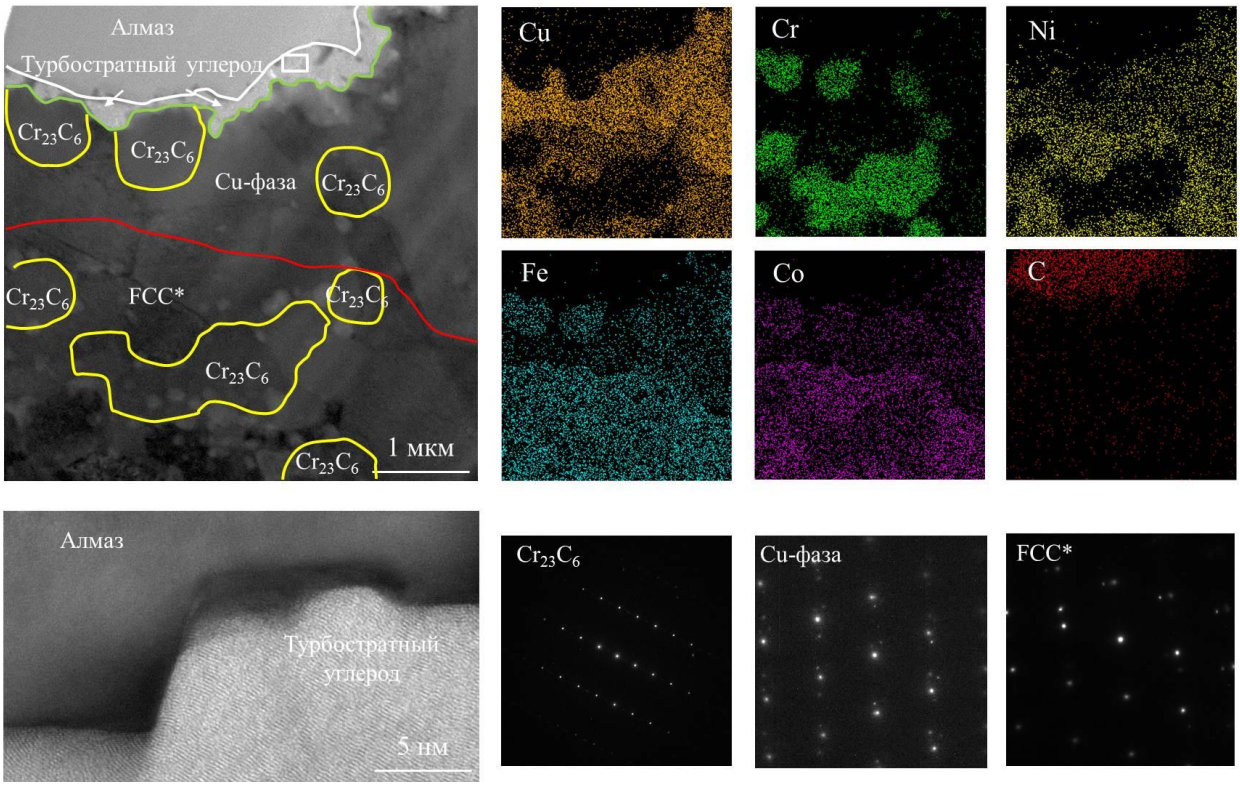


Рисунок 16 – Снимки структуры границы раздела «алмаз-CoCrCuFeNi», полученные методами ПЭМ и ПЭМВР и электронные дифракции, снятые с зерен карбида $(Cr,Fe,Co)_{23}C_6$, фазы ГЦК и вторичной фазы на основе меди

В системе «алмаз-CoCrFeNiTi» было установлено, что в результате взаимодействия ВЭС с графитизированным углеродом, в первую очередь, формируется слой из карбида хрома $Cr_{23}C_6$ толщиной около 1 мкм. Он состоит из крупных зерен, разделенных тонкими «каналами», по которым происходит дальнейшая диффузия углерода вглубь металлической матрицы. В результате формирования на границе раздела карбида $Cr_{23}C_6$ происходило локальное изменение химического состава ВЭС в прилегающих областях. Получившаяся фаза твердого раствора, обогащенная никелем и титаном, получила на рисунке 17 обозначение FCC*. Взаимодействие фазы FCC* с углеродом, диффундирующим из аморфной прослойки по границам зерен, сопровождается формированием второго слоя на основе титано-хромового карбида (Ti,Cr)C. Данный слой имеет переменную толщину и варьируется от 100 нм до 1 мкм. Зерна (Ti,Cr)C размером 40 нм заполняют прослойки между зернами $Cr_{23}C_6$ и твердого раствора FCC*. Причиной таких отличий по дисперсности зерен фаз $Cr_{23}C_6$ и TiC может быть разница в интенсивности рекристаллизационных процессов при спекании из-за разной температуры их плавления (1576 °C и 3100 °C, соответственно). Следует отметить, что углеродная прослойка, примыкающая к поверхности алмаза, имеет не турбостратное, а аморфное строение, о чем свидетельствует характерная микроструктура в высоком разрешении и диффузное дифракционное гало.

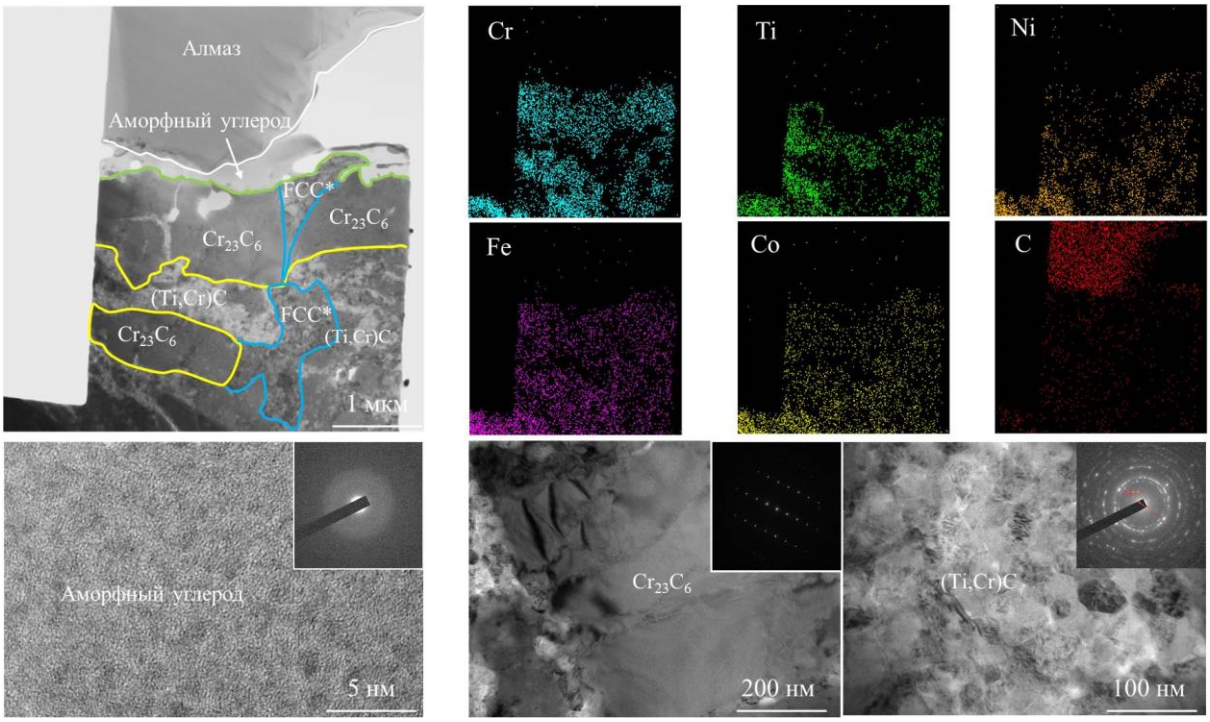


Рисунок 17 – Снимки структуры границы раздела «алмаз-CoCrFeNiTi», полученные методами ПЭМ и ПЭМВР, карты распределения элементов и электронные дифракции, снятые с зерен карбида $(Cr,Fe,Co)_{23}C_6$ и (Ti,Cr)C

Обобщая проведенные исследования, можно предложить следующую стадийность процесса формирования переходных слоев между алмазом и ВЭС CoCrFeNi, CoCrCuFeNi и CoCrFeNiTi: (1) каталитический переход алмаза в турбостратный/аморфный углерод, что приводит к формированию подслоя с толщинами от 0,1 до 1,0 мкм; (2) углеродный подслой взаимодействует с наиболее активными металлами (Ti и Cr), что приводит к формированию карбидных подслоев толщинами 1-4 мкм. Поскольку Cr и Ti расходуются на образование карбидов, то это приводит к формированию обедненного ими подслоя, примыкающего к карбидному слою; (3) для ВЭС CoCrCuFeNi, помимо описанных выше процессов, происходит выделение на межфазной границе «ВЭС-алмаз» вторичной фазы на основе меди, которая «защищает» поверхность алмазных зерен от воздействия металлов-катализаторов фазового перехода «алмаз-графит», и одновременно препятствует формированию сплошного карбидного подслоя.

На рисунке 18 приведены деформационные кривые, полученные при in situ испытаниях на растяжение ламелей «алмаз-CoCrFeNi», «алмаз-CoCrCuFeNi» и «алмаз-CoCrFeNiTi». Кривые испытаний для ламелей с металлическими связками CoCrFeNi и CoCrFeNiTi имеют линейный вид, что говорит о разрушении на упругом участке деформации. Значение предела прочности при растяжении для ламели «алмаз-CoCrFeNi» составило 468 МПа, а для ламели «алмаз-CoCrFeNiTi» - 406 МПа. Отсутствие явной пластической деформации в процессе испытаний ожидаемо, так как основными структурными элементами ламели «алмаз-CoCrFeNi» были недеформируемые алмаз и карбиды $Cr_{23}C_6$, (Ti,Cr)C.

Деформационная кривая, полученная при испытаниях ламели «алмаз-CoCrCuFeNi», отличается тем, что имеет линейную и нелинейную часть, то есть разрушение сопровождается заметной пластической деформацией. Значение предела прочности при растяжении для данной ламели составило 456 МПа.

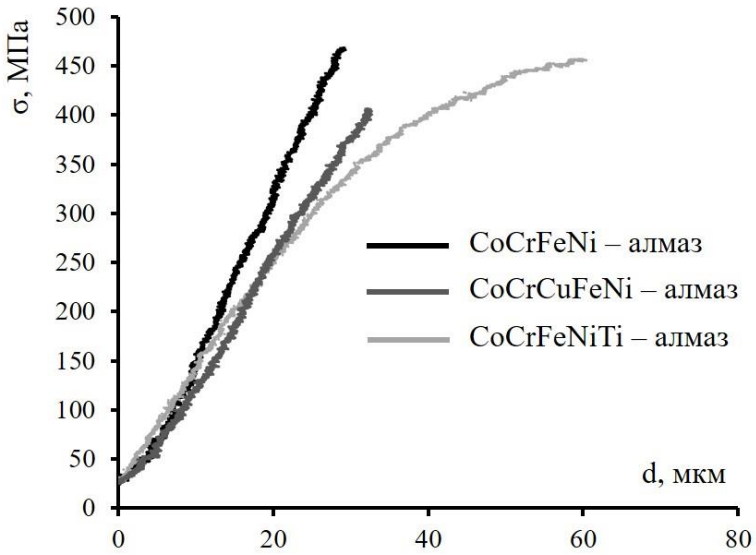
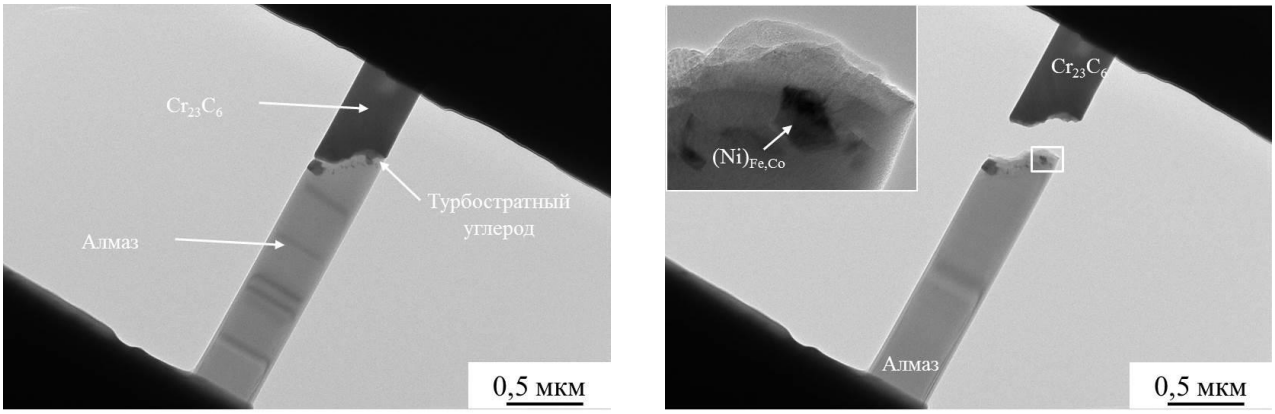


Рисунок 18 – Деформационные кривые, полученные при in situ испытаниях на растяжение ламелей «алмаз-CoCrFeNi», «алмаз-CoCrCuFeNi» и «алмаз-CoCrFeNiTi»

В процессе испытаний ламели «алмаз-CoCrFeNi» никаких существенных структурных изменений не наблюдалось (рисунок 19 а). Разрушение образца произошло по межфазной границе. Причем, как показано на врезке к рисунку 19 б, путь магистральной трещины проходил по прослойке турбостратного углерода со стороны, находящейся ближе к зерну $Cr_{23}C_6$.



а б

Рисунок 19 – Внешний вид ламели «алмаз-CoCrFeNi» до (а) и после in situ испытаний (б)

Ламель «алмаз-CoCrCuFeNi», предназначенная для проведения испытания на растяжение, имела более сложное строение. На границе раздела между алмазом и зерном фазы FCC располагалась тонкая прослойка турбостратного углерода, зерно карбида $Cr_{23}C_6$ и зерно фазы на основе меди (рисунок 20). Таким образом, в данной ламели представлены все основные структурные составляющие композита «алмаз-CoCrCuFeNi».

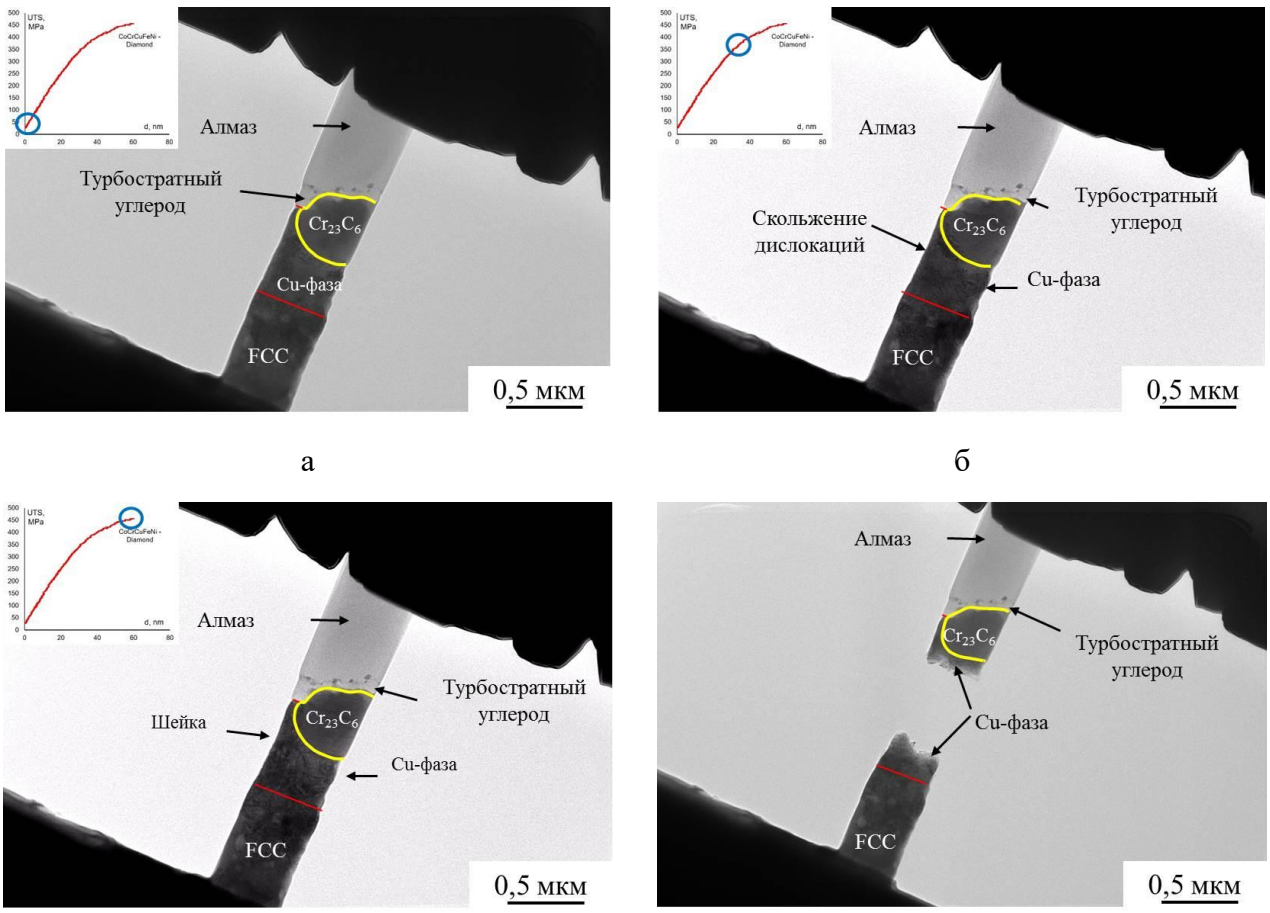
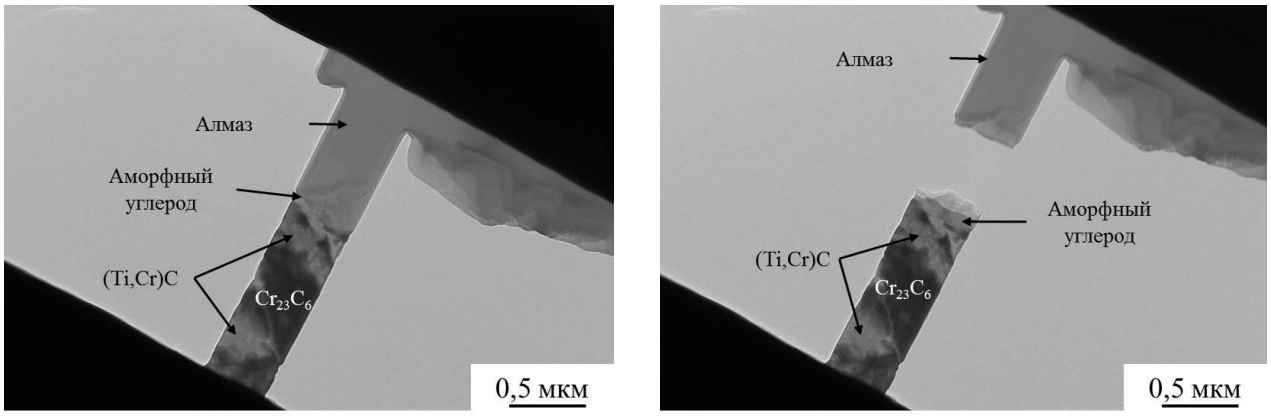


Рисунок 20 – Внешний вид ламели «алмаз-CoCrCuFeNi» до начала испытаний (а), а также в момент начала пластической деформации (б), в момент перед разрушением (в) и после разрушения (г)

На стадии упругой деформации во время испытания в ламели не наблюдалось явных структурных изменений по сравнению с исходным состоянием (рисунок 20 а). При выходе на участок, соответствующий пластической деформации на деформационной кривой, в зерне Cu-фазы наблюдались скачкообразные движения дислокаций (рисунок 20 б). С увеличением значения приложенной нагрузки происходило накопление напряжений в данной фазе, что сопровождалось образованием шейки (рисунок 20 в). Разрушение образца имело транскристаллитный характер – трещина прошла по телу зерна медной фазы (рисунок 20 г). Таким образом, для композитов «алмаз-CoCrCuFeNi» вторичная фаза на основе меди является «слабым звеном» и локализует в себе деформационные процессы, что, связано с ее низкой прочностью (ниже, чем у матричного ГЦК твердого раствора и у карбида $Cr_{23}C_6$). Тем не менее, обращает на себя внимание прочная адгезионная связь медной фазы с карбидом $Cr_{23}C_6$ и углеродной прослойкой. Характер разрушения ламели указывает на достаточно сильную

химическую связь между данными фазами, что было бы невозможно в случае чистой меди (отсутствие химического взаимодействия как с углеродом, так и с $Cr_{23}C_6$). Вероятно, небольшого количества растворенных Ni и Fe (до 9 % согласно данным, приведенным в работе [233]) достаточно для создания прочных химических связей.

Ламель «алмаз-CoCrFeNiTi» состояла из следующих структурных составляющих: алмаз, прослойка аморфного углерода, чередующиеся зерна карбидов (Ti,Cr)C и $Cr_{23}C_6$ (рисунок 21 а). Разрушение данной ламели произошло без видимой пластической деформации. Путь магистральной трещины проходил по углеродной прослойке (рисунок 21 б). Образования трещин в карбидных слоях и на границах раздела между ними не установлено.



а б

Рисунок 21 – Внешний вид ламели «алмаз-CoCrFeNiTi» до (а) и после in situ испытаний (б)

Таким образом, по результатам in situ испытаний на растяжение ламелей с архитектурой «алмаз-ВЭС» определены значения прочности сцепления на границах раздела. Они находились в диапазоне 406-468 МПа. Композиты на основе ВЭС CoCrCuFeNi обладали одновременно высокой прочностью и пластичностью. Данная особенность, реализуемая благодаря наличию пластичной медной фазы на границе раздела с алмазом, делает металломатричные алмазные композиты со связкой CoCrCuFeNi перспективными для применения в высокоскоростных алмазных режущих инструментах.

3.5. Выводы по главе 3

1. Разработана методика количественного измерения прочности сцепления металлических матриц с алмазным монокристаллом, основанная на in situ испытаниях на растяжение в колонне ПЭМ микрообразцов-ламелей со структурой «металл-алмаз».

2. Установлено влияние состава связки на адгезию к алмазному монокристаллу. Связки на основе железа характеризуются прочностью к алмазу в интервале значений σ=50-110 МПа, повышение σ до 200 МПа достигается плакированием алмаза карбидом вольфрама, а до σ = 460

МПа – легированием высокоэнтропийной связки карбидообразующими элементами (хромом и титаном).

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ РЕЗКИ СТАЛИ И ЧУГУНА

Один из вариантов создания связок для высокопроизводительного алмазного инструмента – это оптимизация имеющихся на мировом рынке марок с целью придания более высоких физико-механических свойств и повышения адгезии к алмазу. В данном разделе рассмотрены основные принципы модифицирования порошковой связки марки Next100 (Eurotungstene, Франция) состава 50% Cu – 26% Co – 24 % Fe (масс. %), заключающиеся в легировании пластичным компонентом Ni, а также в дисперсном упрочнении наночастицами тугоплавких соединений.

Оптимизация состава связки проводилась с учетом следующих факторов:

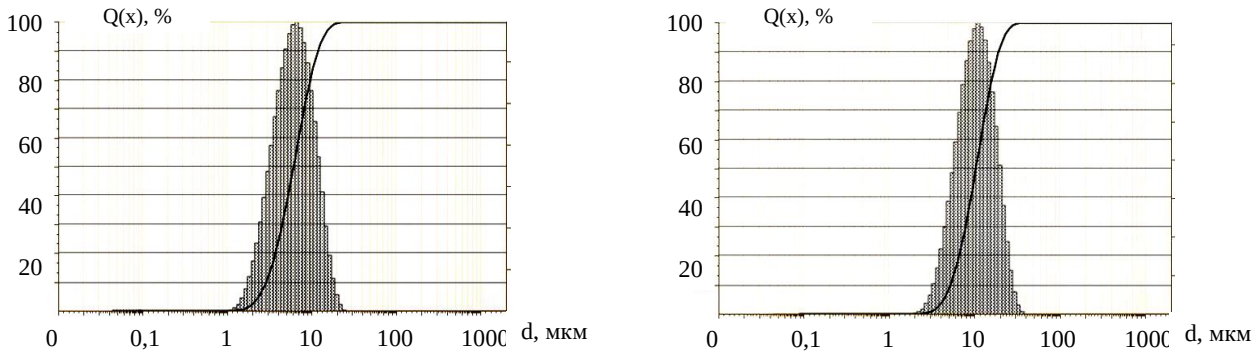
1. Шлам, образующийся при резке железа, стали, чугуна обладает по сравнению со шламом от природного камня достаточно низкой абразивной способностью. Т.е связка не должна иметь высокую износостойкость, чтобы обеспечивать соразмерный износ зерен сверхтвердого материала (СТМ) и связки или, другими словами, обеспечивать работу инструмента в режиме самозатачивания.

2. Одновременно с относительно не высокой износостойкостью связка должна прочно удерживать зерна СТМ, что возможно только при высоких показателях твердости и прочности при изгибе, а также при наличии адгезионно-активных компонентов по отношению к СТМ.

4.1. Модифицирование состава серийно производимых связок Next100

4.1.1. Легирование матрицы никелем

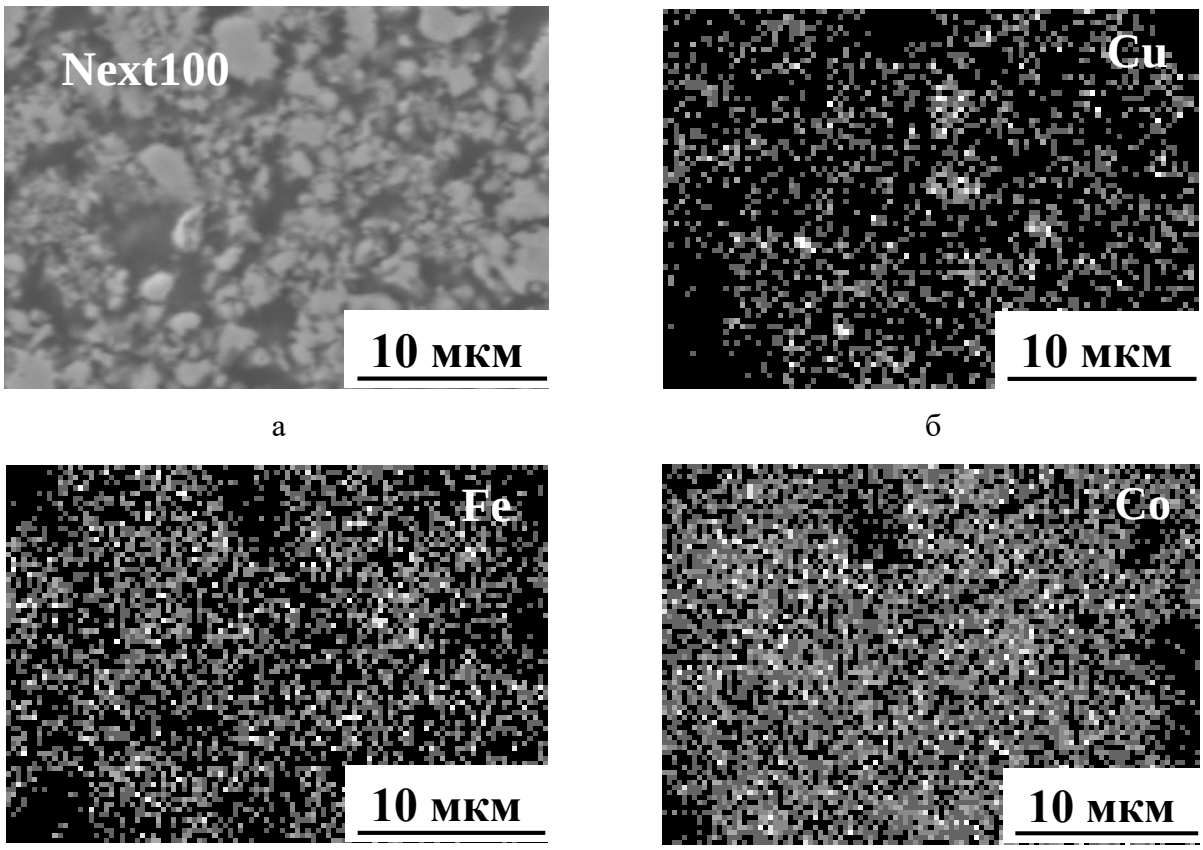
На рисунке 22 представлены диаграммы гранулометрического состава порошка Next100 и Ni, использованного в качестве легированного компонента. Данные порошки являются монофракционными. Размер частиц этих порошков находится в диапазоне 1-40 мкм, с максимумом в районе 10 мкм.



а б

Рисунок 22 – Гранулометрический состав порошков Next100 (а) и Ni (б)

Порошок Next100 характеризуется однородным распределением компонентов, что было установлено по результатам картирования шлифованных поверхностей порошка методом ЭДС (рисунок 23). Однородность химического состава порошка Next100 обеспечивается технологией его изготовления.



а б

в г

Рисунок 23 – Изображение шлифованных поверхностей частиц Next100 (а) и карты распределения, снятые в характеристическом рентгеновском излучении меди (б), железа (в) и никеля (г)

Для оптимизации химического состава композиции Next100 + X% Ni была изготовлена серия компактных образцов методом горячего прессования и исследованы их физико-механические свойства. Результаты исследований физико-механических свойств представлены в таблице 9. С увеличением концентрации никеля наблюдается монотонное снижение твердости (с 96 HRB до 75 HRB) и предела прочности при изгибе (с 1170 МПа до 850 МПа). Как видно из представленных данных, содержание никеля почти не оказывает влияние на пористость компактных образцов. Ударная вязкость растет с увеличением концентрации никеля. Это указывает на положительное влияние никеля на пластичность сплава.

Таблица 9 – Физико-механические свойства горячепрессованных образцов состава Next100 +X%Ni [235,236]

Состав, масс. %	$T_{ГП}$, C^o	ρ, г/см^3	П, %	Твёрдость, HRB	$\sigma^{изг}$, МПа	Ударная вязкость, Дж/мм^2
Next100	850	8,36	1,6	97±1	1220±20	2,0±0,3
Next100 +15%Ni	850	8,33	1,6	96±1	1170±30	3,6±0,3
Next100 +25%Ni	850	8,46	1,7	93±1	1120±40	4,5±0,5
Next100 +30%Ni	850	8,44	1,7	93±1	1100±30	5,0±0,4
Next100 +35%Ni	850	8,41	1,7	91±1	1090±20	5,6±0,3
Next100 +45%Ni	850	8,49	1,7	89±1	1030±30	7,2±0,4
Next100 +55%Ni	850	8,54	1,8	84±1	950±40	8,8±0,7
Next100 +65%Ni	850	8,53	1,8	81±1	910±20	10,4±0,8
Next100 +75%Ni	850	8,40	1,9	75±4	850±20	12,5±1,7

Разрушение образцов, содержавших 25 и более % никеля, происходило по механизму, характерному для пластичных материалов. В процессе испытаний на трехточечный изгиб деформация данных образцов описывалась значительной стрелой прогиба (более 4 мм) (рисунок 24).

По результатам исследований физико-механических свойств в качестве базового состава был выбран сплав Next100 +30%Ni, так как он обладает оптимальным согласно литературным данным сочетанием предела прочности при изгибе и твердости для связок, используемых в алмазном инструменте для обработки малоабразивных материалов (около 1000 МПа и 90 HRB соответственно) [236]. Далее данный состав связки будет обозначен как «N».

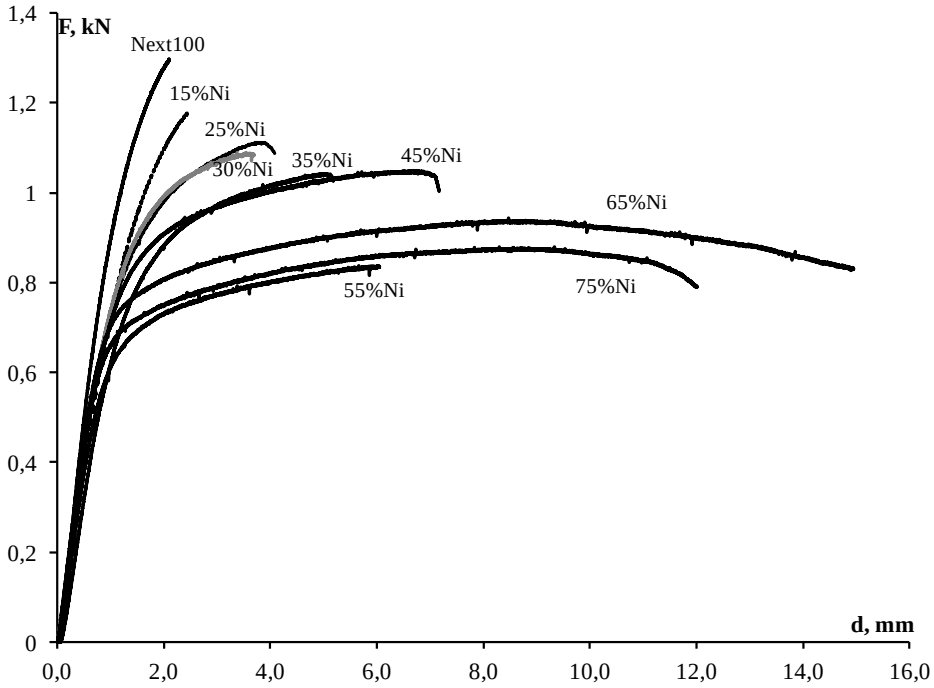
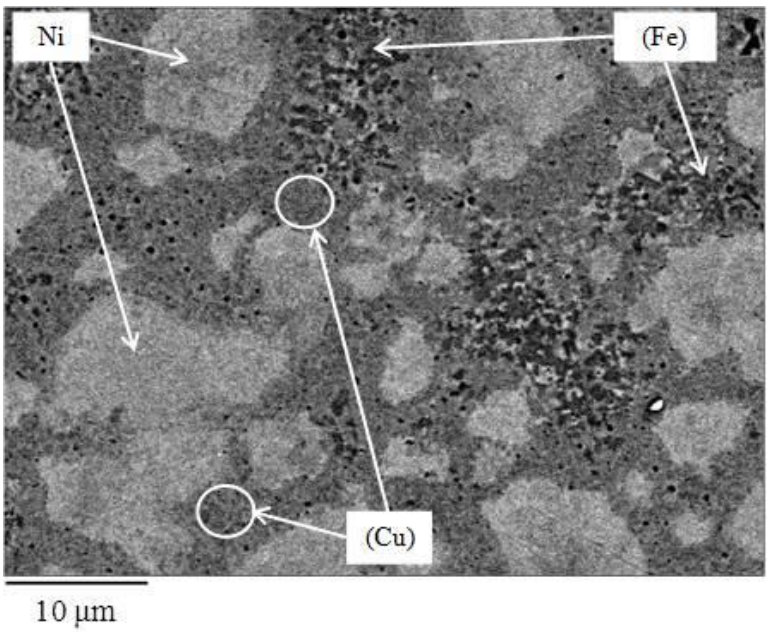


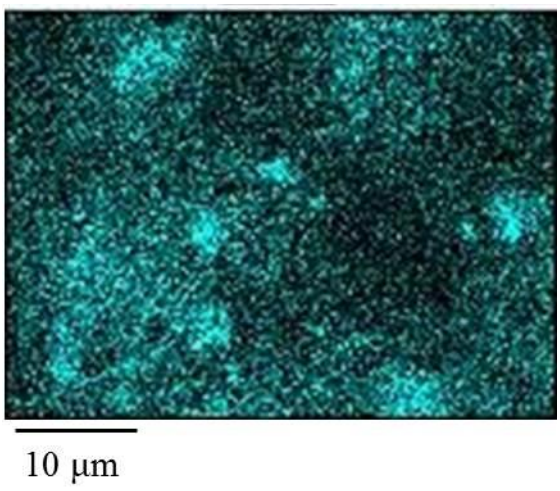
Рисунок 24 – Деформационные кривые, полученные при испытаниях на трехточечный изгиб образцов состава Next100 +X%Ni

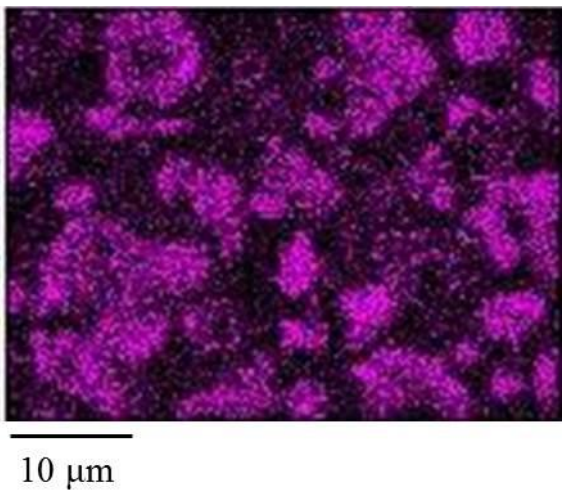
Микроструктура горячепрессованных образцов связки N была исследована на металлографических шлифах методом СЭМ (рисунок 25). Как видно из рисунка, в сплаве присутствуют три структурные составляющие – зерна фазы Ni, матрица, образованная сплавом Cu-Fe-Co, а также на их границе в виде ободков вокруг зерен Ni - располагается медно-никелевый твердый раствор. Образование промежуточной фазы медно-никелевого твердого раствора объясняется наличием непрерывного ряда твердых растворов в системе Cu-Ni. В то же время растворимость Cu в Fe и Co при температуре 20 ºС практически отсутствует.

При данных режимах горячего прессования не произошло полного взаимного растворения никеля с медью. Это объясняется малой продолжительностью процесса. На снимках структуры, полученных в характеристическом излучении меди (рисунок 25 в) видно, что центральные части крупных никелевых зерен практически не содержат меди (области указаны стрелками). Также в структуре горячепрессованных образцов N можно увидеть поры, преимущественно располагающиеся в медно-железо-кобальтовой структурной составляющей. Данная пористость имеет диффузионную природу [236].



а





б в

а – снимок, сделанный в режиме обратно отраженных электронов;

б – снимок, полученный в характеристическом излучении никеля;

в – снимок, полученный в характеристическом излучении меди.

Рисунок 25 – Микроструктура горячепрессованного образца связки N

4.1.2. Упрочнение наночастицами

Упрочнение металлических связок дисперсными частицами является перспективным подходом к усовершенствованию современных режущих инструментов из СТМ.

Частицы ZrO_2 и h-BN являются химически инертными по отношению к компонентам матрицы вплоть до температур, при которых возможно компактирование алмазосодержащих

сегментов и перлин. WC не взаимодействует с медью, но может в небольших концентрациях растворяться в кобальте, железе и никеле при температуре 850 ºС [237].

Выбранные для данного исследования частицы имеют различное строение и морфологию. Порошки WC и ZrO_2 являются твердыми нанодисперсными частицами. Их гранулометрический состав представлен на рисунке 26. Как видно из рисунка, порошок WC является наиболее высокодисперсным и представлен узкой фракцией 20-30 нм. Большая часть частиц ZrO_2 по крупности находится в интервале 100-200 нм [235].

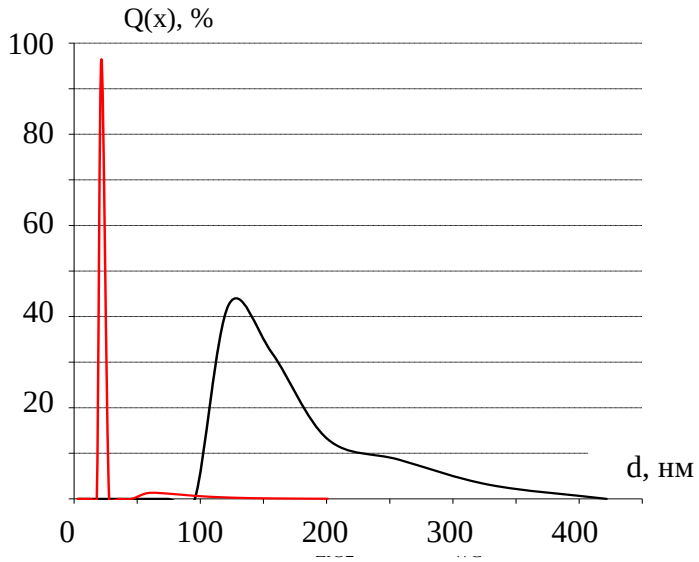


Рисунок 26 – Частотные кривые распределения размера наночастиц

Средний размер исходного порошка h-BN превышает 1 мкм, однако данный материал в силу особенностей своего кристаллического строения может измельчаться до наноразмерного состояния. Сила связей в гексагональных кольцах в решетке h-BN значительно выше, чем связь между параллельно уложенными кольцами. Это связано с разницей в расстоянии между атомами (a = 0,2504 нм и c = 0,66612 нм) и различиями в виде связей (у каждого атома сильные ковалентные связи с тремя атомами в гексагональном кольце и одна слабая ван-дер-ваальсова – с соседними слоями). Данные особенности указывают на возможность измельчения порошка при механической обработке и использования в качестве модификатора связки. Внешний вид частиц h-BN представлен на рисунке 27. Данные частицы имеют форму чешуек с толщиной 1-3 мкм и шириной до нескольких десятков мкм [235].

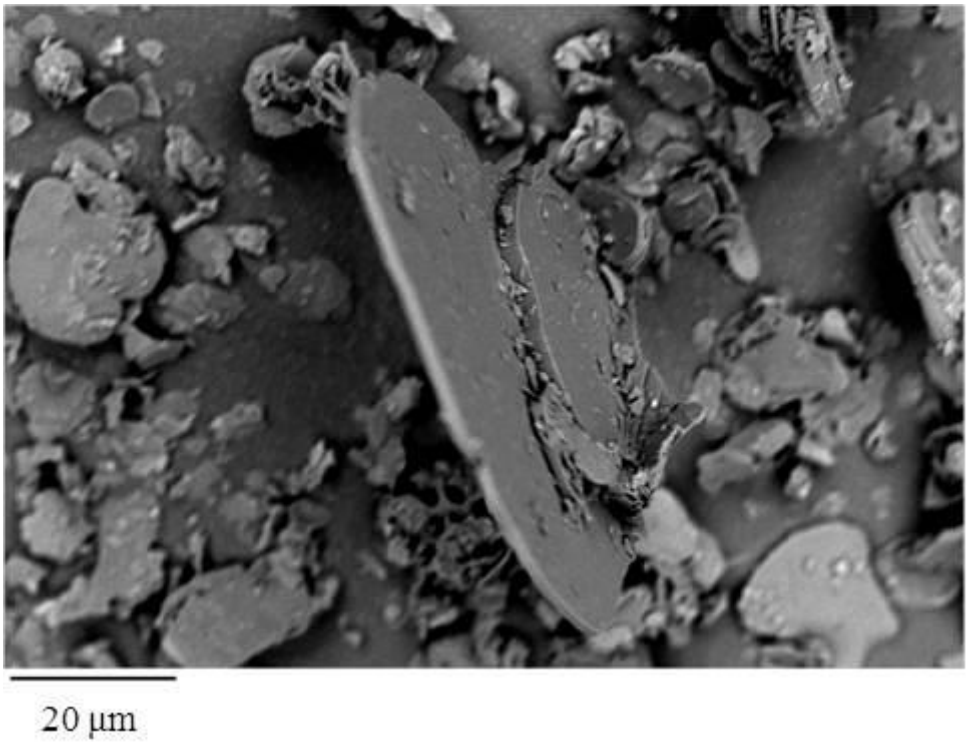
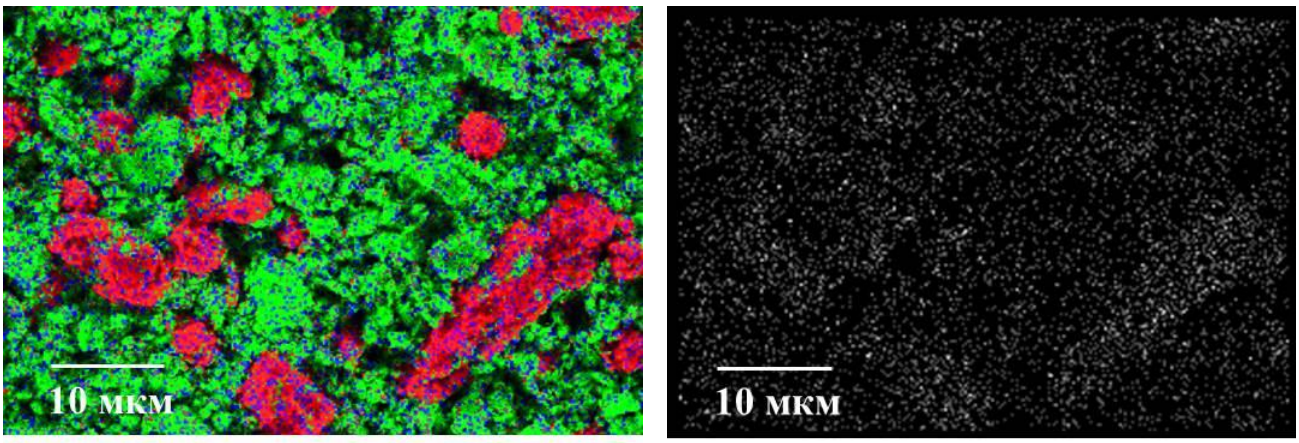


Рисунок 27 – Частица исходного порошка h-BN

Значительный эффект упрочнения металлических матриц дисперсными частицами достигается только при равномерном распределении последних в объеме смеси. С этой целью введение дисперсных частиц осуществлялось смешиванием с порошком матрицы в ПЦМ. В данном эксперименте варьировалась продолжительность процесса, другие характеристики, такие как, скорость вращения, соотношение масс размольных тел к обрабатываемому материалу оставались постоянными.

Минимальное время, при котором проводилось смешивание, составляло 3 минуты. На рисунке 28 представлены снимки, полученные методом СЭМ и ЭДС, изображающие характер распределения наночастиц WC в шлифованном образце порошковой смеси. Как следует из данного рисунка, после такой продолжительности обработки наблюдается равномерное распределение WC, без образования крупных агломератов и областей, в которых данные частицы не находятся [235].



а б

а – карта распределения элементов (красный – Ni, зеленый – Cu, синий W)

б – снимок, полученный в характеристическом излучении W

Рисунок 28 – Распределение WC в порошке матрицы после 3 минут смешивания в ПЦМ

Увеличение продолжительности смешивания до 6 минут не повлияло на качество распределения наночастиц в порошке. Однако РСА данной смеси показал наличие небольшого количества FeO и $NiFe_2O_4$, несмотря на использование изопропилового спирта для защиты порошка от окисления. Поэтому для приготовления смесей с твердыми частицами WC была выбрана продолжительность смешивания 3 минуты. По аналогичному режиму готовились смеси с добавкой ZrO_2.

Легирование связки N частицами h-BN было проведено в том же режиме. Частиц h-BN, соразмерных с исходными, в полученной порошковой смеси не было обнаружено. Это связано с интенсивным измельчением h-BN при механической обработке в ПЦМ. В результате анализа поверхности частиц Next100 и Ni были обнаружены высокодисперсные частицы, преимущественно чешуйчатой формы. Как правило, их размер не превышал 100 нм (рисунок 29). Исследования химического состава данных частиц показали, что они состоят из бора и азота в соотношении, являющемся стехиометрическим для h-BN [235].

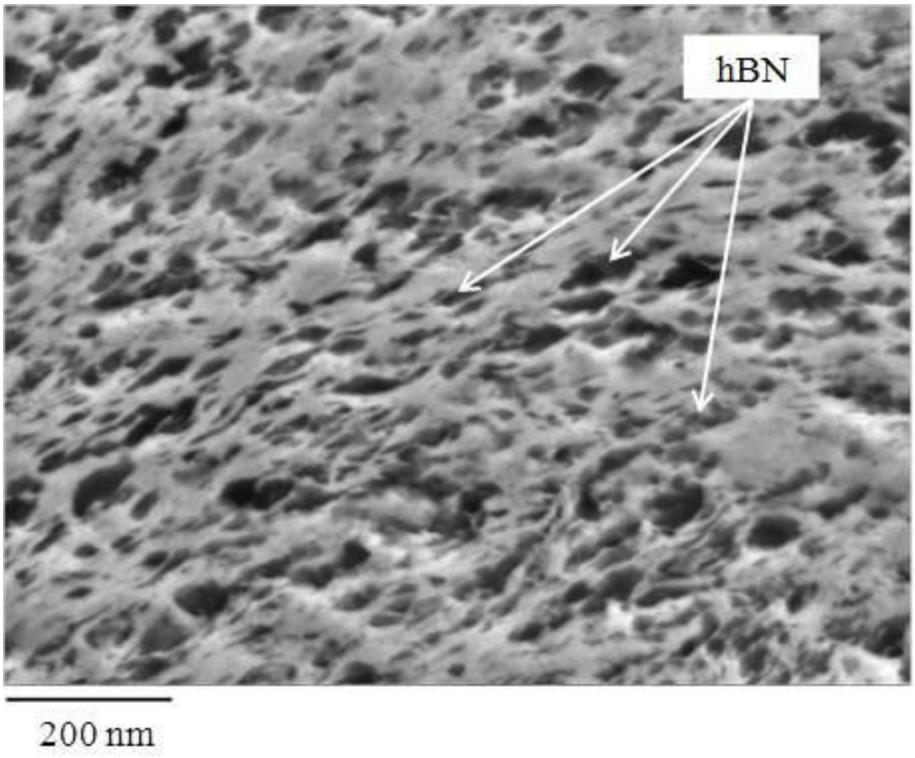


Рисунок 29 – Распределение h-BN в порошковой смеси N после обработки в ПЦМ

Так как в порошковой смеси N с добавкой h-BN, прошедшей механическую обработку в ПЦМ в течение 3 минут, не было обнаружено крупных агломератов модификатора, данный режим был применен для дальнейшего получения порошковых смесей.

Механические свойства связок N исследовались при различном содержании упрочняющих наночастиц. Целью данного эксперимента было определение составов с лучшим сочетанием твердости и предела прочности на изгиб для дальнейшего изготовления сегментов/перлин, содержащих СТМ, и проведения испытаний инструментов с данными составами связки.

Анализ физико-механических свойств дисперсно-упрочненных материалов на основе связки N проводился на образцах, полученных горячим прессованием. Результаты данного эксперимента представлены в таблице 10. Для определения оптимальных составов связок содержание модификаторов варьировалось: 1,7 – 6,8 масс. % WC (соответствует 1 – 4 об. %); 0,32 – 0,64 % ZrO_2 (соответствует 0,5 – 4 об. %). Положительный эффект от введения h-BN был обнаружен при меньших концентрациях, поэтому исследование физико-механических свойств проводили для материалов, содержащих от 0,01 до 1 масс. % [236].

Таблица 10 – Физико-механические свойства дисперсно-упрочненных связок N

Состав (масс.%)	Время обработки, мин	Пористость, %	Твердость, HRB	Предел прочности при изгибе, МПа
N	0	2,4	95	1080±30
N “0”	3	5,4	96	1100±10
N–1,7%WC	3	4,5	98	1080±60
N–3,4%WC	3	4,9	99	1120±20
N–5,1%WC	**3**	**5,0**	**99**	**1180±20**
N–6,8%WC	3	5,4	99	1100±50
N–0,32%ZrO_2	3	3,8	100	1150±40
N–0,64%ZrO_2	**3**	**3,6**	**102**	**1160±50**
N–1,28%ZrO_2	3	4,3	102	1110±30
N–2,56%ZrO_2	3	4,2	103	960±140
N–0,01%h-BN	3	3,1	102	1160±30
N–0,1%h-BN	**3**	**3,0**	**102**	**1260±10**
N–0,5%h-BN	3	3,6	100	1140±30
N–1%h-BN	3	4,0	98	1040±30

Твердость исходной связки N составила 95 HRB, предел прочности на изгиб – 1080 МПа. Пористость горячепрессованных образцов, изготовленных из механически обработанной шихты, примерно на 3 % выше, чем у исходной связки. Это может объясняться более развитой диффузионной пористостью образца. Механическая обработка порошка в ПЦМ способствует накоплению дефектов, появлению новых поверхностей на частицах порошка, что приводит к интенсификации диффузионных процессов при спекании. Таким образом, в многокомпонентных материалах, изготовленных из порошков, обработанных в ПЦМ, может быть более высокое значение остаточной пористости.

Введение твердых частиц модификаторов WC и ZrO_2 приводит к увеличению пористости. Их наличие в порошке является дополнительным фактором, препятствующим уплотнению связок до теоретической плотности. Данные добавки могут адсорбировать на своей поверхности большое количество газов, остающихся после компактирования в закрытых порах. Несмотря на рост пористости, удалось повысить механические свойства по сравнению с базовой связкой. Твердость упрочненных наночастицами связок выше на 4-7 HRB, предел прочности на изгиб – на 100 МПа [236].

Максимальный эффект упрочнения был выявлен при введении в базовую связку частиц h-BN. По твердости образцы связок с небольшим содержанием h-BN не уступали связкам, упрочненным WC и ZrO_2, а по значению предела прочности на изгиб превосходили их еще на 100 МПа. Возможной причиной роста механических свойств связки N при введении частиц h-BN является уменьшение размера ее зерна. В процессе обработки в ПЦМ частицы h-BN существенно измельчаются и приобретают чешуйчатую форму с длиной чешуек менее 100 нм и толщиной около 10 нм. Частицы h-BN блокируют часть поверхности частиц Next100 и Ni, а также препятствуют движению большеугловых границ зерен при горячем прессовании и способствуют межзеренному проскальзыванию [236].

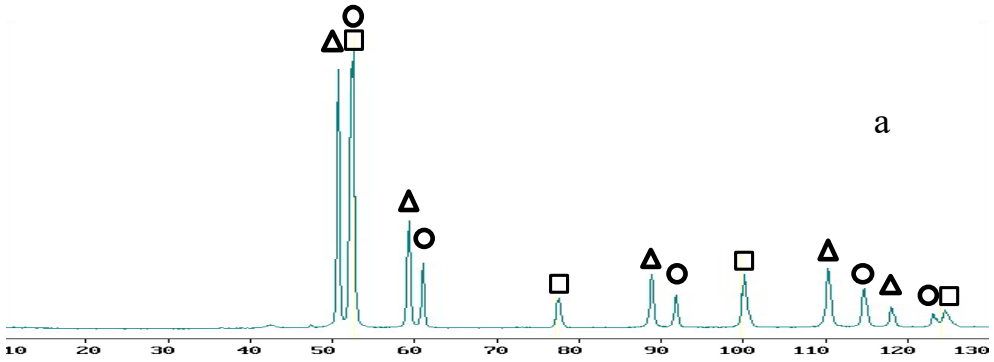
4.2. Получение методом механического легирования и наномодифицирования связок на основе железа

Для того чтобы обеспечить более равномерное распределение элементов в связке N порошковые смеси обрабатывали в ПЦМ «Активатор-2s» в режимах с высоким центробежным фактором (около 90 g). Продолжительность процесса варьировали в диапазоне 3-20 минут. Максимальную продолжительность обработки выбирали по результатам исследования микроструктуры и фазового состава порошковых смесей [235,238]. При гомогенизации структуры и формировании однофазного порошка дальнейшее увеличение продолжительности обработки являлось нецелесообразным.

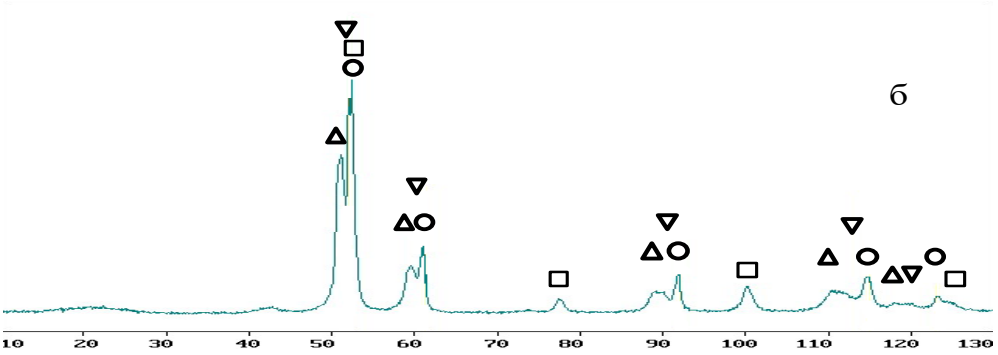
На рисунке 30 представлены рентгенограммы исходной смеси порошков, приготовленной в шаровой мельнице (ШМ), а также порошков после механического легирования (МЛ).

Фазовый состав порошка, обработанного в ШМ, характеризуется наличием фазы Ni, и фаз, близких по характеристикам (структурный тип, период решетки) к Cu и α-Fe (рисунок 30а). Последние две присутствуют в исходном порошке сплава Next100. Период решетки фазы α-Fe меньше, чем у чистого феррита (а = 0,2866 нм), что свидетельствует о растворении в нем Co (таблица 11). Данное предположение согласуется с фазовой диаграммой Co-Fe.

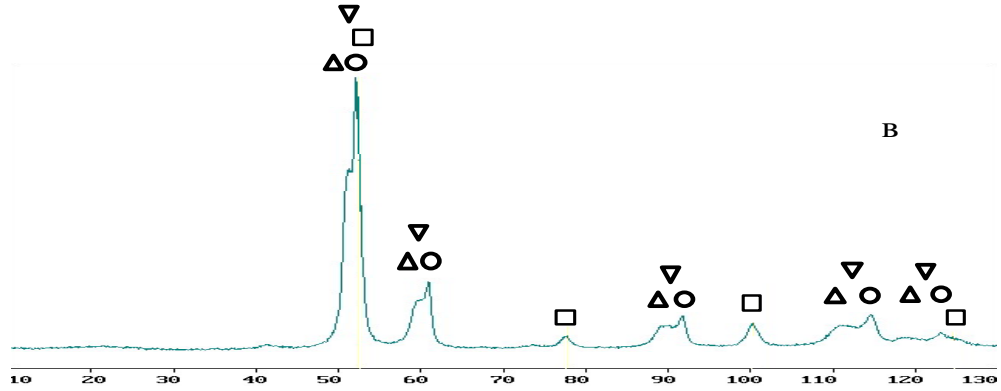
Пики, соответствующие тем же фазам, на рентгенограмме механически легированного в течение 3 минут порошка (рисунок 30 б), имеют большую ширину. Причиной этого может быть уменьшение размера областей когерентного рассеяния (ОКР), а также изменение химического состава исходных фаз, в результате чего возникают искажения кристаллических решеток. В процессе механического легирования происходит взаимодействие меди и никеля, имеющих ГЦК-решетку, что приводит к формированию твердого раствора на основе Cu такого же структурного типа [235,238]. Период решетки данной фазы а = 0,3581 нм меньше, чем у меди а = 0,3615 нм, и больше, чем у никеля а = 0,3524 нм (таблица 11).



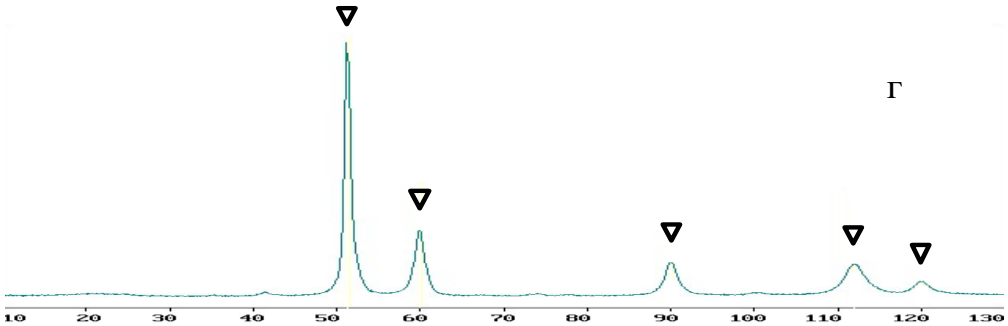
○ - **Ni** □ - (Fe) △ - Cu



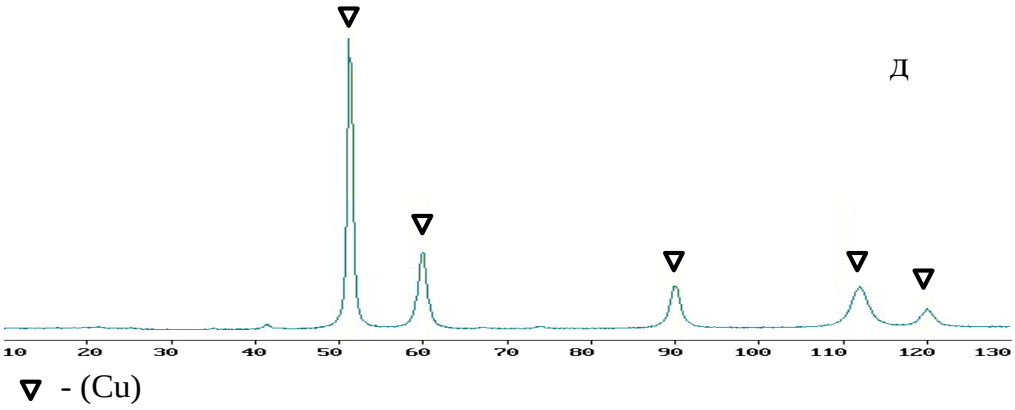
○ - **Ni** □ - (Fe) △ - Cu ▽ - (Cu)



○ - **Ni** □ - (Fe) △ - Cu ▽ - (Cu)



▽ - (Cu)



а –смесь N, приготовленная в ШМ;

б – 3 минуты обработки в ПЦМ;

в – 5 минут обработки в ПЦМ;

г – 10 минут обработки в ПЦМ;

д – 20 минут обработки в ПЦМ.

Рисунок 30 – Рентгенограммы порошковых смесей N после обработки в различных режимах в ШМ и в ПЦМ «Активатор-2S»

Также в порошке, механически легированном в течение 3 минут, присутствует большое количество свободного Ni. Об этом свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (таблица 11) и структура сплава (рисунок 31 б).

Увеличение продолжительности механического легирования до 5 минут приводит к дальнейшему взаимному растворению меди и никеля с увеличением доли твердого раствора с ГЦК структурой. На рентгенограмме соответствующей порошковой смеси (рисунок 30 в) видно, что происходит слияние пиков: пики меди сдвигаются в сторону больших углов 2θ, а пики, соответствующие никелю, напротив, в сторону меньших. В тоже время часть никеля в количестве 20 % остается в виде самостоятельной фазы. Это подтверждается данными ЭДС в различных точках слоистой гранулы. Также согласно данным РСА в порошке присутствует фаза α-Fe в количестве 25 %, хотя ее концентрация уменьшается с увеличением продолжительности механического легирования [235,238].

На рентгенограмме порошка после 10 минут механического легирования (рисунок 30 г) присутствуют только линии твердого раствора на основе меди. Отсутствие линий никеля и α-Fe свидетельствует об их полном растворении в меди. Исследование порошка после 20 минут МЛ методом РФА также показало наличие только одной фазы меди (рисунок 30 д), что также подтверждается снимками шлифов (рисунок 31 д). Небольшое уменьшение ширины линий позволяет сделать вывод о гомогенизации данной фазы по химическому составу в процессе обработки.

Таблица 11 – Параметры кристаллических решеток и состав фаз в механически легированных порошках

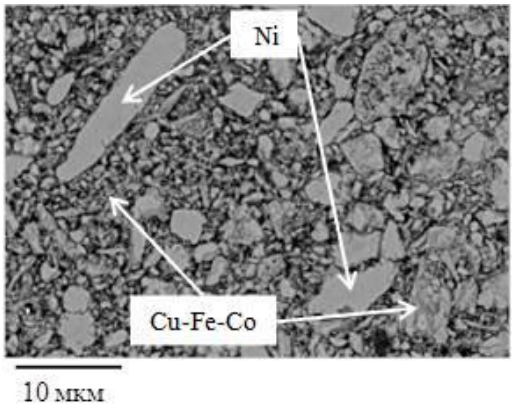
Фаза	0 мин МЛ		3 мин МЛ		5 мин МЛ		10 мин МЛ	
	С, %	Период, нм	С, %	Период, нм	С, %	Период, нм	С, %	Период, нм
Cu	30	A=0,3615	24	A=0,3617	15	A=0,3619	-	
Ni	25	A=0,3523	26	A=0,3524	27	A=0,3526	-	
Fe	45	A=0,2858	36	A=0,2856	31	A=0,2855	-	
(Cu)	-		14	A=0,3581	27	A=0,3581	100	A=0,3578

Из порошковых смесей, полученных методом МЛ, были изготовлены металлографические шлифы. Исследование микроструктуры было проведено методом СЭМ.

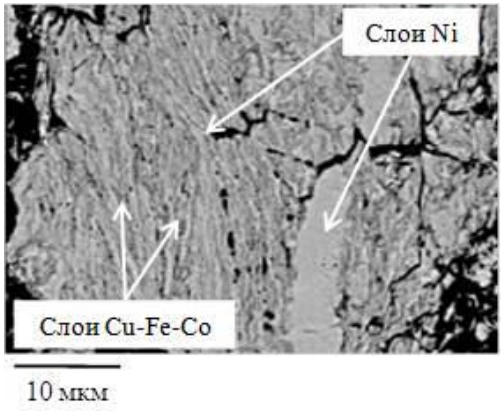
Порошковая смесь, приготовленная в ШМ, характеризуется наличием отдельных частиц никеля (светло-серые области размерами 5-20 мкм) и сплава Next100 (мелкие частицы и их агломераты) (рисунок 31 а). Обработка в ПЦМ приводит к изменению морфологии порошка (рисунок 31 б). В результате интенсивной пластической деформации форма частиц изменяется, и образуются композиционные гранулы со слоистой структурой. Их формирование происходит за счет протекания процессов холодной сварки [117]. Укрупнение порошка подтверждается анализом гранулометрического состава, полученным методом лазерной дифракции (рисунок 32). После 3 минут обработки в структуре порошка наблюдаются слои, соответствующие по составу исходным компонентам. Полученные слои никеля неоднородны по размерам. Их толщина может варьироваться от долей мкм до нескольких мкм.

Увеличение времени обработки до 5 минут (рисунок 31 в) приводит к уменьшению толщины слоев, образующих гранулу. Как видно на рисунке, они также обладают слоистой структурой, но слоев, соизмеримых по толщине с исходными порошками, не наблюдается. В результате увеличения продолжительности МЛ слои, полученные при деформировании никеля и сплава Cu-Fe-Co, имеют сильно искаженную форму [238].

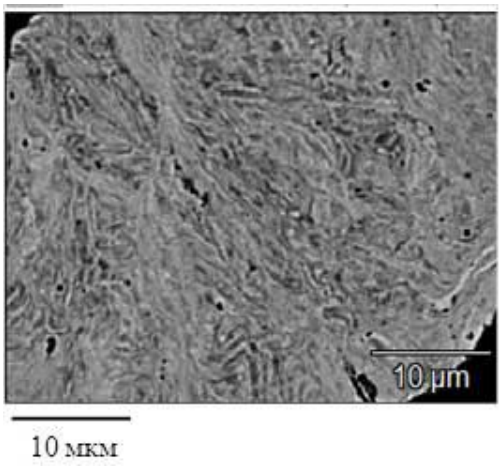
Структура порошка, полученного после механического легирования с продолжительностью 10 минут, приведена на рисунке 31 г. Данный порошок характеризуется гомогенной структурой. Количественный элементный анализ, проведенный методом ЭДС в нескольких точках, показал, что средний состав близок к составу исходной шихты. При этом немного увеличилось содержание железа (на ~3-5 %), что связано с его натиранием со стальных шаров и стенок барабанов. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса обработки не приводит к заметным структурным изменениям, но позволяет дополнительно гомогенизировать частицы порошка по химическому составу [238].



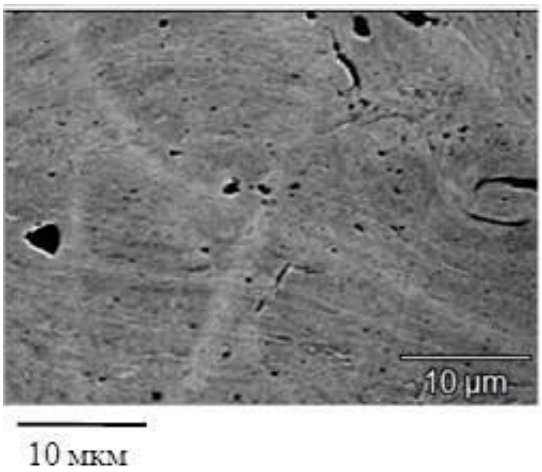
а



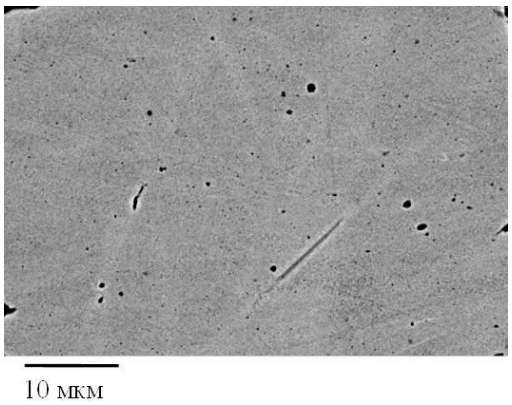
б



в



г



д

а – смесь N, приготовленная в ШМ;

б – 3 минуты обработки в ПЦМ;

в – 5 минут обработки в ПЦМ;

г – 10 минут обработки в ПЦМ;

д – 20 минут обработки в ПЦМ.

Рисунок 31 – Микроструктуры частиц порошковых смесей N после обработки в ШМ и ПЦМ в различных режимах

Для анализа гранулометрического состава порошковых гранул были построены частотные кривые распределения для всех исследованных режимов механического легирования (рисунок 32). Порошок N после смешивания в ШМ имеет размер менее 50 мкм, основная его фракция находится в диапазоне 0,1-10 мкм. Средний размер составляет 8 мкм. В этом диапазоне находится более 50 % (масс.) всех частиц.

В процессе МЛ происходит увеличение среднего размера гранул. Укрупнение, вероятно, является результатом протекания процессов холодной сварки. Механическая обработка приводит к тому, что частицы пластически деформируются, на их поверхности разрушаются оксидные слои. Поверхность порошка становится менее шероховатой. За счет сил Ван-дер-Ваальса происходит схватывание частиц, и, таким образом, происходит холодная сварка компонентов. Многократное повторение данных процессов приводит к получению крупных гранул.

После МЛ в течение 3 минут большая часть гранул имеет размер 15-30 мкм. В результате обработки образуются крупные гранулы размером 80-100 мкм (до 3 %), средний размер частиц составляет 18 мкм [238].

Для порошковой смеси после МЛ с продолжительностью 5 и 10 минут наблюдается дальнейшая тенденция к укрупнению гранул, средний размер составляет 23 и 36 мкм, соответственно. Также обнаружены гранулы размером более 100 мкм. Данные порошки являются полифракционными.

Обработка порошка в течение 20 минут приводит к двухкратному уменьшению доли гранул размером до 30 мкм, что связано с их агломерированием из-за протекания процессов холодной сварки. В процессе обработки увеличилось содержание фракции 40-50 мкм. Однако, несмотря на существенное уменьшение концентрации мелких частиц, средний размер практически не увеличился. Причиной этого является разрушение крупных гранул в процессе МЛ. Доля фракции крупнее 70 мкм существенно ниже, чем после 10 минут. Вероятно, измельчение на данной стадии механического легирования стало возможным из-за повышения твердости и уменьшения пластичности порошка в результате наклепа [238].

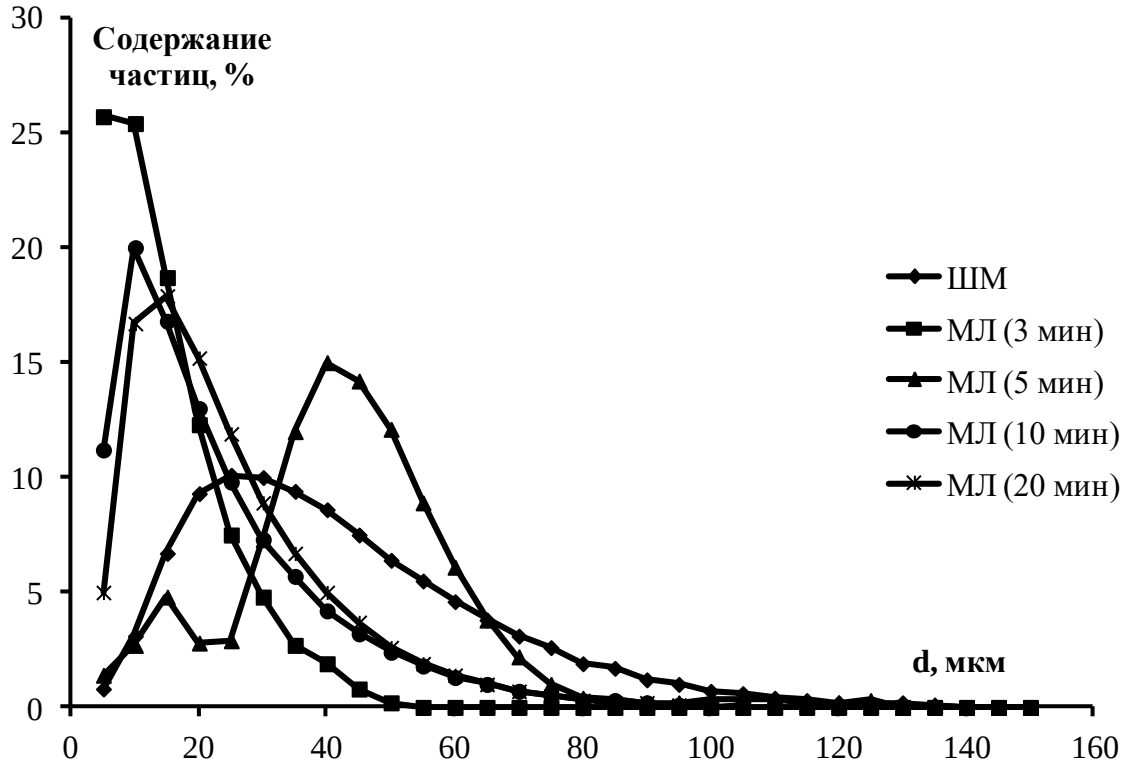
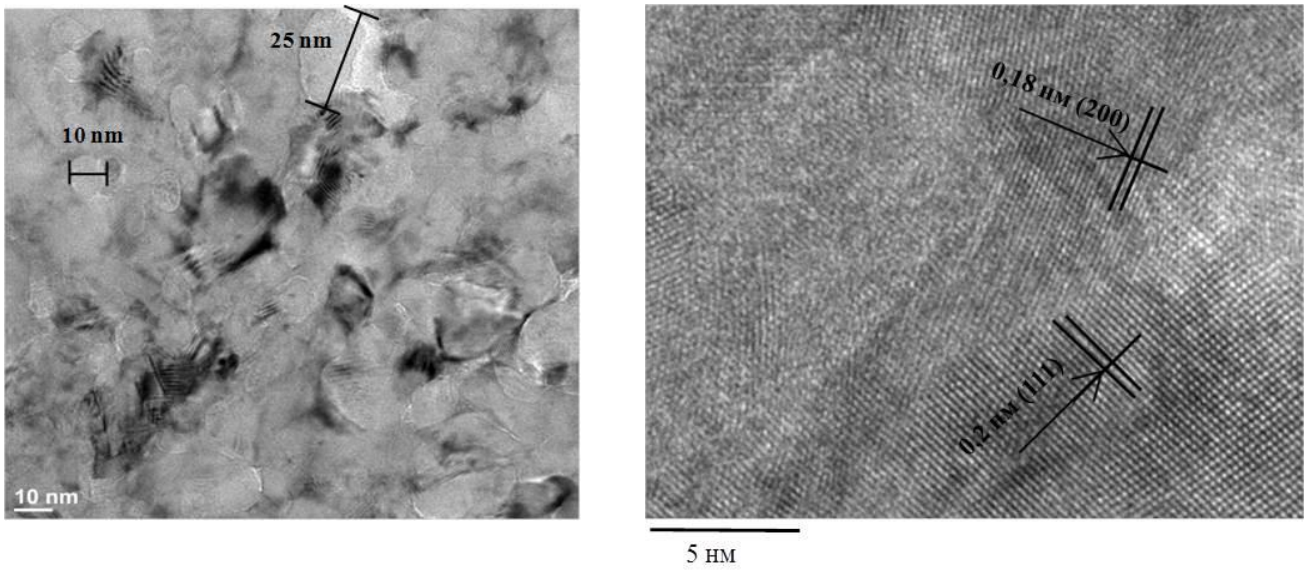


Рисунок 32 – Частотные кривые распределения размера частиц порошковых смесей N, приготовленных в ШМ и механически легированных в ПЦМ

Методом ПЭМВР была исследована структура порошковой гранулы после 20 мин МЛ (рисунок 33). Установлено, что МЛ смеси характеризуются нанокристаллической структурой. Размер кристаллитов находится в диапазоне 10-30 нм (рисунок 33 а). Химический состав кристаллитов одинаков и включает в себя все элементы, присутствующие в порошковой смеси.

С помощью микроскопии высокого разрешения (рисунок 33 б) определены межплоскостные расстояния кристаллической решетки, соответствующие фазе на основе меди, из которой состоят гранулы N, полученный 20-минутной обработкой в ПЦМ. Измеренные значения межплоскостных расстояний совпадают с рассчитанными по формуле Вульфа-Брэгга для фазы Cu с кристаллографическими направлениями (111) и (200) [238].



а б

а – снимок структуры, сделанный при увеличении ×200000;

б – снимок структуры, сделанный при увеличении ×1200000.

Рисунок 33 – Изображение структуры частицы порошковой смеси N после МЛ, полученное методом ПЭМ

Для определения оптимальной структуры гранул (гомогенная, слоистая или с отдельными частицами сплава Cu-Fe-Co и Ni) методом горячего прессования были изготовлены образцы связок из механически легированных порошков, определены их физико-механические свойства и проведено сравнение со свойствами базовой связки N [238].

Результаты испытаний показали, что лучшим сочетанием механических свойств обладают связки, изготовленные из порошка с отдельными частицами сплава Cu-Fe-Co и Ni (таблица 12). Материалы, изготовленные из МЛ порошков, превосходят их по твердости (что объясняется лучшим сопротивлением фаз (Cu) и $(Cu)^{/}$ пластической деформации при индентировании в силу сильной искаженности их кристаллических решеток), но обладают низкой прочностью при изгибе. Одна из причин ухудшения свойств – укрупнение порошка в процессе МЛ (рисунок 32), в результате чего уменьшается его удельная поверхность и менее активно происходит уплотнение при спекании или горячем прессовании [238].

Таблица 12 – Физико-механические свойства связок N, изготовленных из порошков с различной структурой

Состав	Пористость, %	Твердость, HRB	Предел прочности при изгибе, МПа
N	2,5	95	1080±30
N (3 мин МЛ)	8,5	102	810±60
N (5 мин МЛ)	10,0	103	540±80
N (10 мин МЛ)	12,4	105	200±20
N (20 мин МЛ)	12,8	106	200±10

Вторая причина – формирование вторичной фазы на основе меди $(Cu)^{/}$. Наличие данной фазы в сплавах Cu-Fe-Co-Ni или близких по составу ВЭС приводит к существенному снижению прочности и пластичности. В настоящее время предложены различные гипотезы, относительно причин и механизмов разрушения сплавов, содержащих вторичную фазу на основе меди. Как правило, наиболее уязвимыми местами аналогичных по фазовому составу сплавов считают мягкую фазу $(Cu)^{/}$ или границу раздела между ней и матрицей [239].

При высокотемпературной обработке из фазы пересыщенного твердого раствора (Cu), являющейся неравновесной, по границам зерен выделяется вторая фаза $(Cu)^{/}$, оставляя поры (размером до 100 нм). Состав данной фазы был определен методом ЭДС в нескольких точках. В среднем она состояла из 80 % Cu, 15 % Ni, 2-3 % Fe и Co [238]. При анализе снимков микроструктуры было установлено сохранение фазой (Cu) нанокристаллического состояния. Средний размер зерен данной фазы составлял 90-100 нм (рисунок 34).

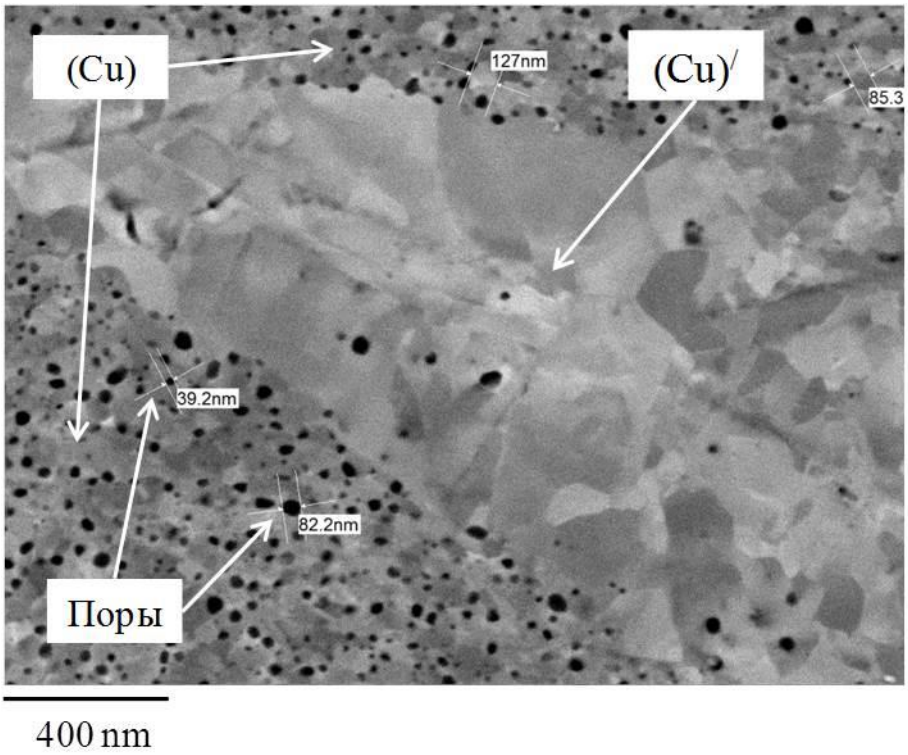


Рисунок 34 – Структура образца N из механически легированного порошка после горячего прессования

Таким образом, по результатам испытаний физико-механических свойств связок N показано, что для изготовления связки режущего инструмента подходят порошковые смеси, в которых сплав Cu-Fe-Co и Ni находятся в виде отдельных частиц. Образцы связок из МЛ порошков того же состава обладают низкой прочностью и, следовательно, не смогут обеспечить надежность инструмента и надежное удерживание зерен СТМ в рабочем слое [238].

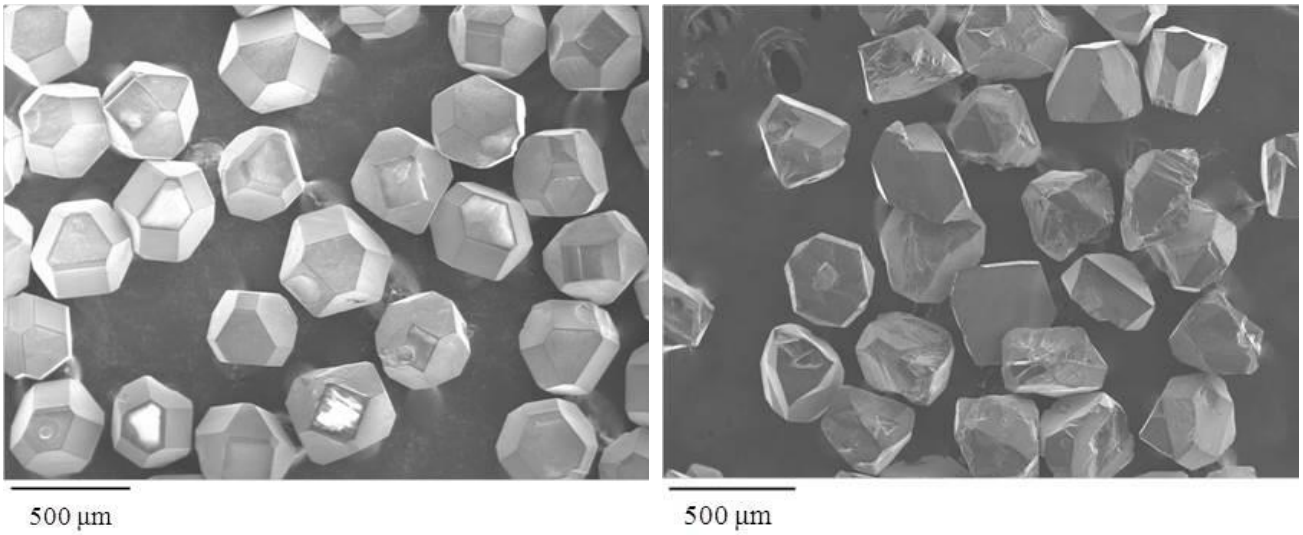
4.3. Оптимизация соотношения алмаза и кубического нитрида бора в рабочем слое инструмента

Одним из способов повышения производительности режущего инструмента, предназначенного для обработки сталей, чугунов и других материалов, обладающих низкой абразивной способностью и способствующих каталитическому переходу алмаза в графитовую модификацию, является частичная замена алмаза в рабочем слое на другой вид СТМ – кубический нитрид бора (cBN). cBN подходит для обработки сталей благодаря химической инертности по отношению к материалам на основе железа вплоть до высоких температур. Теплостойкость cBN выше, чем у алмаза [240], что позволяет использовать его в инструментах в более экстремальных условиях эксплуатации. Однако по статической прочности порошки cBN уступают синтетическим алмазам. Использование только порошков cBN в качестве абразивной

составляющей может привести к быстрой потере производительности из-за разрушения абразивных частиц.

В данной работе оптимизация соотношения алмазов/cBN в инструменте проводилась при испытаниях отдельных перлин канатных пил. В качестве связки в перлинах использован сплав N. Были изготовлены перлины со следующим соотношением СТМ (алмаз – cBN, масс. %): 100% алмазов, 75 % – 25 %, 50 % – 50 %, 25 % - 75 %. Общее содержание СТМ было одинаковым во всех перлинах – 20 об. % [235,236].

Для изготовления перлин для канатных пил и сегментов для ОСД были использованы порошки алмаза марки SDB1100 и cBN марки ABN 605 (рисунок 35) производства «Element Six» (Люксембург) крупностью 40/50 mesh со статической прочностью 320 и 80 Н соответственно. Данная марка порошков алмаза выбрана благодаря высокой термостойкости (до 1100 °С) и способности работать с широким спектром материалов. Порошок cBN марки ABN605 применяется, прежде всего, в гальванических и металлических связках [236].



а б

Рисунок 35 – Морфология зерен алмаза марки SDB1100 (а) и cBN марки ABN 605 (б)

Выбор оптимального соотношения алмаза и cBN проводился по результатам испытаний перлин по резке стали на экспериментальной установке, схематически изображенной на рисунке 36 [236]. Ее основными узлами являются два электродвигателя. Один из них неподвижно закреплен на раме, частота вращения его выходного вала – 250 об/мин. К выходному валу первого электродвигателя крепится обрабатываемое изделие – диск из стали марки Ст3. Второй электродвигатель прикреплен к подвижной раме, скорость вращения его вала 60 об/мин. Резьбовым соединением к данному электродвигателю присоединена шпилька с закрепленной на ней перлиной. Перед началом испытания положение второго электродвигателя фиксируется с

помощью пружины, за счет чего прижимающее усилие передается от шпильки с перлиной к диску. Данная установка имеет водяную систему охлаждения с максимальным расходом воды 1 л/мин. Каждая перлина испытывалась в течение 90 минут. Так как при обработке перлиной стального диска невозможно прорезать его насквозь (из-за малых габаритов перлины), в качестве основного параметра, определяющего производительность, была взять убыль массы диска, а не площадь обработанной поверхности. По окончании времени испытания стальной диск и перлина снимались с установки, и взвешивались на весах. По результатам взвешиваний удельный ресурс (R, г/г) и производительность (S, г/час) перлин рассчитывались по формулам (11) и (12):

$$R = \frac{M}{m}, \tag{11}$$

где M – убыль массы диска, г;

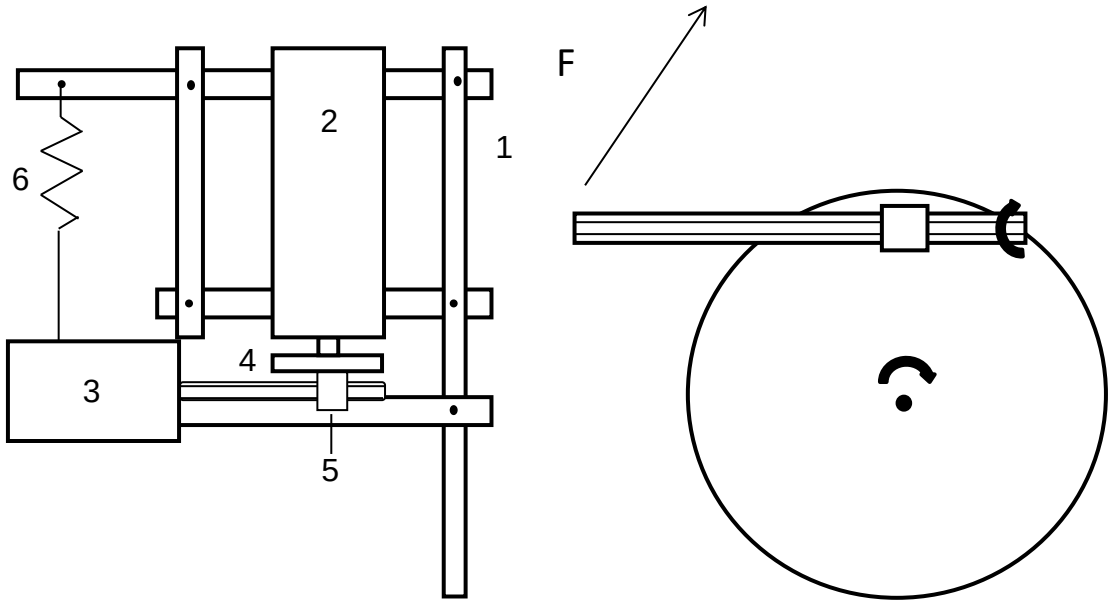
m – убыль массы перлины, г.

$$S = \frac{M}{\tau}, \tag{12}$$

где M – убыль массы диска за время резания τ, г;

τ – время резания, час.

После завершения испытаний также определялось количество целых, вырванных и разрушенных зерен СТМ в рабочем слое перлины [236].



1 – рама; 2 – первый электродвигатель с закрепленным на роторе диском обрабатываемого материала; 3 – второй электродвигатель; 4 – стальной диск; 5 – шпилька с перлиной; 6 – пружина.

Рисунок 36 – Схема экспериментальной установки для резания стального диска перлиной

На рисунке 37 представлены результаты производительности и удельного ресурса испытанных перлин. Производительность резания оценивалась по уменьшению массы обрабатываемого стального диска (количеству перехода стали в стружку), удельный ресурс – по отношению массы обработанной стали к потере массы перлины за время испытания.

Максимальной производительностью до момента полной потери режущих свойств обладали перлины, в которых алмаз на 25% заменен зернами cBN. Прирост производительности в данном случае составил 20% по сравнению с перлинами, содержащими только алмаз. Дальнейшее повышение содержания cBN приводит к значительному снижению эксплуатационных характеристик.

Зависимость удельного ресурса от содержания cBN в рабочем слое в целом повторяет зависимость производительности. Это связано с тем, что износ перлин не превышал высоты одного зерна СТМ, т. е. около 300 мкм. Следовательно, убыль массы всех вариантов перлин в процессе испытаний почти совпадала [236].

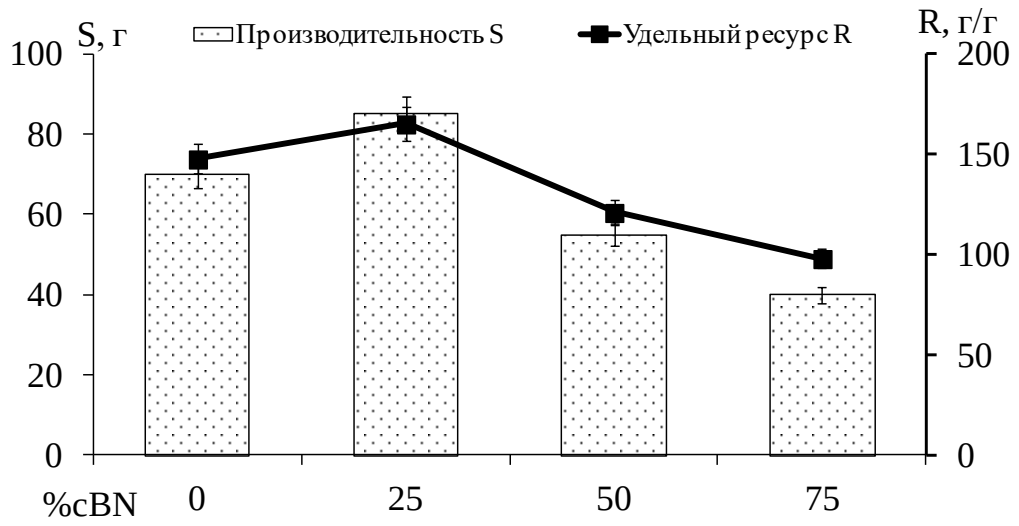


Рисунок 37 – Производительность и удельный ресурс перлин при резке стали

Одна из причин повышения производительности при замене алмазов на cBN – более прочное механическое зацепление зерен со связкой. Использованные в работе алмазы имеют правильную кубооктаэдрическую огранку. Исходные порошки cBN характеризуются более сложной формой и высокой шероховатостью поверхности (рисунок 35), за счет чего они лучше удерживаются в связке [236].

На рисунке 38 приведен снимок перлины с соотношением алмаз/cBN – 75/25 после испытаний по резке стали. Как видно, cBN сохраняется в рабочем слое, тогда как на месте зерен алмаза обнаруживаются кратеры, поверхность которых повторяет их кубооктаэдрическую огранку. По мере увеличения содержания cBN количество следов от выпадения СТМ уменьшается.

Однако полная замена алмаза на cBN в инструменте, предназначенном для обработки стали и чугуна, не является целесообразной. Зерна cBN из-за невысокой прочности разрушались в результате многочисленных сколов при контакте с обрабатываемым материалом, в то время как частицы алмаза дольше сохраняли целостность. Алмаз, помимо своей основной задачи (резания), принимает на себя основную часть нагрузки, приходящейся на СТМ при работе инструмента, и, тем самым, обеспечивает более высокую работоспособность cBN [236].

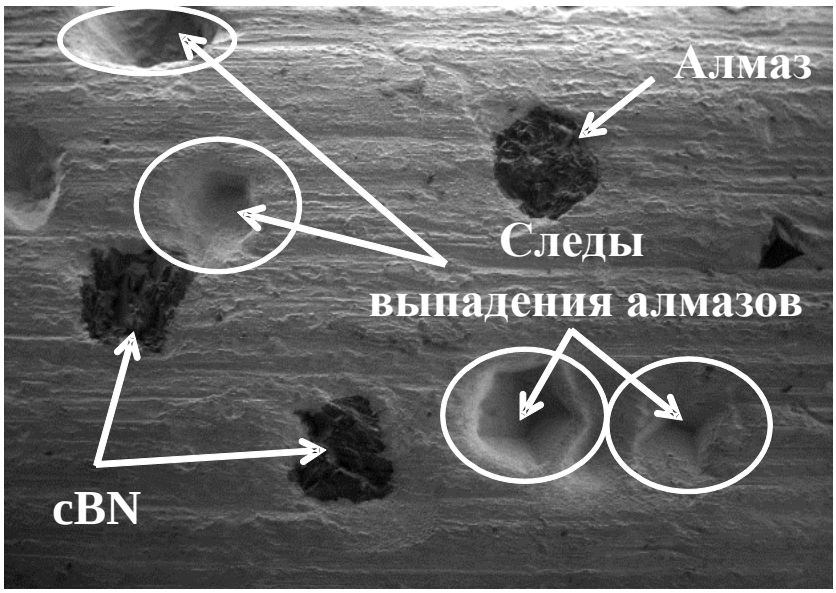


Рисунок 38 – Поверхность перлины со связкой N после испытаний по резке стали (кратеры от выпадения алмазов выделены белыми овалами)

На основании полученных результатов испытаний перлин канатных пил и исследований поверхности их рабочего слоя можно предположить следующий механизм износа в процессе эксплуатации инструмента с разными типами СТМ.

В силу своей высокой прочности алмазные зерна не разрушаются при контакте с обрабатываемым изделием. Однако в процессе резания развиваются высокие температуры, а в присутствии металлов катализаторов (железа и никеля) происходит химическая эрозия (износ) алмазов (рисунок 39). Режущие кромки и грани алмазных кристаллов, постепенно округляются и выглаживаются, что снижает скорость резания инструмента. Механизм резания зернами cBN отличается в связи с несовершенством их огранки и отсутствием химического взаимодействия со сталью и чугуном. Зерна cBN изнашиваются без выглаживания граней [241]. Относительно низкая прочность зерен cBN приводит к многочисленным микросколам, в результате чего образуются новые острые грани и ребра. Из-за сложной формы cBN надежно удерживается в связке. Поэтому содержание cBN в рабочем слое практически не меняется в течение всего процесса обработки. Единственная причина, из-за которой невозможна полная замена алмаза на cBN - быстрое механическое разрушение cBN. Низкий износ связки и невозможность вскрытия новых слоев СТМ приводит к заполировыванию рабочего слоя. Это приводит к необходимости остановки процесса резания и вскрытия СТМ на специальном оборудовании.



а б

Рисунок 39 – Схемы процесса резания сталей и чугунов инструментом, содержащим алмаз (а) или cBN в рабочем слое (б)

Известно, что cBN является химически инертным по отношению к большинству элементов связок. Тем не менее, закрепление зерен cBN в связке происходит не только за счет механического зацепления, но и в результате химического взаимодействия с некоторыми компонентами связки. Для исследования процессов, происходящих на границе cBN – связка, были сняты рамановские спектры с поверхности зерен cBN на изломах горячепрессованных перлин. Также для сравнения был снят спектр из центра хрупко разрушенного зерна (рисунок 40). Базовая связка N характеризуется высокой адгезией к зернам cBN, поэтому при разрушении перлины трещины проходят не только по границе раздела со связкой, но и через зерна cBN.

Исследования зерен cBN показали их химическую неоднородность в зависимости от удаленности от границы раздела со связкой. На спектре, снятом из центра хрупко разрушенного зерна, присутствуют 2 явных пика 1050 $см^{-1}$ и 1305 $см^{-1}$, соответствующих чистому cBN. Линии, которые могли бы относиться к боридам или нитридам из-за взаимодействия СТМ со связкой, отсутствуют. Также, судя по полученному спектру, в центре зерна cBN после горячего прессования не происходит перехода из кубической модификации в гексагональную.

Для анализа участка cBN на границе раздела со связкой было выбрано неразрушенное зерно на изломе перлины. В спектре, снятом с этой области также присутствуют пики 1050 $см^{-1}$ и 1305 $см^{-1}$, однако они имеют большую ширину. Это может быть связано с повышенной дефектностью кристалла cBN [236].

Наличие широких пиков в области малых волновых чисел (350 и 770 $см^{-1}$) указывает на то, что химический состав зерна cBN не является стехиометрическим и данные области богаты бором. Происхождение этих пиков связано с разрушением коротких и средних связей в нанокластерах бора или с частичной аморфизацией cBN, так как обычно они встречаются в спектрах аморфного бора. На присутствие в поверхности зерен cBN отдельных нанокластеров бора указывает небольшой пик при 1020 $см^{-1}$. Этот пик отображает связь B–B в поликристаллических материалах на основе бора. Таким образом, из-за несоответствия

содержания азота стехиометрическому соотношению для cBN на поверхности зерен можно предположить о наличии химического взаимодействия cBN со связкой, в результате которого высвобождается свободный бор, а азот растворяется в металлической связке [236].

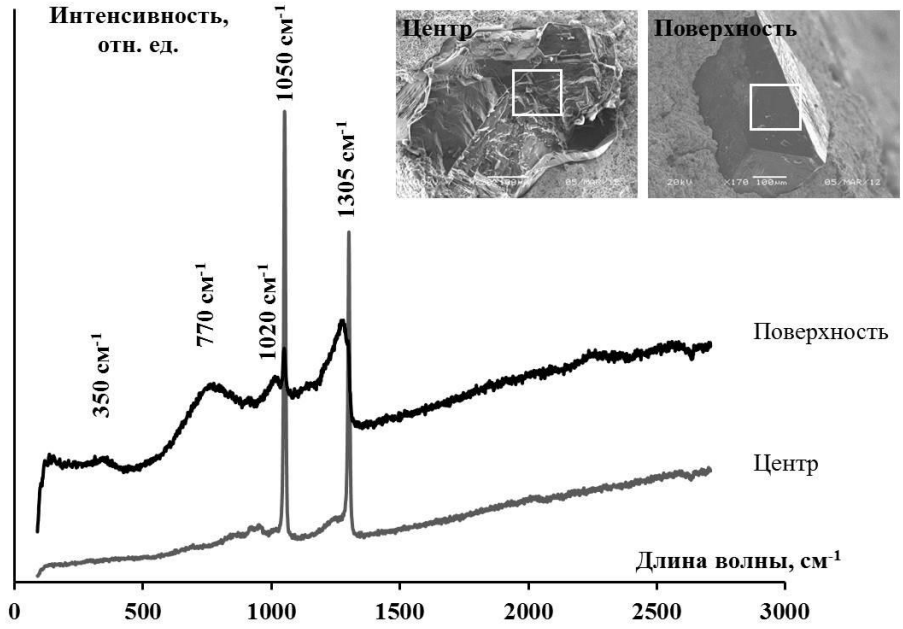


Рисунок 40 – Спектр, снятый с центра хрупко разрушенного зерна cBN и с границы раздела зерна со связкой

Исследования поверхностных слоев зерен cBN проводили методом оже-спектроскопии. Для исследования влияния модифицирующих частиц на удерживание СТМ в рабочем слое данный эксперимент проводился на образце со связкой состава N+5,1 % WC.

В связи с тем, что электроны с энергией 5–2000 эВ, используемые в оже-спектроскопии, сильно рассеиваются в твердом теле, данный метод позволяет исследовать лишь тонкий поверхностный слой толщиной до 2 нм. На рисунке 41 представлено изображение монокристалла cBN на изломе перлины со связкой [236]. Представленный монокристалл обладает двумя характерными областями. В одном случае излом проходил по зерну cBN (такая область выделена на рисунке квадратом), в другом – по границе раздела cBN-связка (области, выделенные овалами).

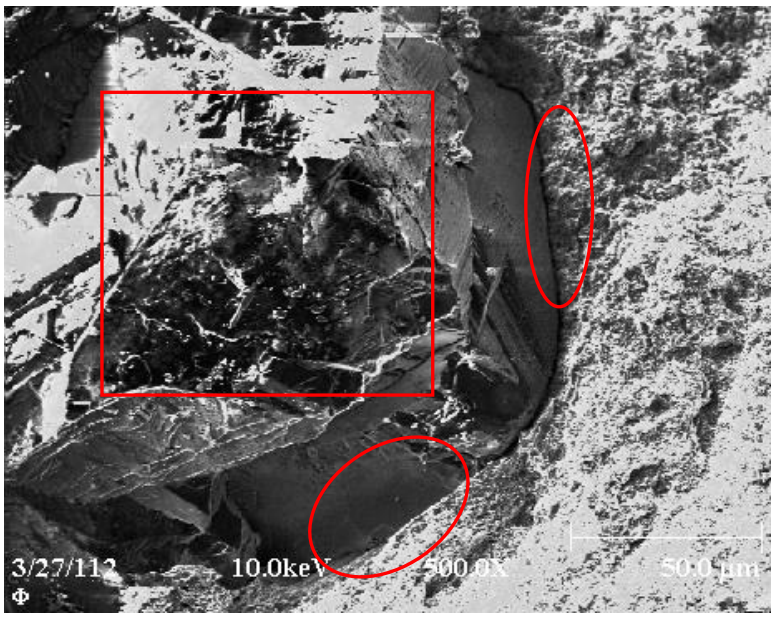


Рисунок 41 – Монокристалл cBN на изломе перлины со связкой N+5,1 % WC

Элементный анализ, сделанный в центре зерна cBN, не показал наличия металлических элементов, присутствовавших в связке, так как данная область с ней не контактировала. Кроме B и N здесь были обнаружены C и O (рисунок 42), их наличие может быть объяснено адсорбцией газов CO_2 и O_2 на поверхности исследуемого образца.

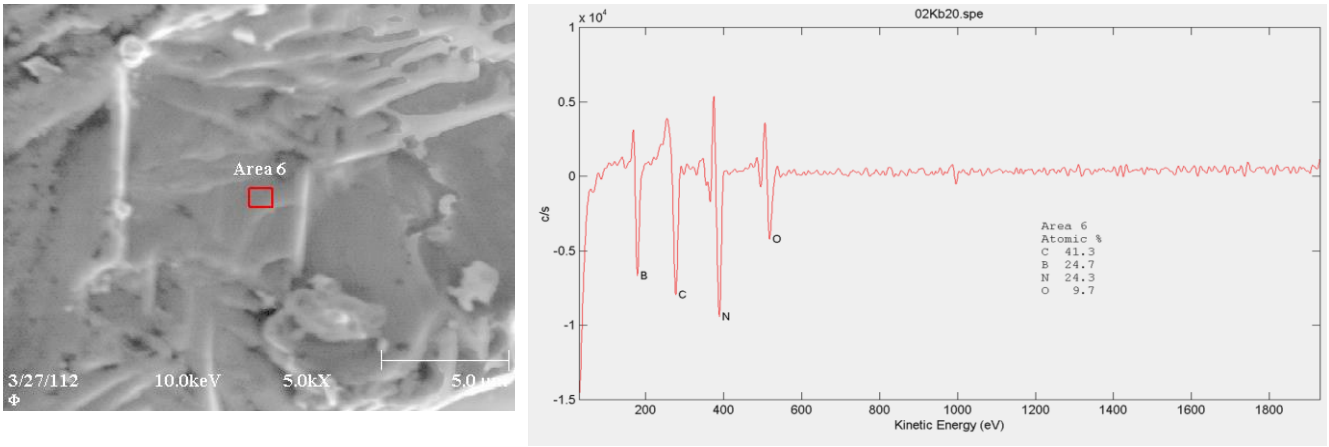


Рисунок 42 – Спектр области хрупкого разрушения монокристалла cBN

Анализ участка поверхности, находящегося на границе cBN-связка, показал, что практически целиком зерно СТМ покрыто тонким слоем металлов, входивших в состав связки (область 1 на рисунке 43). В спектре присутствуют не только линии, соответствующие связке, но и B и N, что свидетельствует об очень тонком слое металла на поверхности cBN – 1-2 нм, так как при большей толщине из-за рассеивания оже-электронов в спектрах данных линий бы не было.

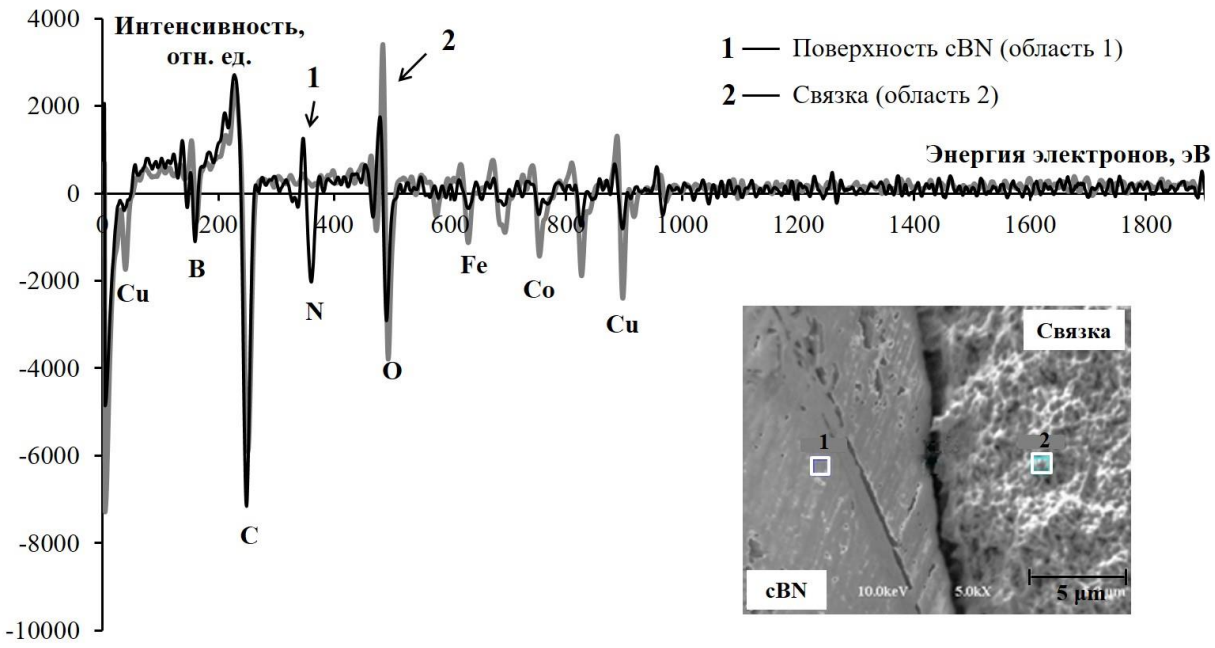
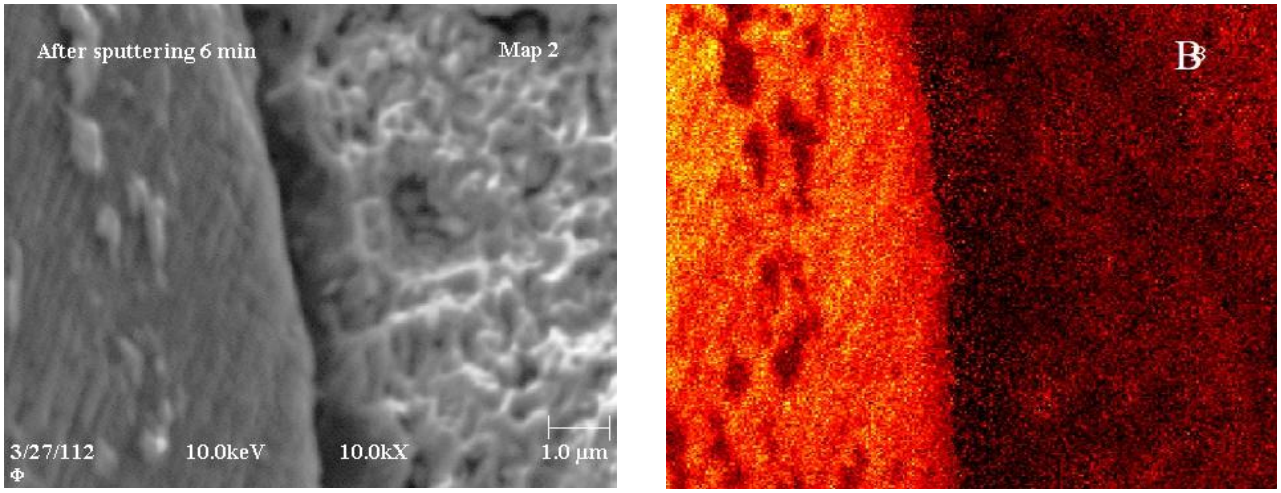


Рисунок 43 – Спектры, снятые с поверхности cBN (область 1) и связки (область 2)

В спектрах, полученных с поверхности монокристалла cBN, как и в самой связке, присутствует линия W. На рисунке 44 приведены карты распределения элементов с данного участка. Видно, что на некоторых участках на зерне cBN слой связки толще (светло-серые области). Результаты исследований методом ЭДС указывают на повышенное содержание в данных областях железа и вольфрама. Причем при отсутствии WC связка располагается по зерну cBN тонким слоем. Из этого можно сделать вывод, что наличие в связке наночастиц WC повышает адгезию к монокристаллам cBN.

Участки, где связка на зернах cBN располагается толстым слоем, почти не содержат меди, что объясняется отсутствием взаимодействия в системе WC-Cu.



а б

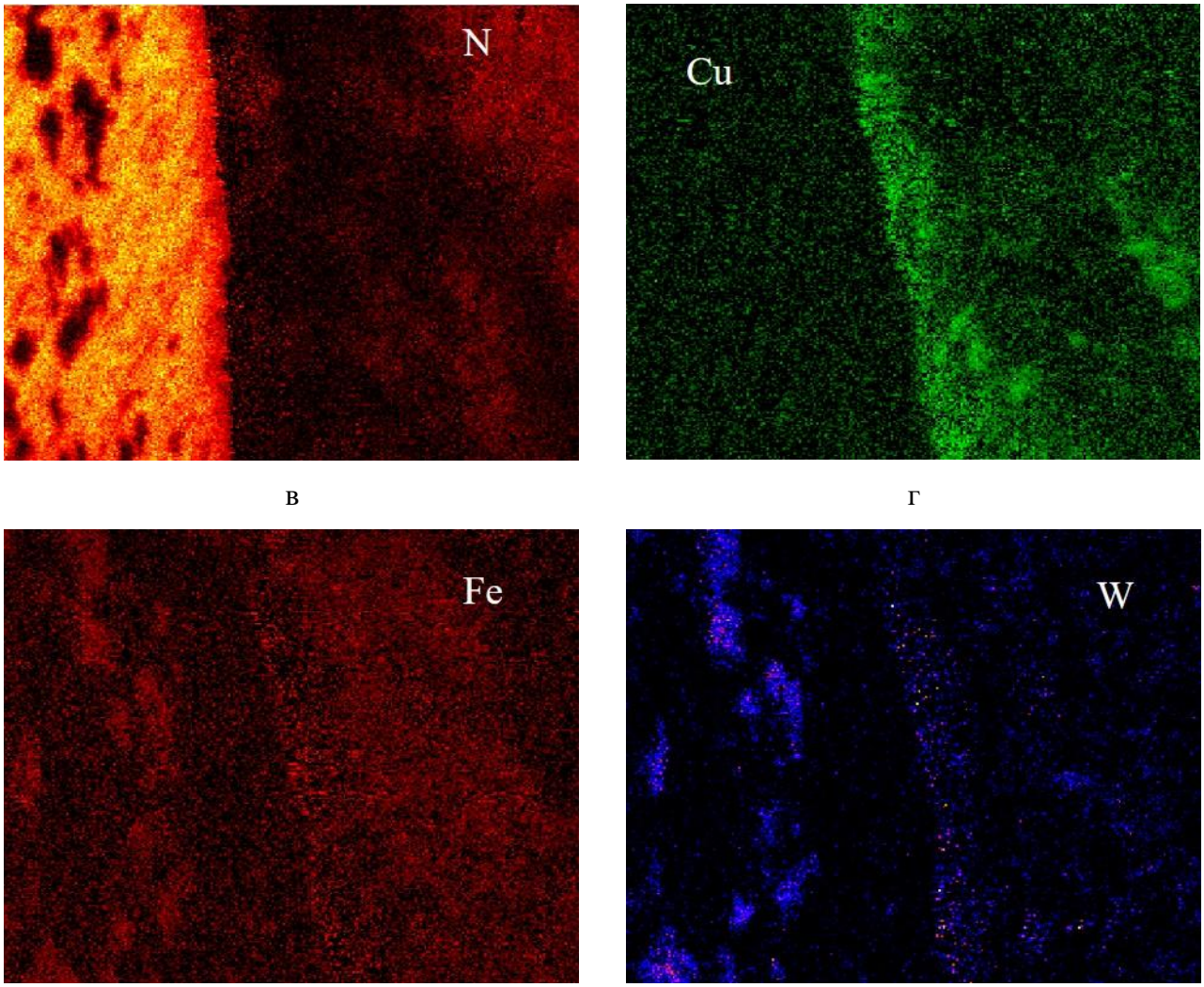


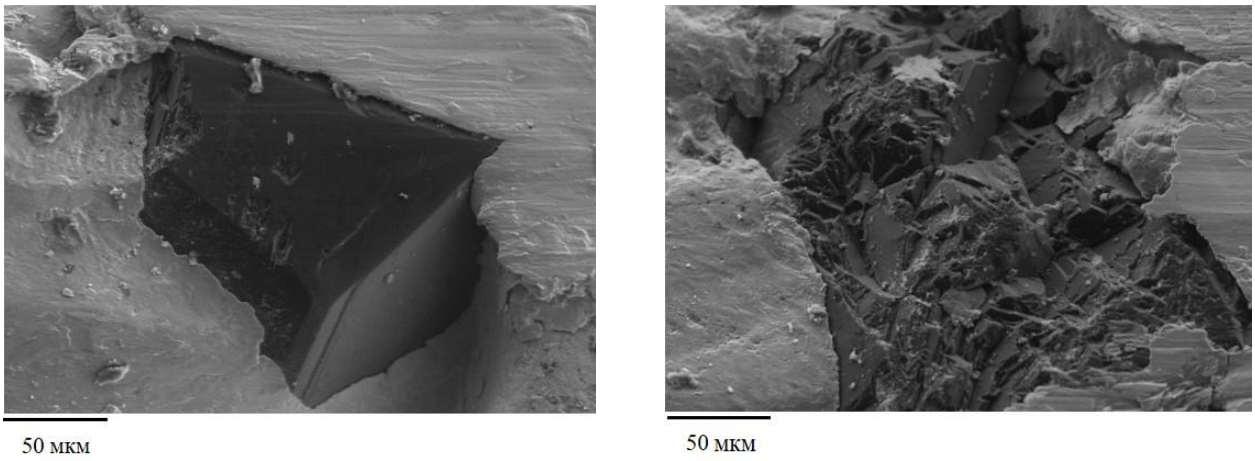
Рисунок 44 – Снимок границы раздела «cBN-связка» (а) и карты распределения элементов: бора (б), азота (в), меди (г), железа (д), вольфрама (е)

Таким образом, установлено, что закрепление зерен cBN в связке происходит за счет химического взаимодействия со связкой N. Наночастицы WC дополнительно увеличивают адгезию cBN к связке.

Другой причиной повышения эксплуатационных свойств инструмента при частичной замене алмазов на cBN является отсутствие износа в результате графитизации [235,236]. В момент контакта алмазных зерен со сталью в процессе резки происходит локальное увеличение температуры, в результате чего становится возможен переход углерода в стабильную модификацию – графит. Затем тонкая пленка графита удаляется с поверхности алмаза. Многократное повторение данных процессов приводит к тому, что острые режущие грани начинают закругляться. Так как алмаз обладает крайне низким коэффициентом трения по стали (~ 0,1), он начинает проскальзывать по поверхности обрабатываемого изделия и теряет режущие свойства. cBN не подвержен графитизации при резке сплавов на основе железа. Поэтому

инструменты, в которых cBN частично заменяет алмазы, обладают большей производительностью при резке стали.

Анализ поверхности СТМ в инструменте после испытаний с помощью СЭМ показал, что зерна cBN в процессе резания подвергались хрупкому разрушению, в результате которого могли образовываться новые острые грани, располагающиеся под разным углом к связке и обрабатываемому материалу [236]. Таким образом, постепенный износ зерен cBN не приводит к потере инструментом режущих свойств и производительности. Характер разрушения алмазов отличался. Они могут скалываться по плоскостям спайности, в результате чего образуются новые грани с низкой шероховатостью. При большой продолжительности резки это может приводить к потере производительности инструмента. Снимки зерен алмаза и cBN в перлинах после испытаний по резке стали представлены на рисунке 45.



а б

а – алмаз; б – cBN.

Рисунок 45 – Состояние зерен СТМ в перлинах после испытаний по резке стали

4.4. Испытания канатных пил и отрезных сегментных дисков с наномодифицированными связками и оптимизированным соотношением алмаза и кубического нитрида бора

Для проведения сравнительных испытаний в качестве образца сравнения была выбрана канатная пила фирмы «Cedima» (Германия), предназначенная для резки стали. Использованная канатная пила содержала один слой алмазов, связка была нанесена на корпус с закрепленными зернами абразива гальваническим способом.

Для сравнения с зарубежным аналогом в соотвествии с разработанной технологической инструкцией ТИ 01-02066500-2024 (Приложение А) были изготовлены канатные пилы как с базовой связкой N, так и упрочненные наночастицами WC и ZrO_2, с оптимизированным

соотношением алмазов и cBN – 75 / 25 [235]. В качестве обрабатываемого материала использована сталь марки Ст3.

Условия испытаний, в которых проходила резка, совпадали с рекомендованными для резки канатами «Cedima» - линейная скорость движения каната 15 м/с, водяное охлаждение с расходом воды 10 л/мин. Длина канатов составляла 6 м, с 40 перлинами на 1 погонный метр. Усилие, с которым инструменты прижимались к стальной отливке, определялось по значению фактической мощности на гидравлической машине Hilti D-LP32 и было постоянным (15 – 17 кВт). Испытания инструментов проводились до полной потери инструментами режущей способности. Процесс резания канатной пилой изделия из стали марки Ст3 показан на рисунке 46.



Рисунок 46 – Канатная пила со связкой N во время резания отливки из стали Ст3

Результаты сравнительных испытаний канатных пил приведены на рисунке 47. По производительности все экспериментальные канатные пилы превосходят инструмент фирмы «Cedima» на 60 – 100 %. Причем самая высокая производительность отмечена у канатной пилы со связкой N–5,1%WC – 1500 см^2. По скорости резания «Cedima» также уступает экспериментальным образцам канатных пил. Это может быть связано с наличием в них зерен cBN, механизм износа которых, как отмечалось ранее, отличается от механизма износа алмазов. Зерна cBN из-за меньшей прочности больше подвержены хрупкому разрушению в процессе резания стали. При скалывании зерен образуются новые грани с острыми ребрами, что приводит к сохранению высокой скорости резания на протяжении длительного периода испытаний.

Износ экспериментальных инструментов был незначителен. За время испытаний перлины на этих канатах уменьшились в диаметре на 0,4 – 0,5 мм. Таким образом, толщина рабочего слоя уменьшилась на 0,2 – 0,25 мм, то есть на величину, не превышающую размер зерен алмазов или cBN. Потеря инструментами производительности резания свидетельствует в данном случае об их заполировывании. Перлины канатной пилы «Cedima» были изношены вплоть до корпуса, на который укладываются алмазы и наносится металлическое покрытие. Для дальнейшего использования данный инструмент был непригоден, в то время как экспериментальные канатные пилы были готовы к работе после перевскрытия рабочего слоя [235].

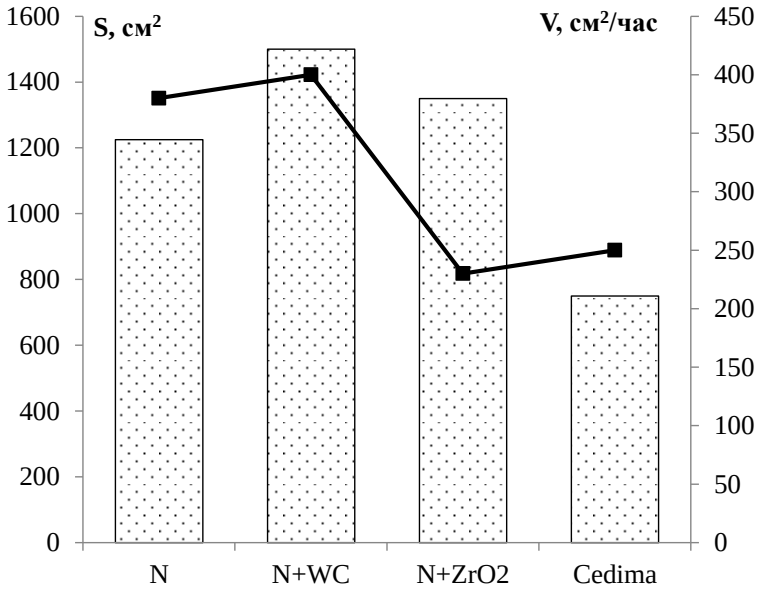
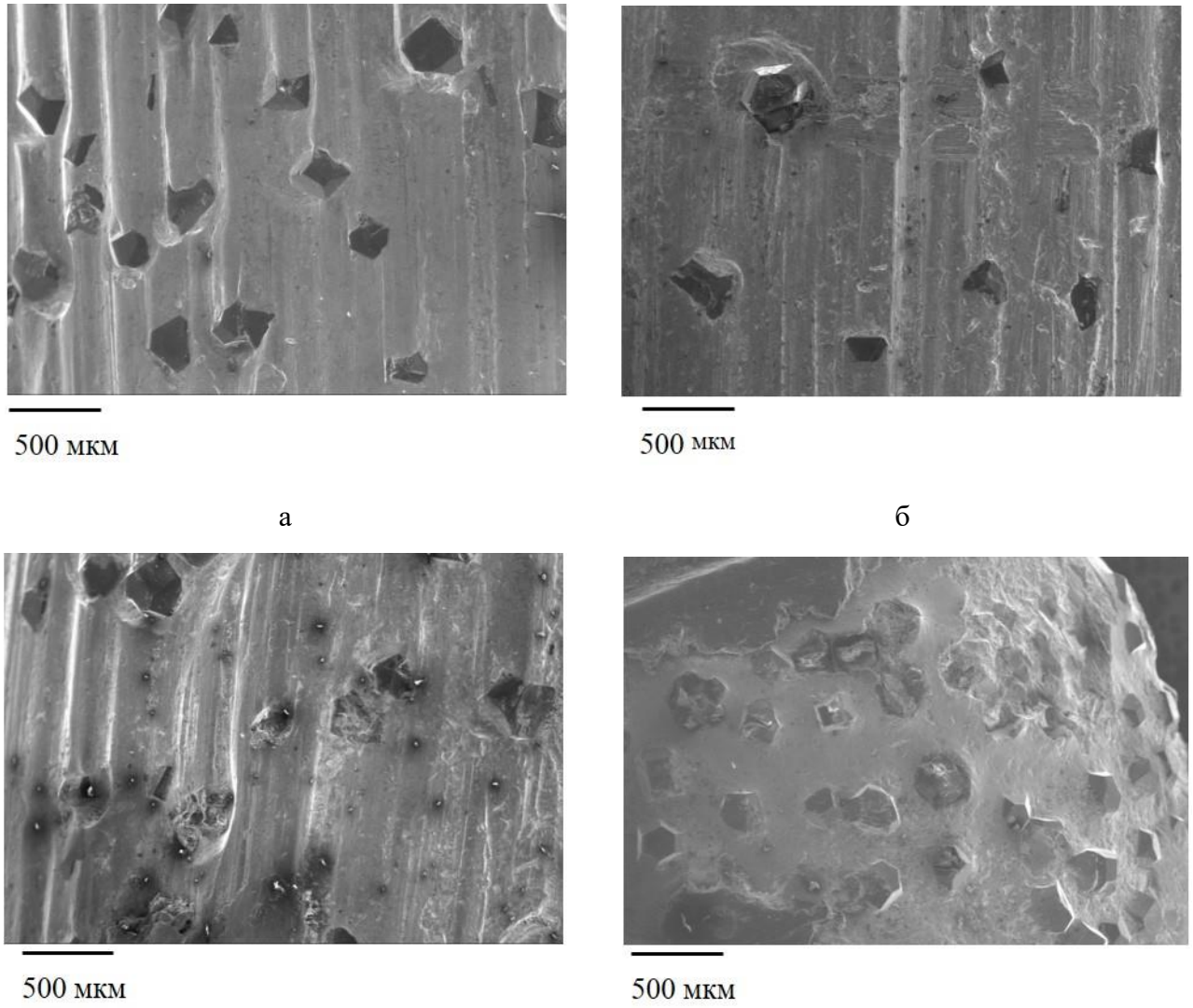


Рисунок 47 – Производительность и скорость резания канатных пил со связками N и канатной пилы фирмы «Cedima»

На рисунке 48 показана поверхность перлин и состояние абразивных зерен после испытаний. Как видно, в перлинах экспериментальных инструментов практически отсутствуют кратеры – следы выпадения СТМ (рисунок 48 а-в). Это свидетельствует об их высокой адгезии со связкой. На поверхности хорошо заметны канавки, образованные в результате абразивного износа связки шламом из стальных стружек и СТМ. При таком износе невозможно поддержание работы инструмента в режиме самозатачивания. Однако после перевскрытия рабочего слоя пилы на специальном станке либо при ее прохождении через слой бетона (или другого абразивного материала) возможно многократное повторение процесса резки.

На поверхности перлин канатной пилы «Cedima» (даже на неразрушенной части) обнаружены многочисленные следы вырывов алмазов (рисунок 48 г). Это указывает на недостаточную прочность использованной в этом инструменте связки. Таким образом, можно

утверждать, что невысокая производительность и скорость резания пил «Cedima» является следствием не только износа алмазов, но и их выпадения и, таким образом, уменьшения концентрации СТМ в рабочем слое [235].



а – Канатная пила со связкой N; б - Канатная пила со связкой N–0,64%ZrO_2;
в - Канатная пила со связкой N–5,1%WC; г – Канатная пила «Cedima»

Рисунок 48 – Состояние перлин после испытаний по резке стали

На основании результатов проведенных исследований эксплуатационных характеристик и структуры рабочего слоя инструментов после испытаний по резке стали можно заключить, что разработанные канатные пилы превосходят лучшие зарубежные аналоги.

Резку пластичных материалов, таких, как сталь, как правило, не осуществляют многослойными горячепрессованными порошковыми инструментами [242] из-за того, что СТМ изнашиваются быстрее связки. Это приводит к заполировыванию рабочего слоя. Однако в

данной работе показано, что такой тип инструментов конкурентоспособен. Резка стали данными канатными пилами может осуществляться с большей скоростью и производительностью, чем пилами с гальванической связкой. Разработанная связка характеризуется высокой адгезией к зернам СТМ, в результате чего практически отсутствует их выпадение, а производительность инструмента не снижается в течение длительного времени использования.

Положительный вклад в эксплуатационные характеристики инструмента вносит и частичная замена алмазов на cBN. Несмотря на то, что твердость cBN ниже, чем у алмаза, отмечено, что использование данного вида СТМ позволяет увеличить производительность инструмента. В силу особенностей морфологии порошка cBN (неправильная форма) он прочно удерживается за счет механического взаимодействия со связкой. Таким образом, повышается ресурс инструмента и коэффициент использования СТМ [235].

Испытания АОСК со связками Next100, и Next100 – 30 % Ni (N), в том числе модифицированными наночастицами WC, ZrO_2 и h-BN проводились на мостовом отрезном станке «Алмаз-3» (Россия). Соотношение алмаза и cBN в рабочем слое – 75/25. АОСК имели диаметр 500 мм и размеры сегментов 40x4,2x9 мм. Испытания инструментов проводили до полного снижения производительности резания и необходимости перевскрытия рабочего слоя. Для сравнения их эксплуатационных характеристик с известными мировыми аналогами, в тех же условиях проведены испытания АОСК «Boomrad» (Франция) того же диаметра.

Среди экспериментальных образцов инструмента меньшей производительностью и скоростью резания обладает ОСК со связкой Next100. Его сегменты были самыми хрупкими и частично откалывались в процессе резания, что связано с низкой ударной вязкостью сплава Next100. Легирование сплава Next100 никелем позволяет избежать быстрого разрушения сегментов. Таким образом, повышение срока службы и производительности инструмента достигается, в первую очередь, за счет сохранения рабочей поверхности инструмента, принимающей участие в процессе резания.

Введение наномодификаторов дополнительно повышает производительность инструмента. ZrO_2 является химически инертной добавкой как к связке, так и к зернам СТМ. Поэтому данные наночастицы оказывают влияние на качество инструмента только путем повышения механических свойств связки.

При введении наночастиц WC также реализуется механизм дисперсного упрочнения связки. Кроме того, как показано выше (рисунок 44), благодаря химическому взаимодействию с компонентами базовой связки и зернами cBN наночастицы WC способствуют более прочному удержанию СТМ в рабочем слое. Это становится крайне важным, в том случае, если инструмент не работает в режиме самозатачивания.

Лучшими эксплуатационными свойствами обладал ОСК со связкой, модифицированной наночастицами h-BN (рисунок 49). Это может быть обусловлено рядом причин и связано с особенностями строения h-BN и его свойствами как сухой смазки. Благодаря введению h-BN в меньшей степени изнашивается связка на границе раздела с зернами СТМ, предотвращается схватывание связки с обрабатываемым материалом в зоне контакта при высоких температурах. Также h-BN может покрывать часть поверхности алмазов, предохраняя их от контакта с металлами катализаторами перехода в гексагональную модификацию (железом, кобальтом, никелем) и, таким образом, от графитизации при горячем прессовании.

ОСК марки «Boomrad» обладал самой низкой производительностью среди испытанных инструментов. Исследование поверхности его рабочего слоя после испытаний показало значительное вырывание алмазов из рабочего слоя, что указывает на слабую удерживающую способность его связки.

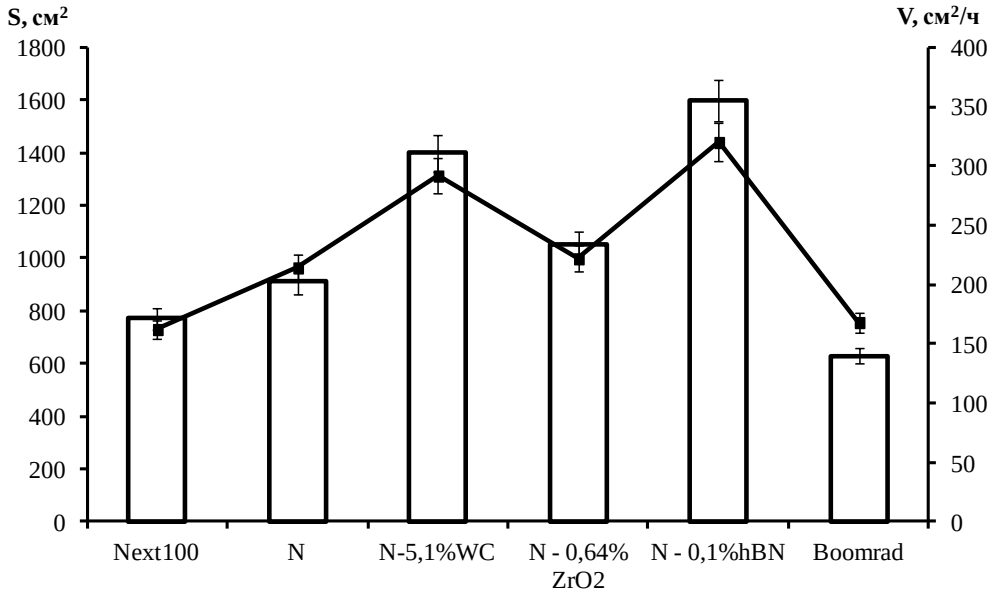


Рисунок 49 – Результаты испытаний АОСК по резке чугуна марки СЧ20

Эффективность закрепления монокристаллов оценивали, анализируя ресурс и производительность инструмента, а также исследуя структуры излома сегментов, содержащих CBN. На рисунке 50 представлена диаграмма, показывающая соотношение зерен CBN с изломом по границе контакта со связкой ($N_{CBN\text{-}связка}$, %) и с изломом по зерну CBN (N_{CBN}, %).

При изломе сегментов большинстве случаев (>80%) распространение трещины проходило не границе связка-CBN, а внутри зерен CBN. Фактически это означает, что выполняется следующее соотношение (13):

$$A_{CBN} > A_{CBN-связка}, \quad (13)$$

где A_{CBN} – работа образования единицы поверхности при хрупком разрушении зерна CBN, Дж;

$A_{CBN\text{-}связка}$ – работа образования единицы поверхности границы CBN-связка, Дж.

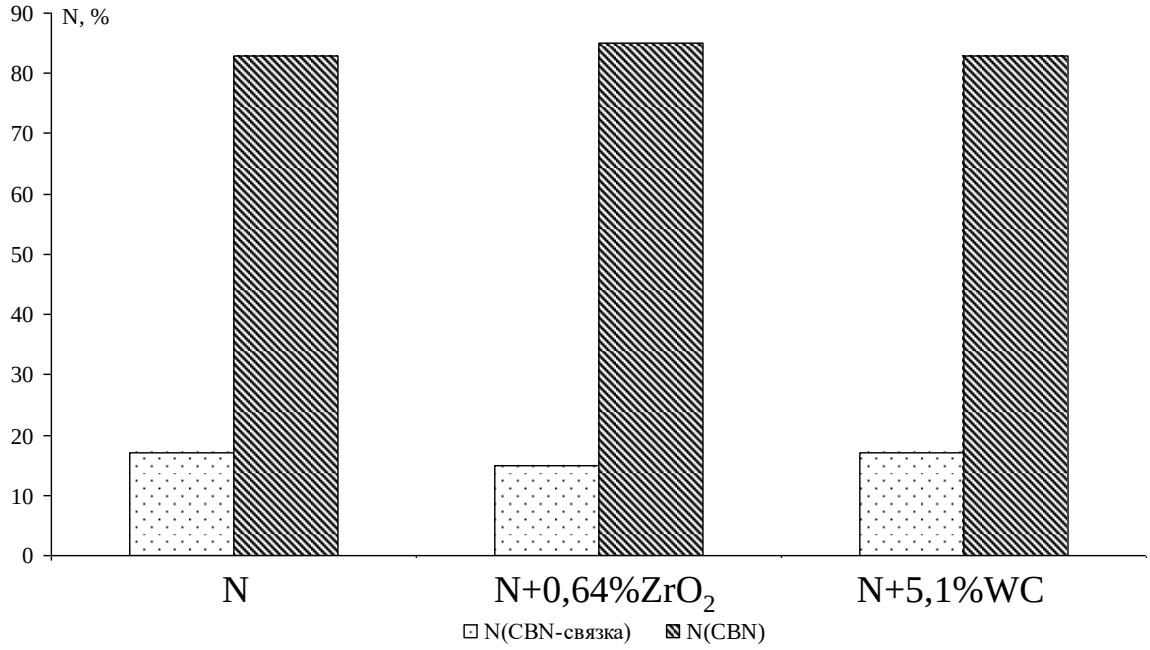


Рисунок 50 – Соотношение зерен CBN с изломом по границе со связкой и внутри зерна в базовой и наномодифицированной связке

Величина $A_{CBN–связка}$ определяет прочность закрепления зерен CBN в связке и представляет собой работу адгезии. Таким образом, проведенные исследования структуры изломов сегментов, содержащих CBN, позволяют сделать вывод о том, что разработанная связка для инструмента с CBN обладает высокой адгезией по отношению к кристаллам CBN и обеспечивает эффективное закрепление зерен в матрице.

4.5. Выводы по Главе 4

1. Найдено оптимальное соотношение алмаза и кубического нитрида бора cBN, равное 3:1, в рабочем слое инструмента, предназначенного для обработки чугуна, при котором достигается прирост скорости резания на 15 %. При данном соотношении повышается сохранность зерен сверхтвердого материала в рабочем слое и более интенсивный износ обрабатываемого материала, благодаря удерживанию cBN в связке и образованию большого количества острых граней при разрушении.

2. Установлено, что легирование связки на основе сплава Next100 (Cu-Fe-Co) никелем в количестве 30 % позволяет повысить ударную вязкость связки в 2,5 раза – до 5,0 Дж/мм^2. За счет модифицирования наночастицами WC, ZrO_2 и h-BN была увеличена прочность при изгибе связки Next100+30%Ni на 180 МПа. Канатные пилы и АОСК со связками, модифицированными наночастицами характеризовались на 20-100 % большей скоростью при резании стали и чугуна.

3. Разработана технологическая инструкция ТИ 01-02066500-2024 на процесс производства сегментов со связками на основе сплава Next100 (Cu-Fe-Co) и никеля для алмазных отрезных сегментных кругов. Ожидаемый экономический эффект от использования технических решений и новых составов связок составляет ориентировочно 1 200 000 руб/год от использования 4000 единиц (сегментов) инструмента для резки стали/чугуна (АО "Элеваторспецстрой", г. Москва; ООО "Каркас-стандарт", г. Рязань).

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫХ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ РЕЗКИ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

Алмазная резка или сверление железобетона в присутствии охлаждающей жидкости является операцией, предъявляющей высокие требования к износостойкости алмазного инструмента, так как при эксплуатации в зоне резания формируется большое количество абразивного шлама. По этой причине для производства алмазного инструмента данного назначения используются связки на основе кобальта или железа (Next 300, Cobalite HDR), которые в некоторых случаях легируются карбидообразующими элементами, например, молибденом, в случае связки Keen20 [53].

Данный раздел посвящен разработке новых составов связок на основе железа, обладающих сочетанием высокой твердости, прочности и износостойкости. Важными задачами при выборе химического состава связок были экономическая целесообразность и приоритет использования порошковых материалов российского производства в качестве исходного сырья. Для решения данной задачи в качестве основы связок было выбрано железо. Легирующие компоненты, отвечающие за адгезионную прочность связок по отношению к алмазному монокристаллу, вводились в небольших концентрациях (не более 10 масс. %). Равномерное распределение легирующих компонентов в связках достигалось благодаря применению метода механического легирования (МЛ) порошковых смесей.

5.1. Получение связок в системе Fe-Ni-Mo

5.1.1. Оптимизация концентрации Mo и режимов обработки порошковых смесей

Металлические сплавы на основе железа и никеля, легированные небольшим количеством молибдена, находят применение в связках алмазного инструмента, предназначенного для обработки бетона и железобетона. Важной особенностью данных связок является их высокая твердость и износостойкость, позволяющие предотвратить преждевременное выкрашивание алмазов из рабочего слоя. Одной из известных марок порошковых связок, применяемых в таком инструменте, является Keen20 (Umicore, Бельгия), которая имеет следующий химический состав: 43% Fe – 33% Cu – 19% Co – 5 % Mo [53]. Данная связка обладает твердостью 108,4 HRB и высокой износостойкостью.

Для обеспечения экономичности и технологичности связки в качестве основы была выбрана система Fe-Ni-Mo. Массовое соотношение Fe:Ni во всех исследуемых сплавах было постоянным и равным 4:1. Концентрацию молибдена варьировали в диапазоне 0 – 15 %. Смешивание связок в системе Fe-Ni-Mo осуществлялось с использованием ПЦМ марки Pulverisette 5 Fritsch (Германия) со скоростью вращения водила 350 об/мин и центробежным

фактором 22 g, а также «Активатор-2sl» со скоростью вращения водила 694 об/мин и центробежным фактором 90 g. Оптимальное содержание молибдена в связке определяли по результатам оценки физико-механических свойств горячепрессованных образцов. Данные приведены в таблице 13.

Как видно из представленных данных, зависимость твердости и предела прочности при изгибе связок Fe-Ni-Mo от концентрации молибдена имеет максимум в точке 2,5 %. С увеличением концентрации молибдена твердость и прочность уменьшались. Это может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, высокой остаточной пористостью сплавов из-за увеличения доли тугоплавкого компонента в составе (до 10 % при содержании молибдена 15 %); во-вторых, формированием фаз типа $(Fe,Ni)_7Mo_6$ (μ-фаза), которые могут приводить к разупрочнению [243].

На основании полученных данных для дальнейших экспериментов был выбран состав, содержащий 2,5 % молибдена.

Таблица 13 – Физико-механические свойства связок Fe-Ni-Mo в зависимости от содержания молибдена

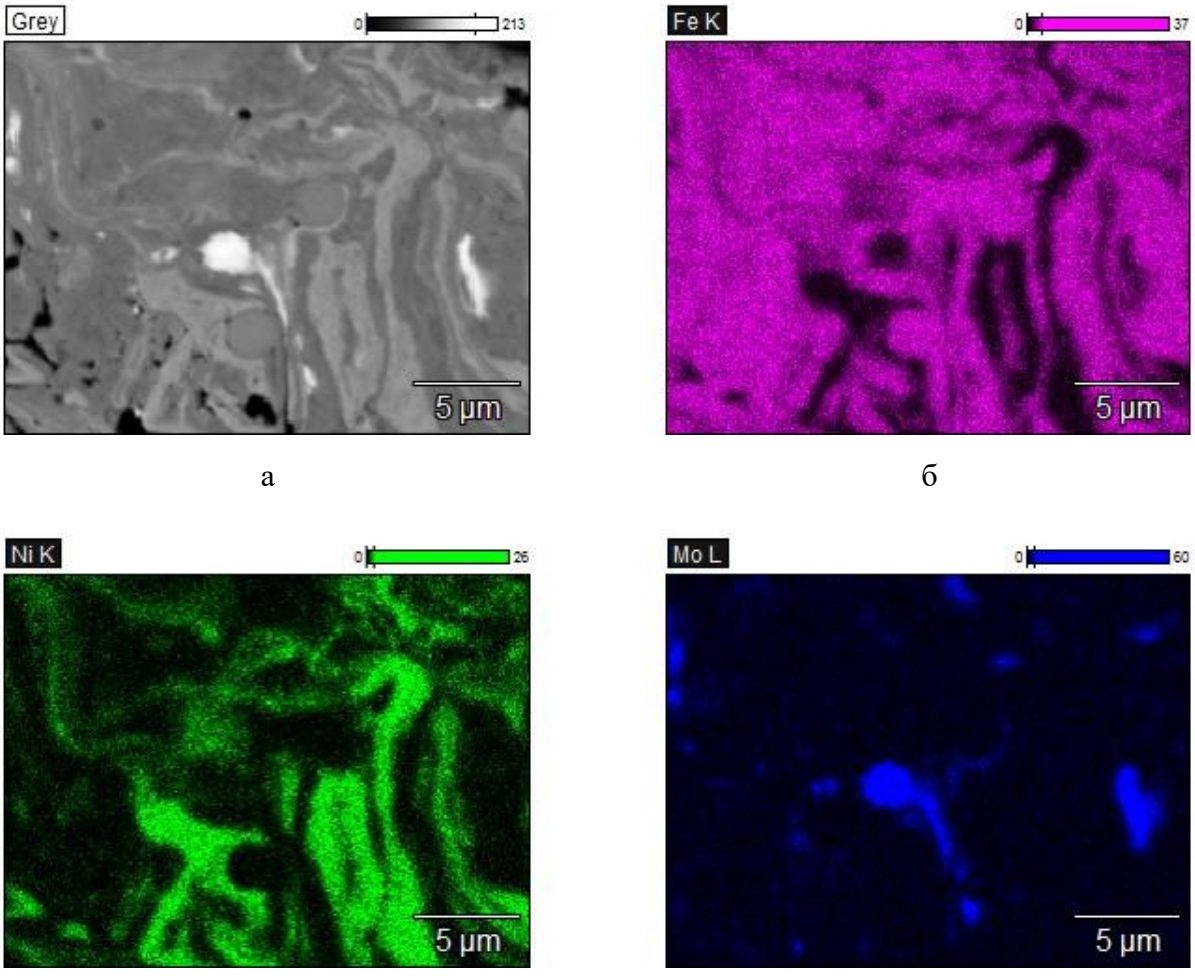
Содержание молибдена, масс. %	Пористость, %	Твердость, HRB	$\sigma_{изг}$, МПа
0	4 ± 1	93 ± 2	1020 ± 15
0,64	4 ± 1	94± 2	1110 ± 10
1,25	4 ± 1	94 ± 1	1150 ± 10
2,5	**4 ± 1**	**95 ± 2**	**1230 ± 10**
5	6 ± 1	84 ± 4	980 ± 20
10	7 ± 1	85 ± 4	780 ± 10
15	10 ± 1	83 ± 3	750 ± 15

На следующем этапе определяли оптимальный тип смесителя и режим смешивания. Результаты исследования физико-механических свойств приведены в таблице 14.

Оптимальное сочетание твердости и прочности достиагется при использовании ПЦМ Fritsch и продолжительности обработки 15 минут. При таком режиме смешивания образуются слоистые гранулы (рисунок 51), состоящие из слоев железа, никеля и молибдена.

Таблица 14 – Механические свойства горячепрессованных образцов связки системы Fe-Ni-2,5 % Mo

Тип смесителя, время смешивания, мин	Твердость, HRB	Прочность при изгибе, МПа
Турбула, 30	94± 1	1130 ± 30
МПП-1, 5 минут	95± 2	1230 ± 30
МПП-1, 15 минут	**105 ± 2**	**1590 ± 70**
МПП-1, 30 минут	111 ± 1	1570 ± 15
Активатор-2s, 20 минут	109 ± 1	1515 ± 90



а б

в г

а-СЭМ изображение в режиме обратно-рассеянных электронов; ЭДС-карты распределения элементов: съемка в характеристическом излучении б – железа, в – никеля, г – молибдена.

Рисунок 51 – Микроструктура и карты распределения элементов в образце Fe-Ni-2,5 % Mo порошковой смеси, полученной в ПЦМ при времени обработки 15 минут

В процесе обработки в ПЦМ порошковой смеси Fe-Ni-2,5%Mo не происходило формирования новых фаз или взаимного растворения компонентов, о чем свидетельствуют данные, полученные при анализе рентгеновских дифракций (таблица 15).

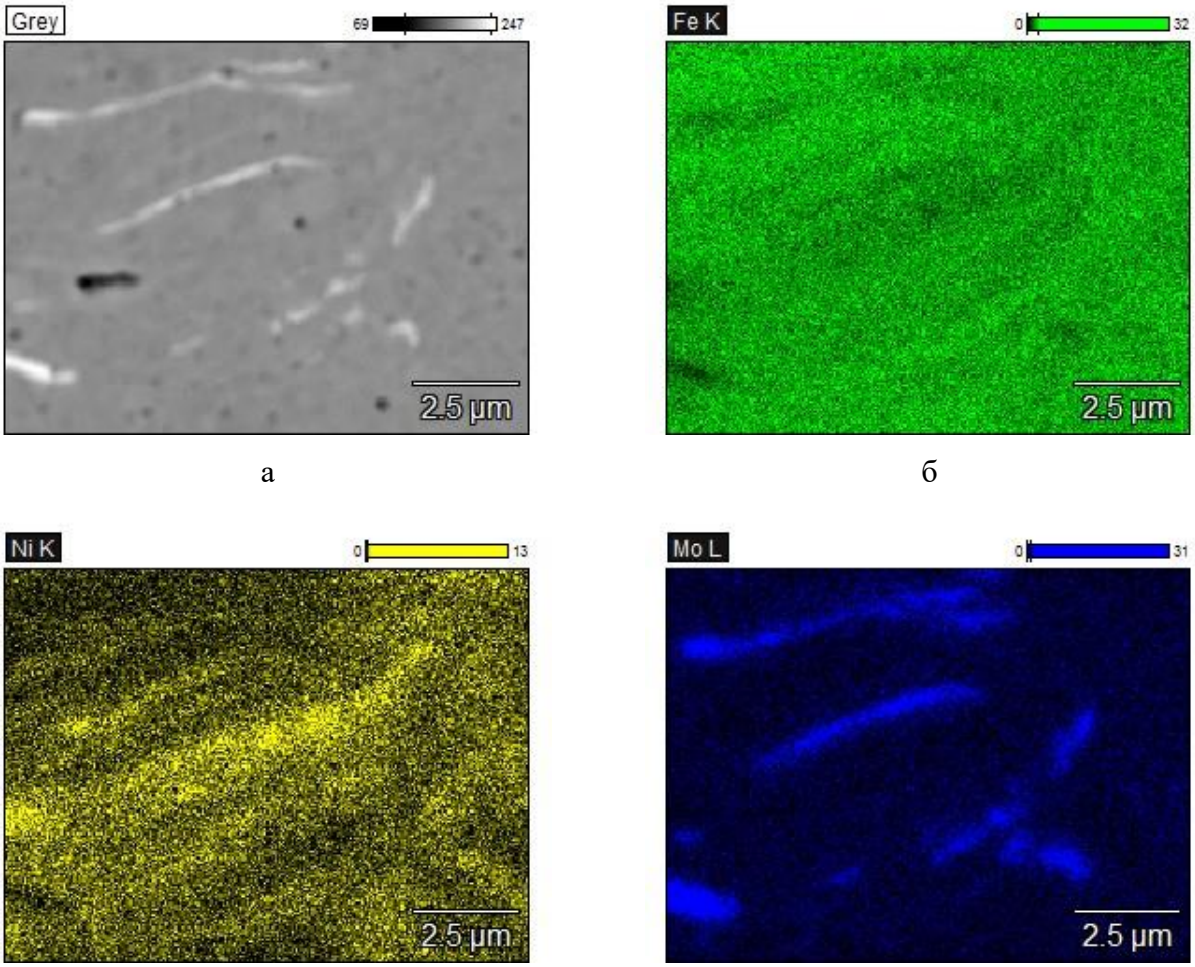
Таблица 15 – Результаты РСА порошка связки Fe-Ni-2,5 % Mo после обработки в ПЦМ Fritsch в течение 15 минут

Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметры решетки, Å
alpha-Fe	cI2/1	79,6	a= 2,865
Ni	cF4/1	19,8	a= 3,524
Mo	cI2/1	0,6	a= 3,145

Формирование слоистой структуры способствует активации диффузионных процессов в материале при горячем прессовании благодаря увеличению контактной поверхности между компонентами (рисунок 52). В результате взаимной диффузии железа и никеля образовалась фаза $(Fe)_{Ni}$, имеющая ГЦК тип кристаллической решетки и параметры, близкие к аустениту [244]. Также в горячепрессованных образцах присутствовало небольшое количество оксидных фаз Mo_3Fe_3O и Fe_3O_4 (таблица 16).

Таблица 16 – Результаты РСА компактного образца связки Fe-Ni-2,5 % Mo

Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметры решетки, Å
alpha-Fe	cI2/1	64,8	a= 2,878
$(Fe)_{Ni}$	cF4/1	31,9	a= 3,589
Mo_3Fe_3O	cF112/2	0,7	a=11,110
Fe_3O_4	cF56/2	2,6	a= 8,511



а б

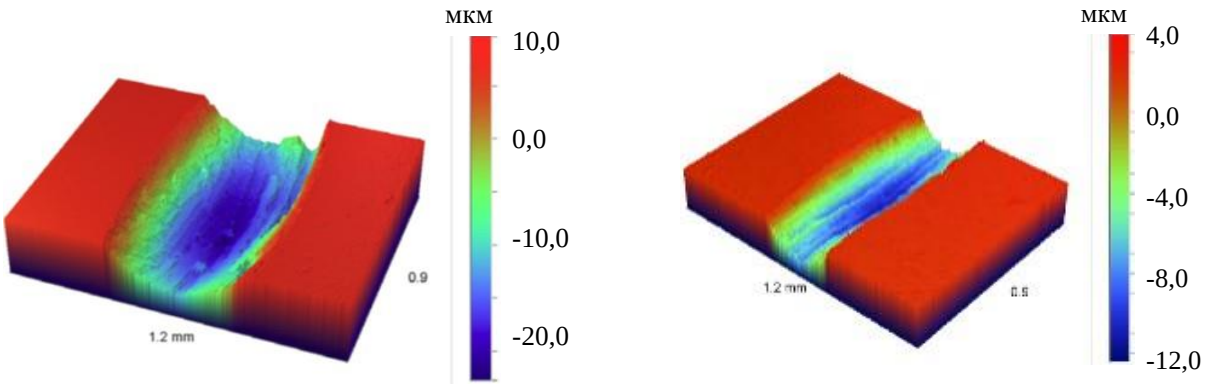
в г

Рисунок 52 – Микроструктура (а) и карты распределения железа (б), никеля (в) и молибдена (г) в компактном образце связки Fe-Ni-2,5 % Mo

Для исследования влияния добавки молибдена на износостойкость были проведены трибологические испытания связок Fe-Ni и Fe-Ni-2,5 % Mo. По результатам испытаний установлено, что при добавлении в базовую связку состава 80 % Fe+20 % Ni 2,5 % молибдена величина приведенного износа снизилась более, чем в 3 раза (таблица 17). Изображения дорожек износа приведены на рисунке 53.

Таблица 17 – Результаты трибологических испытаний связок Fe-Ni и Fe-Ni-2,5 % Mo

Состав связки	Приведенный износ, 10^{5}·мм^3/(Н×м)
80 % Fe + 20 % Ni	72
[80 % Fe + 20 % Ni] + 2,5 % Mo	22,5



а б

а – Fe-Ni; б – Fe-Ni-2,5 % Mo

Рисунок 53 – 3D-изображение дорожки износа на поверхности образцов металлических связок

Таким образом, по результатам механических и трибологических испытаний, а также структурных исследований сплавов в системе Fe-Ni-Mo был выбран базовый состав связки 78% Fe – 19,5% Ni – 2,5% Mo. Данный состав обладает оптимальным сочетанием физико-механических свойств и является перспективным для проведения дальнейших исследований по наномодифицированию и изготовления металлоалмазных композиционных материалов.

5.1.2. Наномодифицирование связок Fe-Ni-Mo

Повышение механических и трибологических свойств связок Fe-Ni-Mo осуществляли путем их модифицирования наночастицами различной природы. В работах [238,245] показано влияние наночастиц WC, ZrO_2 и h-BN на свойства многокомпонентных связок для алмазного инструмента. Упрочнение при введении наночастиц может достигаться за счет реализации различных механизмов в зависимости от размера, морфологии и характера их расположения в металлической матрице. При разработке связок Fe-Ni-Mo изучались подходы, предполагающие как индивидуальное, так и комплексное модифицирование наночастицами различной природы для активации различных механизмов упрочнения [244].

Модифицирующие наночастицы были разделены на три группы:

1) высокомодульные с формой, близкой к сферической – WC, ZrO_2, Al_2O_3;

2) наночастицы ввиде волокон – углеродные нановолокна (УНВ), углеродные нанотрубки (УНТ), полититанат калия $K_2O*nTiO_2$ (ПТК);

3) наночастицы чешуйчатой формы – h-BN.

Введение модифицирующих наночастиц осуществляли с использованием ПЦМ, одновременно со смешиванием основных компонентов связки Fe-Ni-Mo. При выборе диапазонов концентраций наночастиц сферической формы руководствовались традиционными

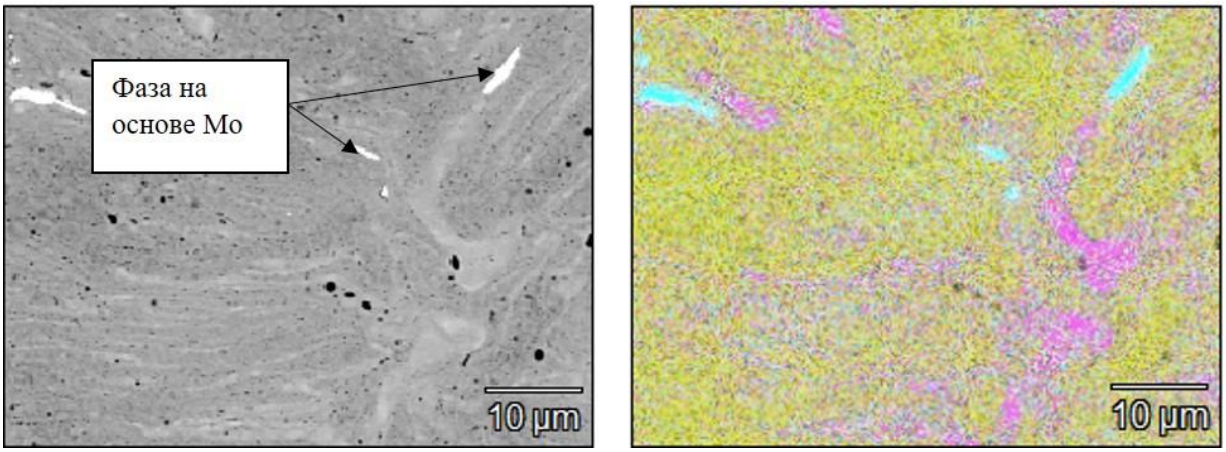
представлениями об их объемном содержании, необходимом для реализации дисперсного упрочнения по механизму Орована.

В таблице 18 представлены механические свойства связок Fe-Ni-Mo, модифицированных наночастицами WC, ZrO_2 и Al_2O_3. Введение наночастиц сферической формы в оптимальных концентрациях обеспечивает одинаковый уровень предела прочности при изгибе (1680 – 1700 МПа). Связка, модифицированная наночастицами WC, характеризуется наиболее высокой твердостью – 112 HRB.

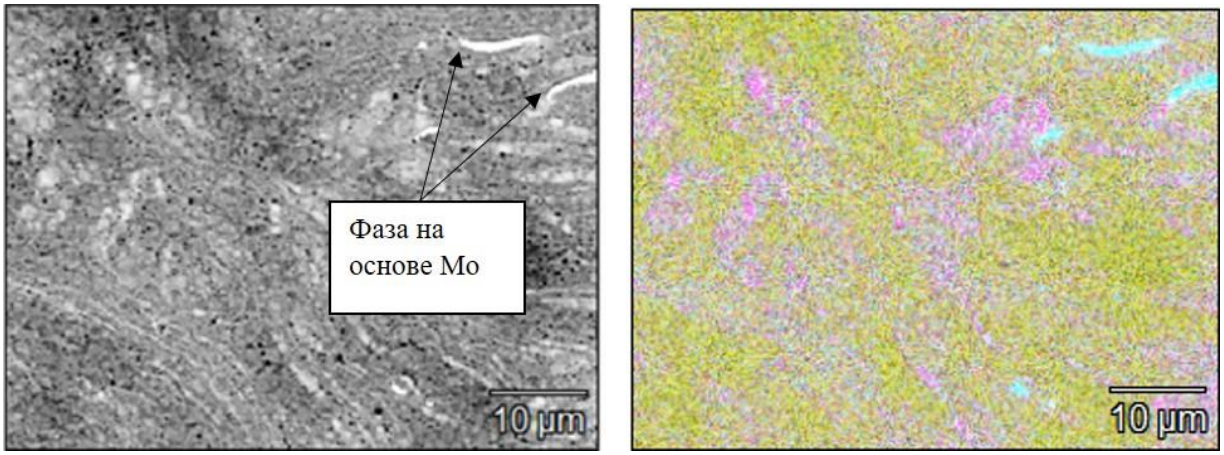
Таблица 18 – Механические свойства связок Fe-Ni-Mo, модифицированных наночастицами сферической формы

Состав	$\sigma_{изг}$, МПа	Твердость, HRB
Fe-Ni-Mo	**1590 ± 50**	**105 ± 2**
Fe-Ni-Mo + 0,5 % Al_2O_3	1550±50	110±2
Fe-Ni-Mo + 1 % Al_2O_3	**1700±90**	**110±3**
Fe-Ni-Mo + 1,5 % Al_2O_3	1560±50	107±3
Fe-Ni-Mo + 2 % Al_2O_3	1480±150	106±3
Fe-Ni-Mo + 0,5 % ZrO_2	**1700±30**	**106±4**
Fe-Ni-Mo + 1 % ZrO_2	1490±40	109±3
Fe-Ni-Mo + 1,5 % ZrO_2	1660±70	106±3
Fe-Ni-Mo + 2 % ZrO_2	1360±40	107±3
Fe-Ni-Mo + 0,69 % WC	**1680±100**	**112±2**
Fe-Ni-Mo + 1,38 % WC	1490±50	109±3
Fe-Ni-Mo + 2,76 % WC	1470±70	109±3

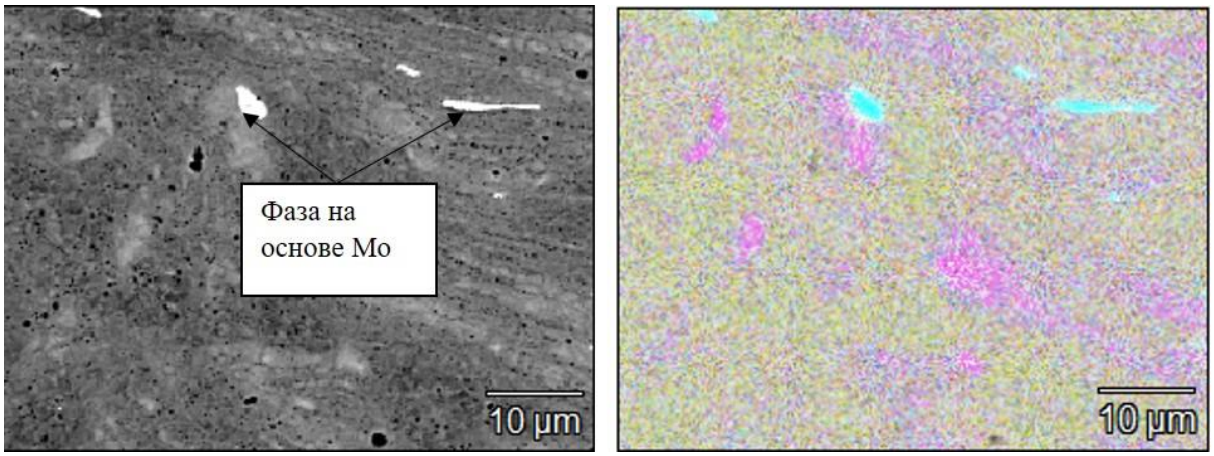
Микроструктура компактных наномодифицированных связок и суммарные карты распределения элементов в них приведены на рисунке 54.



а



б



в

а – Fe-Ni-Mo + 1 % Al_2O_3;

б – Fe-Ni-Mo + 0,5 % ZrO_2;

в – Fe-Ni-Mo + 0,69 % WC.

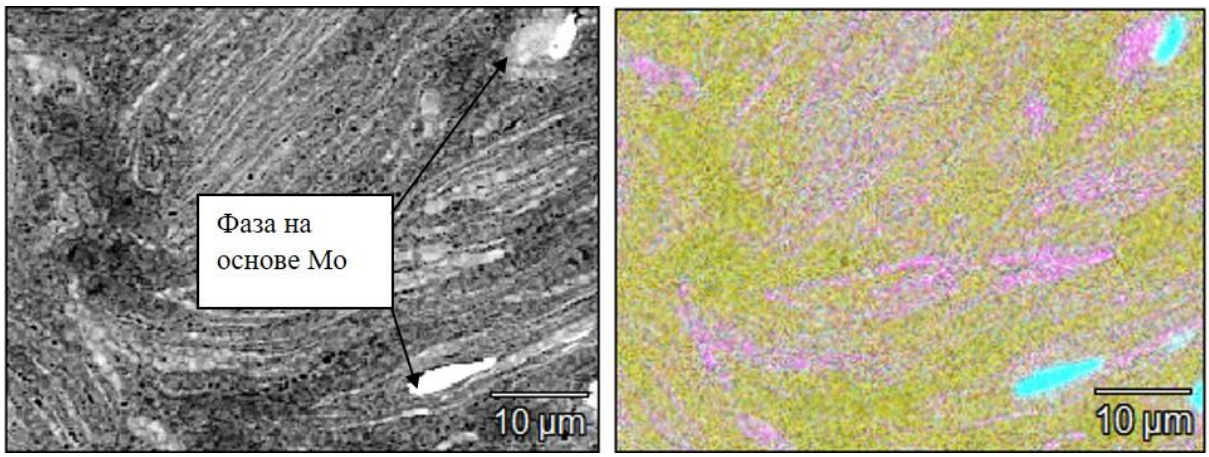
Рисунок 54 – Микроструктура и карты распределения элементов в образцах связок, содержащих наночастицы сферической формы (съемка в характеристическом излучении: желтый – железо, фиолетовый – никель, голубой – молибден)

В качестве модифицирующих частиц волокнистой формы использовали полититанат калия, углеродные нановолокна и многослойные углеродные нанотрубки. Результаты измерения механических свойств компактных модифицированных образцов в зависимости от содержания частиц приведены в таблице 19.

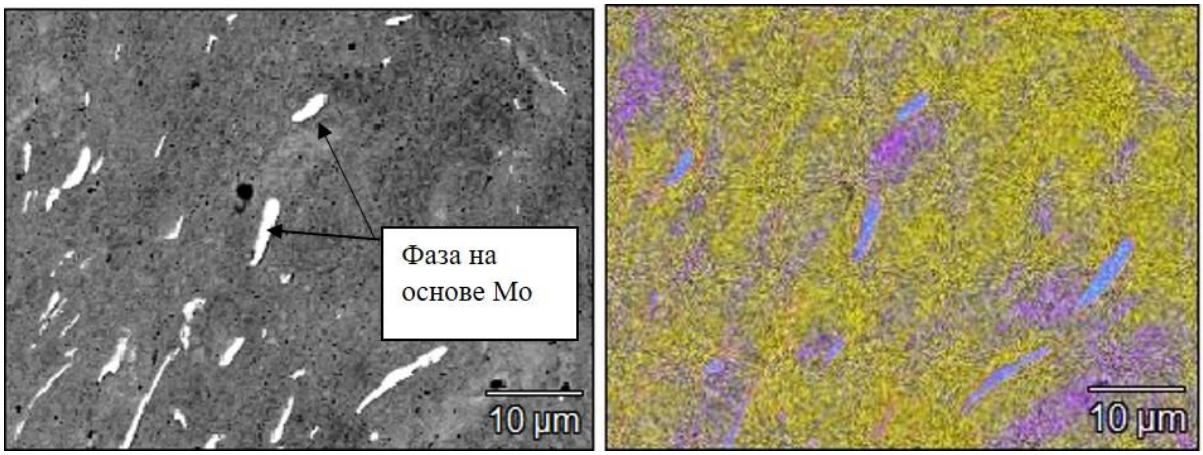
Максимальный эффект упрочнения достигается при модифицировании матричного материала полититантом калия и многослойными углеродными нанотрубками. Отсутствие положительного эффекта от введения углеродных нановолокон, вероятно, связано с их низкой термостойкостью и разрушением в процессе изготовления композитного материала. Изображения микроструктуры компактных наномодифицированных материалов и карты распределения элементов в них приведены на рисунке 55.

Таблица 19 – Механические свойства связок Fe-Ni-Mo, модифицированных наночастицами волокнистой формы

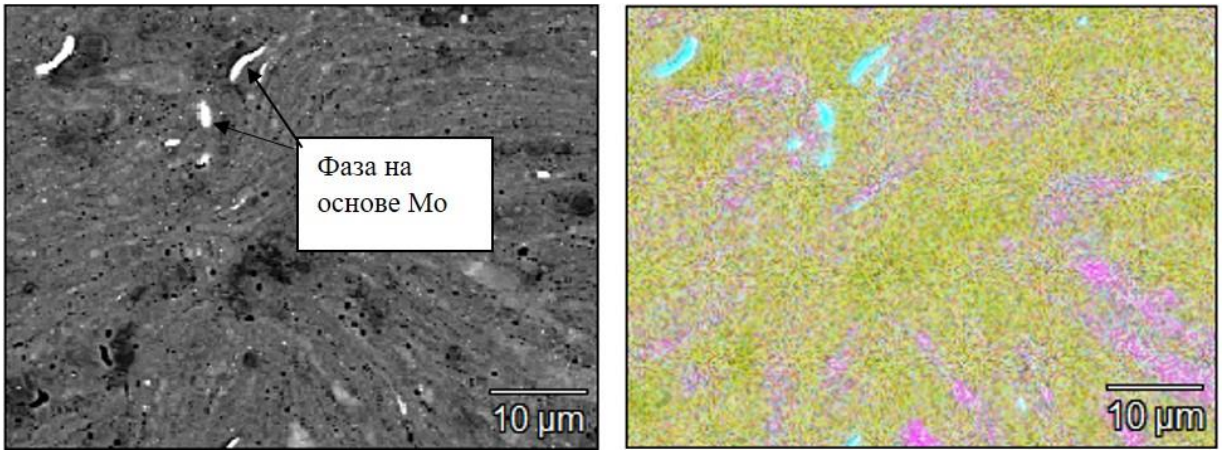
Состав	Прочность при изгибе, МПа	Твердость HRB
Fe-Ni-Mo + 0,5 % ПТК	**1730±40**	**108±1**
Fe-Ni-Mo + 1 % ПТК	1560±100	108±2
Fe-Ni-Mo + 1,5 % ПТК	1500±30	110±2
Fe-Ni-Mo + 2 % ПТК	1480±100	107±3
Fe-Ni-Mo + 0,1 % УНВ	**1573±152**	**108±2**
Fe-Ni-Mo + 0,5 % УНВ	1487±109	111±1
Fe-Ni-Mo + 1 % УНВ	1349±236	110±1
Fe-Ni-Mo+ 0,05 % УНТ	1875±30	106±2
Fe-Ni-Mo+ 0,1 % УНТ	**1760±20**	**109±2**
Fe-Ni-Mo + 0,5 % УНТ	1840±60	106±1
Fe-Ni-Mo+ 1 % УНТ	1640±20	100±1



а



б



в

а – Fe-Ni-Mo + 0,5 % ПТК;

б – Fe-Ni-Mo + 0,1 % УНВ;

в – Fe-Ni-Mo + 0,1 % УНТ.

Рисунок 55 – Микроструктура и карты распределения элементов в образцах связок, содержащих наночастицы волокнистой формы (Съемка в характеристическом излучении: желтый – железо, фиолетовый – никель, голубой – молибден)

При введении в базовую связку наночастиц чешуйчатой формы (гексагонального нитрида бора) лучшее сочетание механических свойств достигается при их концентрации 0,05 %. Механические свойства полученных материалов в зависимости от концентрации частиц гексагонального нитрида бора приведены в таблице 20, микроструктура и карты распределения элементов при оптимальной концентрации модифицирующих частиц приведены на рисунке 56. Введение наночастиц чешуйчатой формы наиболее эффективно влияет на прочность связки при изгибе.

Таблица 20 – Влияние добавок h-BN на механические свойства сплава Fe-Ni-Mo

Содержание h-BN, масс. %	Предел прочности при изгибе, МПа	Твердость, HRB
0,05 %	**1750±100**	**108±1**
0,1 %	1700±120	110±1
0,5 %	1600±140	107±2
1 %	1510±10	107±1

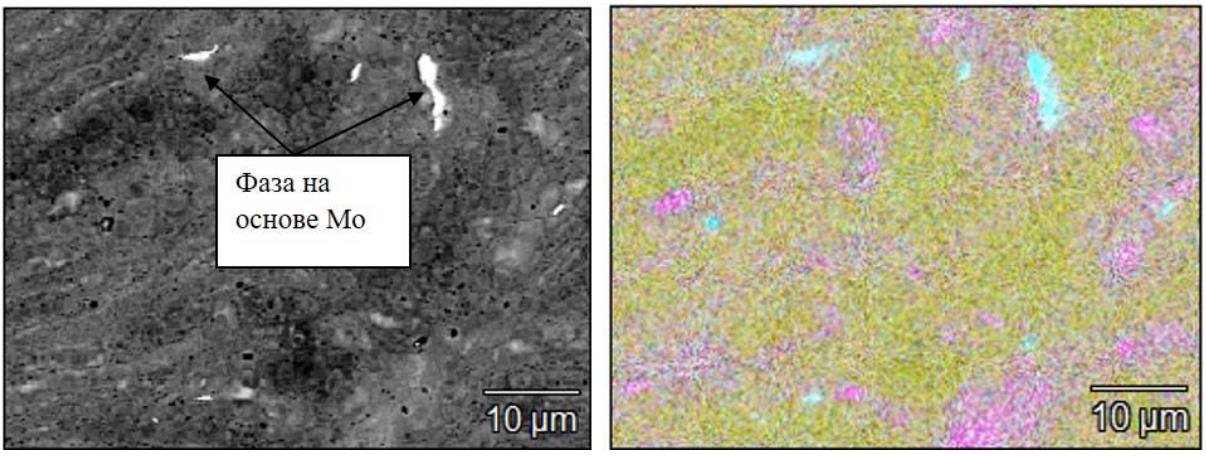


Рисунок 56 – Микроструктура и карты распределения элементов в связке Fe-Ni-Mo + 0,05 % h-BN (Съемка в характеристическом излучении: желтый – железо, фиолетовый – никель, голубой – молибден)

Для составов, обладавших оптимальным сочетанием механических свойств были проведены трибологические испытания и определен приведенный износ. Результаты исследований износостойкости приведены в таблице 21. Наибольшей износостойкостью обладали образцы, содержащие многослойные углеродные нанотрубки и гексагональный нитрид бора. Среди композитов с наномодификаторами сферической формы минимальным

приведенным износом в условиях трибологических испытаний характеризовался состав Fe-Ni-Mo + 0,69 % WC.

Таблица 21 – Результаты трибологических испытаний наномодифицированных связок Fe-Ni-Mo

Состав	Приведенный износ, 10^{-5}·мм^3/Н/м
Fe-Ni-Mo	22,5
Fe-Ni-Mo + 1 % Al_2O_3	28,5
Fe-Ni-Mo + 0,5 % ZrO_2	17,2
Fe-Ni-Mo + 0,69 % WC	17,0
Fe-Ni-Mo + 0,5 % K_2O*nTi_2O_7	20,6
Fe-Ni-Mo + 0,1 % УНВ	8,3
Fe-Ni-Mo + 0,1 % УНТ	8,0
Fe-Ni-Mo + 0,1 % h-BN	8,6

5.1.3. Комплексное наномодифицирование связок Fe-Ni-Mo

С целью обеспечения высокого уровня механических свойств и износостойкости связки Fe-Ni-Mo проведено комплексное наномодифицирование тремя видами нанодобавок: WC, УНТ и h-BN. Данные добавки, введенные отдельно, оказывали наибольшее влияние на твердость, прочность и износостойкость связок Fe-Ni-Mo [244]. Упрочнение металлической матрицы при введении данных наночастиц реализуется по различным механизмам: в случае WC – по механизму Орована [245], УНТ и h-BN – по закону Холла-Петча [238,246]. Кроме того, введение наночастиц h-BN позволяет повысить износостойкость за счет снижения коэффициента трения [244].

Для исследования поведения при деформации наномодифицированных композиционных материалов со связкой Fe-Ni-Mo была построена компьютерная модель на основе метода конечных элементов [244]. В качестве исходных данных для построения модели были использованы упругие характеристики матрицы на основе фазы фаз (α-Fe) и средний размер зерен композитов.

Исследование механических свойств нанокомпозитов осуществляли методом наноиндентирования. Характеристики отдельных фаз в матрице связок Fe-Ni-Mo – (α-Fe) и $Fe_{(1-x)}Ni_x$ – не разделяли, так как они обладали похожими твердостью, модулем упругости. Влияние наночастиц на свойства фаз Mo и Mo_3Fe_3O не изучалось из-за малой толщины зерен данных фаз (меньше размера отпечатка от индентора) и низкой концентрации.

В таблице 22 представлены данные о механических свойствах фаз (α-Fe) и $Fe_{(1-x)}Ni_x$ в исходных и наномодифицированных образцах связок Fe-Ni-Mo. Наночастицы WC, h-BN и углеродные нанотрубки практически не оказывают влияния на модуль упругости связки. Однако введение в связку наночастиц h-BN и WC приводит к повышению твердости на 12-20 %, что видно по уменьшению глубины внедрения индентора (рисунок 57).

Таблица 22 – Механические свойства структурных составляющих связок Fe-Ni-Mo

Состав	H, ГПа	E, ГПа
Fe-Ni-Mo	5,4 ± 0,5	203 ± 14
Fe-Ni-Mo-УНТ	5,2 ± 0,5	204 ± 17
Fe-Ni-Mo-h-BN	6,0 ± 1,0	207 ± 13
Fe-Ni-Mo-WC	6,3 ± 0,5	213 ± 11

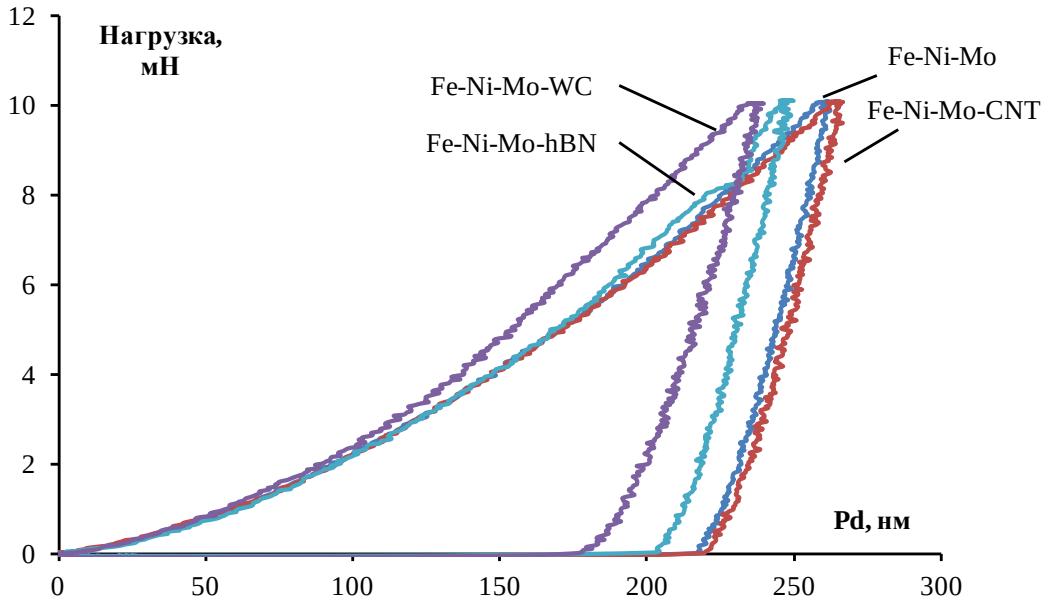


Рисунок 57 – Типичные кривые наноиндентирования для исходной и наномодифицированных связок Fe-Ni-Mo [244]

Одной из основных причин повышения твердости структурных составляющих связок является уменьшение среднего размера зерна (так как наночастицы препятствуют протеканию процессов рекристаллизации) и, следовательно, зернограничное упрочнение. Для подтверждения этого был проведен расчет среднего размера зерен в связках методом случайных секущих по травленым металлографическим шлифам (таблица 23).

Таблица 23 – Средний размер зерен фаз (α-Fe) и $Fe_{(1-x)}Ni_x$ в исходной и наномодифицированных связках Fe-Ni-Mo [244]

Состав	D, мкм
Fe-Ni-Mo	1,63±0,54
Fe-Ni-Mo+УНТ	1,53±0,46
Fe-Ni-Mo+h-BN	1,24±0,35
Fe-Ni-Mo+WC	1,34±0,46

Для того чтобы проверить, являются ли УНТ и наночастицы h-BN взаимозаменяемыми или дополняющими друг друга в материале, были исследованы свойства горячепрессованных образцов, содержащих по 0,1 % каждой из данных добавок и по 0,05 % (0,1 % в сумме). Установлено, что связка Fe-Ni-Mo, модифицированная 0,1 % УНТ и h-BN по прочности превосходит составы Fe-Ni-Mo + 0,1%h-BN и Fe-Ni-Mo + 0,1%УНТ (на 100 и 40 МПа соответственно) (таблица 24). Таким образом, эффект от введения данных добавок суммируется.

Оптимальный по физико-механическим свойствам состав М+0,1%h-BN+0,1%УНТ был дополнительно модифицирован различными концентрациями наночастиц WC. Максимум свойств был получен у состава, содержащего 0,69 % WC. Дальнейшее повышение концентрации WC приводило к снижению прочности и твердости, в первую очередь, вследствие роста остаточной пористости горячепрессованных образцов.

Таблица 24 – Физико-механические свойства наномодифицированных связок на основе Fe-Ni-Mo [244]

Состав	Твердость, HRB	$\sigma_{изг}$, МПа
Fe-Ni-Mo	105±2	1590±50
Fe-Ni-Mo+0,1%h-BN	110±1	1700±25
Fe-Ni-Mo + 0,1%УНТ	109±1	1760±10
Fe-Ni-Mo +0,05%h-BN 0,05%УНТ	109±1	1620±60
Fe-Ni-Mo +0,1%h-BN + 0,1%УНТ	110±1	1800±65
Fe-Ni-Mo +0,1%h-BN +0,1%УНТ+0,69% WC	110±2	1845±10
Fe-Ni-Mo +0,1%h-BN +0,1%УНТ+1,38% WC	108±1	1780±10
Fe-Ni-Mo +0,1%h-BN +0,1%УНТ+2,76% WC	108±1	1360±30

Для сравнения поведения связок Fe-Ni-Mo с различными типами наномодификаторов при деформации был проведен ряд испытаний на растяжение. Образцы исходной связки Fe-Ni-Mo обладали самым низким пределом прочности при растяжении – 718 МПа (таблица 25).

Раздельное введение наночастиц h-BN и УНТ приводит к повышению прочности до 900 МПа. В случае комплексного наномодифицирования установлено дополнительное повышение прочности. Связки Fe-Ni-Mo с комплексным наномодифицированием характеризовались более высокой пластичностью, как видно по характеру кривых испытаний, приведенных на рисунке 58.

Таблица 25 – Прочностные свойства наномодифицированных связок на основе Fe-Ni-Mo, полученные по результатам испытаний на растяжение

Состав	σ, МПа	Е, ГПа	ε, %
Fe-Ni-Mo	718	166	0,3
Fe-Ni-Mo +0,1%h-BN	886	169	1,2
Fe-Ni-Mo + 0,1%УНТ	909	176	1,1
Fe-Ni-Mo +0,05%h-BN 0,05%УНТ	954	170	1,4
Fe-Ni-Mo +0,1%h-BN + 0,1%УНТ	954	186	1,5
Fe-Ni-Mo +0,1%h-BN +0,1%УНТ+0,69% WC	1031	175	1,4

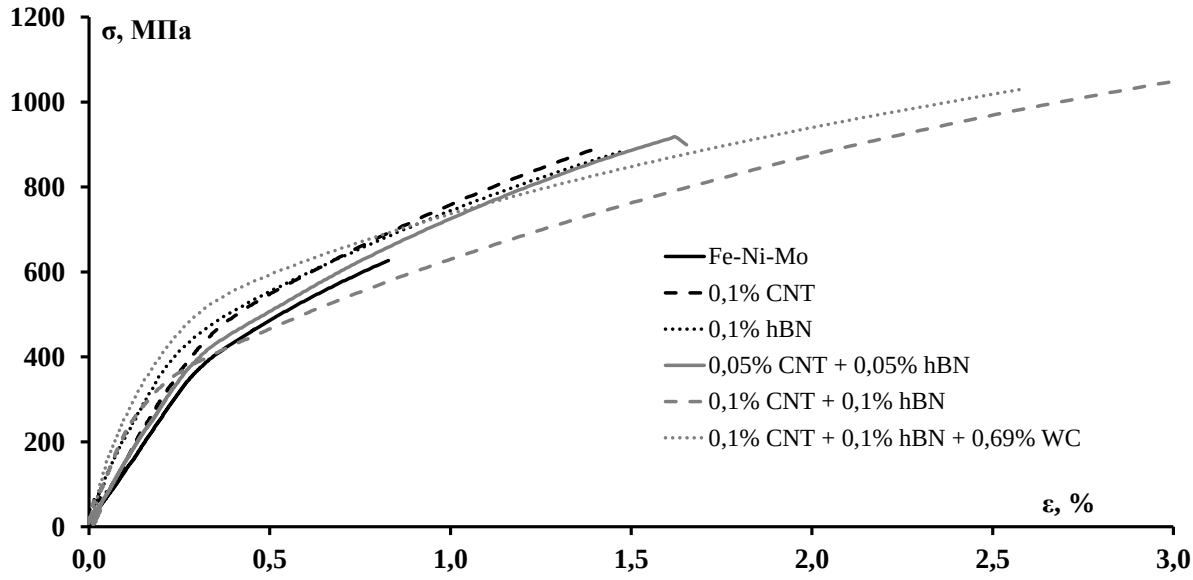
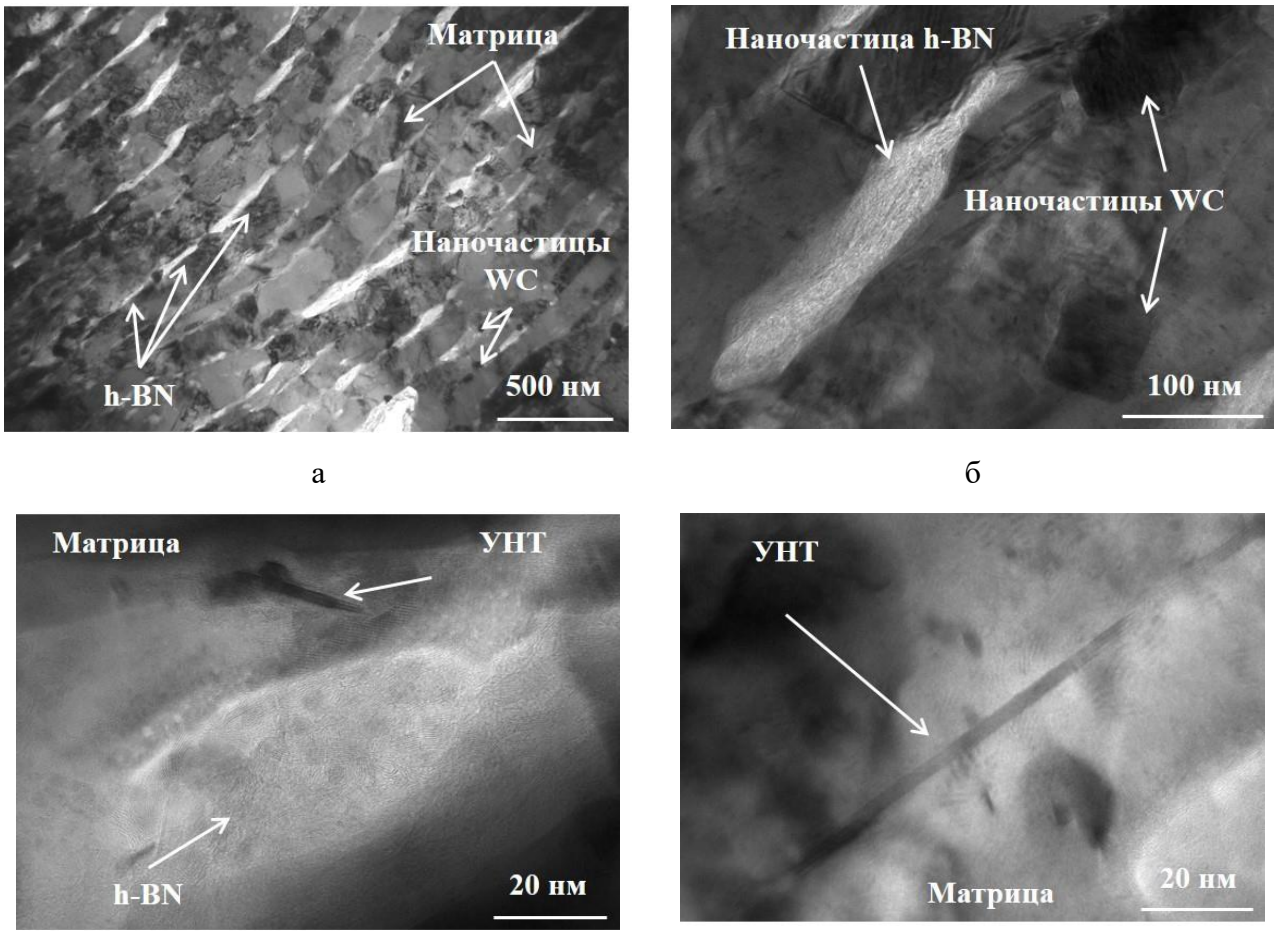


Рисунок 58 – Кривые «напряжение-деформация», полученные при испытаниях на растяжение исходной и наномодифицированных связок Fe-Ni-Mo

Характер распределения наночастиц в связке Fe-Ni-Mo был исследован методом ПЭМВР (рисунок 59). Распределение наночастиц h-BN носит упорядоченный характер (рисунок 59 а). Как правило, они располагаются параллельно друг другу и перпендикулярно направлению приложения нагрузки при горячем прессовании. Длина нанопластин может варьироваться в диапазоне 50–300 нм, а их ширина – 20–50 нм (рисунок 59 б). Углеродные нанотрубки ориентированы хаотично и, как правило, располагаются внутри зерен металлической матрицы

(рисунок 59 в). Их средняя длина составляет 80 нм. Частицы WC обнаруживаются внутри зерен матрицы на основе фаз α-Fe и $Fe_{(1-x)}Ni_{(x)}$ или на границах раздела «матрица-h-BN» [244]. Наночастицы WC имеют граненую форму, а среднее расстояние между наночастицами WC составляет 400 нм. Эти наблюдения учтены при построении компьютерной модели.



а – общий вид; б – ПЭМВР снимок наночастицы h-BN;
в – ПЭМВР снимок УНТ; г – ПЭМВР снимок наночастиц WC.

Рисунок 59 – Снимки микроструктуры связки, модифицированной 0,1%h-BN +0,1%УНТ+0,69% WC [244]

Для исследования износостойкости связок на основе сплава Fe-Ni-Mo и изучения влияния наночастиц h-BN, УНТ и WC на данную характеристику были проведены трибологические испытания методом измерительного скольжения. По результатам трибологических испытаний установлено, что исходная связка Fe-Ni-Mo характеризуется самой низкой износостойкостью [244]. Введение модифицирующих наночастиц позволяет уменьшить износ в процессе испытаний. Максимальной износостойкостью характеризовался сплав с комплексным

модифицированием наночастицами h-BN, WC и УНТ (рисунок 60). 3D изображения профилей дорожек износа наиболее характерных образцов приведены на рисунке 61.

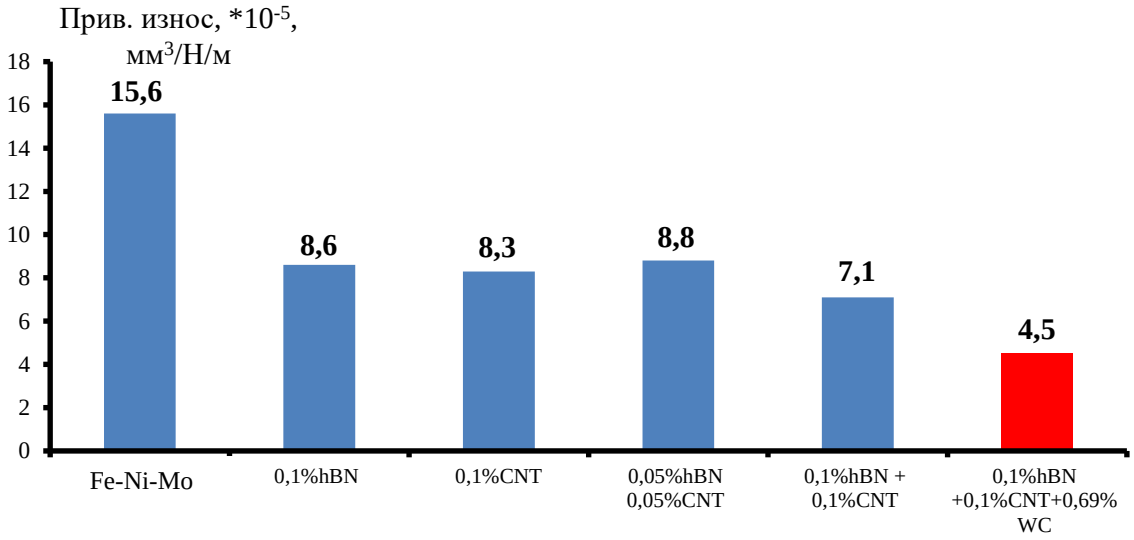


Рисунок 60 – Приведенный износ связок на основе сплава Fe-Ni-Mo после трибологических испытаний методом измерительного скольжения

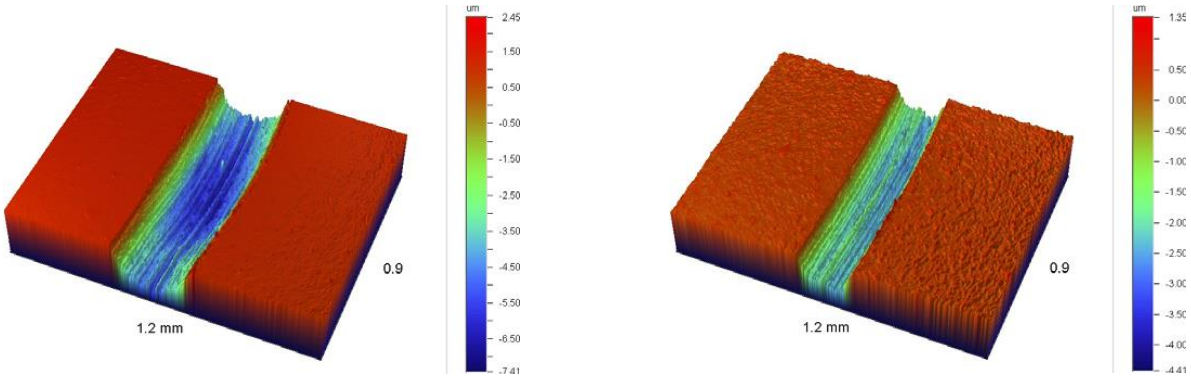


Рисунок 61 – 3D изображения профилей дорожек износа после трибологических испытаний связок Fe-Ni-Mo (а) и Fe-Ni-Mo+0,1%h-BN +0,1%УНТ+0,69% WC (б)

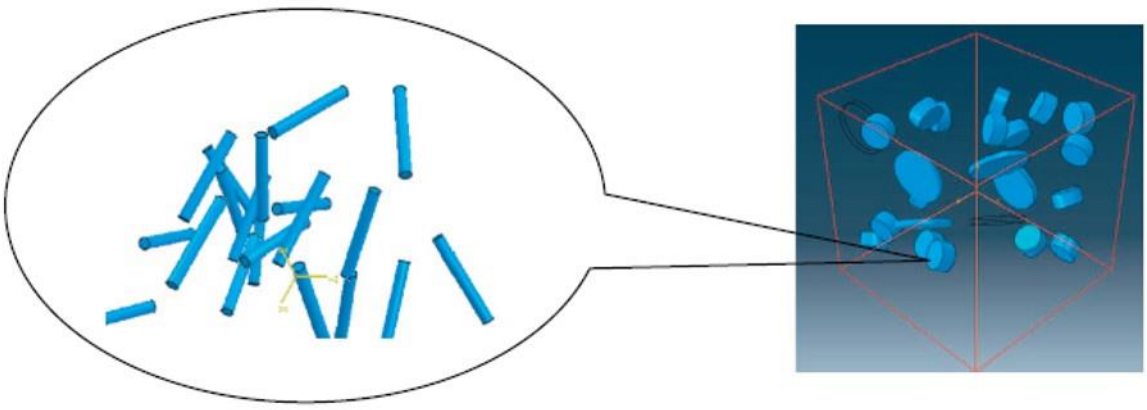
Для моделирования деформационного поведения композиционных материалов, упрочненных наночастицами, была разработана программа для автоматической генерации 3D-моделей элементарных ячеек. Программа, написанная на языке программирования Python в Compaq Visual Fortran, запускалась в программе Abaqus для генерации модели конечных элементов с предопределенными параметрами.

Геометрия элементарных ячеек была задана с учетом реальных размеров зерен композитов и размеров наномодификаторов. УНТ имели длину 80 нм, диаметр 4 нм. Частицы h-BN были взяты в виде дисков диаметром 150 нм и толщиной 30 нм. Частицы WC были взяты

также в виде сфер диаметром 80 нм. Элементарная ячейка с линейным размером 1000 нм содержит 754 УНТ, 3 частицы h-BN и 17 частиц карбида вольфрама [244].

Для моделирования такого композиционного материала, модель должна быть разделена на два уровня [247]: (а) модель нижнего уровня: металлическая матрица, армированная ~ 10^3 УНТ, и (б) модель высокого уровня: элементарная ячейка с несколькими десятками наночастиц h-BN и WC. Была разработана двухмасштабная элементарная ячейка. Схема такой двухуровневой модели показана на рисунке 62.

С помощью разработанной программы были сгенерированы частицы различной формы. Координаты начальной точки каждой частицы были заданы тремя случайными числами внутри ячейки, определенными с помощью генератора случайных чисел. Реализован подход произвольно-последовательной адсорбции (RSA) для волокнистых частиц. Этот подход заключается в последовательном добавлении случайно ориентированных частиц к элементарной ячейке, с учетом того, что частицы не перекрываются [247]. Расстояния между вновь сгенерированными точками проверялись, и, в случае если положения точек накладывались, находились слишком слишком близко или выходили за пределы границ ячейки, точка генерировалась заново (алгоритм RSA). Сетка сложной элементарной ячейки выполняется с использованием подхода встраивания элемента сетки (EEM), где структуры с малыми размерами встраиваются в регулярные сетки элементарной ячейки. На рисунке 63 показаны примеры элементарных ячеек.

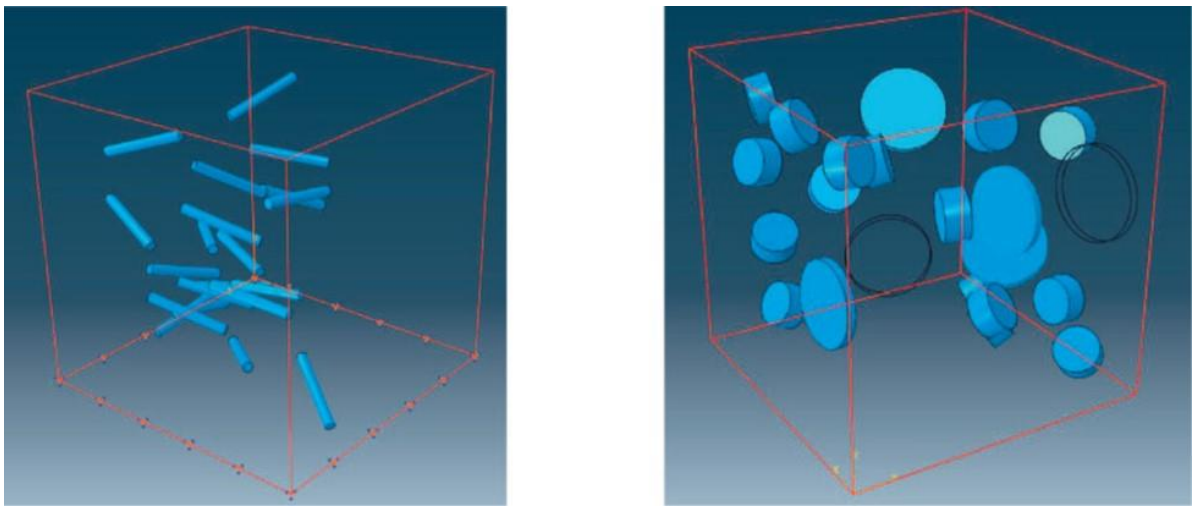


а б

а – расположение УНТ на нижнем уровне модели;

б – матрица, упрочненная наночастицами WC и h-BN.

Рисунок 62 – Двухуровневая модель композиционного материала Fe-Ni-Mo+УНТ+h-BN+WC [244]



а б

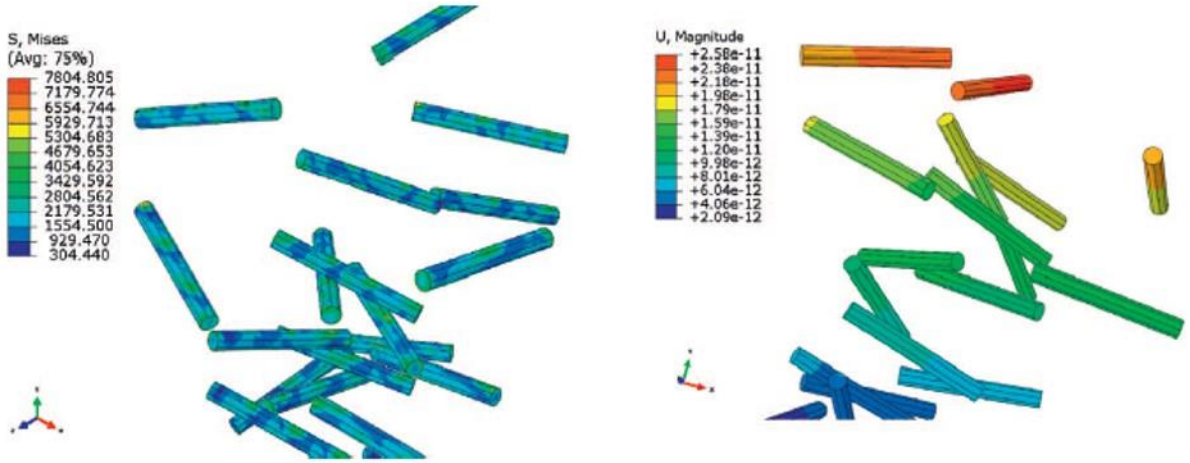
а – модель нижнего уровня, включающая УНТ;

б – модель верхнего уровня, включающая наночастицы h-BN и WC.

Рисунок 63 – Пример элементарной ячейки композита со связкой Fe-Ni-Mo и упрочняющими наночастицами: УНТ, WC и h-BN [244]

На основе разработанных компьютерных моделей, мы провели численное тестирование металлических нанокомпозитов для следующих случаев: (а) связка, модифицированная 0,1% УНТ; (б) связка, модифицированная 0,1% УНТ + 0,1% h-BN; (в) связка, модифицированная 0,1% УНТ + 0,1% h-BN + 0,69% WC. Модуль Юнга частиц h-BN принят равным 675 ГПа [241], УНТ — 1 ТПа [246], WC – 600 ГПа. Модуль Юнга связки принят равным 200 ГПа.

Для анализа влияния наномодифицирвоания на механические свойства и деформационное поведение связки был создан и протестирован ряд трехмерных элементарных ячеек. Размер элементарной ячейки составил 300x300x300 нм (для модели нижнего уровня) и 1100x1100x1100 нм (для модели верхнего уровня). Каждая элементарная ячейка подвергалась растягивающей нагрузке с относительной дефомрацией 2%. На рисунке 64 показано распределение напряжений и деформации в областях, прилегающих к углеродным нанотрубкам. При приложении растягивающих нагрузок отсутствует тенденция к локализации внутренних напряжений вблизи УНТ. В композитах, армированных УНТ, основную нагрузку при деформации принимает матрица. Это подтверждается схожим поведением исходной связки Fe-Ni-Mo и композита Fe-Ni-Mo+0,1%УНТ (рисунок 58). Таким образом, роль углеродных нанотрубок заключается не в прямом повышении механических свойств фаз, содержащихся в матрице, а в изменении размера зерен и, как следствие, зернограничном упрочнении.



а б

а – распределение напряжений по Мизесу;

б – распределение деформации

Рисунок 64 – Распределение напряжений и деформации в УНТ в составе композиционного материала Fe-Ni-Mo+УНТ+h-BN+WC

Далее смоделированы испытания на растяжение для модели верхнего уровня, в первом случае только с частицами h-BN (4 частицы) и во втором случае с комбинацией наночастиц h-BN и WC. На рисунке 65 показана концентрация напряжений в сечении элементарной ячейки матрицы с частицами h-BN. Установлено, что жесткость материала увеличивается на 4…5% при введении наночастиц h-BN и на 6…7%, если матрица содержит как h-BN, так и WC.

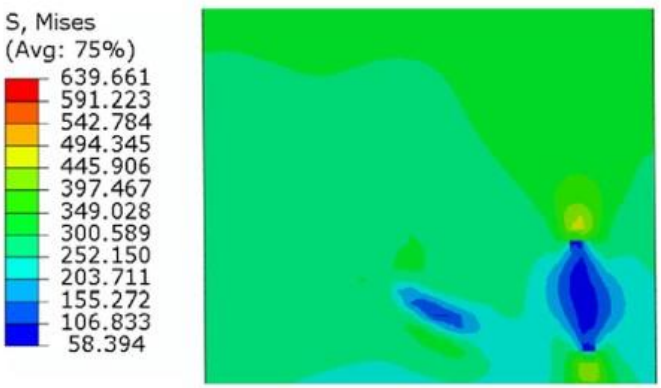


Рисунок 65 – Распределение напряжений в композиционного материала Fe-Ni-Mo+УНТ+h-BN+WC вблизи наночастиц h-BN

Адаптируя полученные при моделировании данные к модели, связывающей механические свойства с износостойкостью [246], можно сделать вывод, что комплексное наномодифицирование должно позволять снизить износ связки на 7…8%. Однако экспериментальные данные (рисунок 61), демонстрируют гораздо большее снижение износа.

Для правильной интерпретации влияния комплексное наномодифицирования на износ связок следует разделить их эффекты от введения каждой из добавок. Эффект от введения УНТ в основном связан с формированием более дисперсной микроструктуры матрицы, наночастицы WC способствуют упрочнению по механизму Орована, а также повышают твердость в соответствии с правилом аддитивности. Помимо влияния на структуру и свойства композита наночастицы h-BN играют роль твердой смазки [238]. Добавление небольшого количества h-BN может привести к снижению износостойкости до 50%...800% в зависимости от условий испытаний [248].

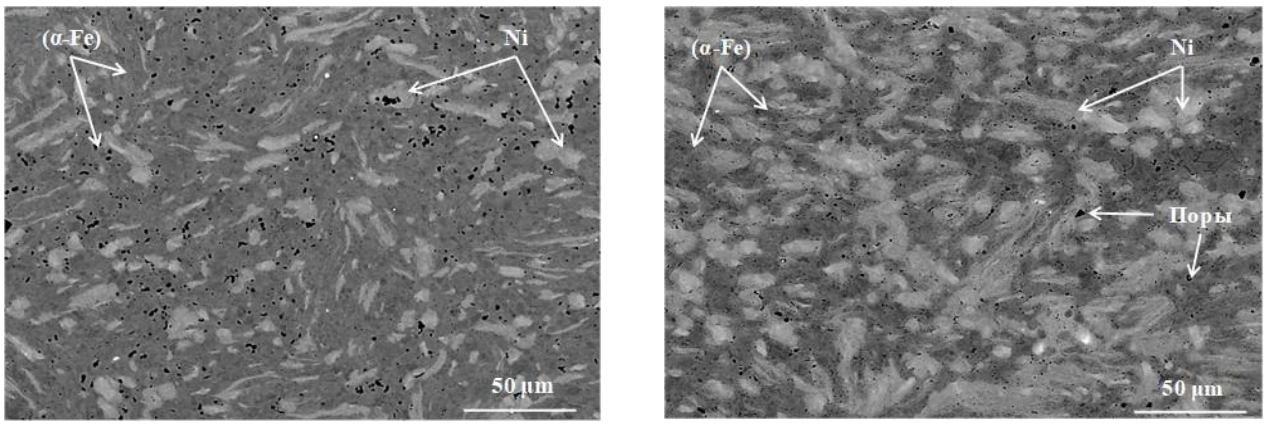
5.2. Получение связок в системе Fe-Co-Ni

5.2.1. Оптимизация состава по Ni и режимов обработки порошковых смесей

В системе Fe-Co-Ni в качестве основы была выбрана композиция Fe-Co с массовым соотношением компонентов 5:1. В порошковые смеси данного состава добавляли никель в диапазоне концентраций 5 – 40 % (масс.). Из полученных порошковых смесей методом горячего прессования были изготовлены компактные образцы и определены их физико-механические свойства (таблица 26). Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации никеля имеет экстремальный характер. Оптимальным сочетанием прочности и твердости характеризуются образцы, содержащие 20 % никеля ($\sigma_{изг}$ 1562 МПа, твердость 98 HRB). Причиной повышения механических свойств в данном случае является частичное растворение никеля в матрице на основе твердого раствора кобальта в железе. Периферийные области никелевых зерен, сохранившихся в структуре образца после горячего прессования (рисунок 66), также содержат в себе растворенные железо и кобальт. Снижение прочности при введении никеля в количестве, превышающем 30 мас. %, может быть связано с неравномерным распределением никеля и повышением пористости (из-за разности скоростей диффузии компонентов и уменьшения доли самого легкоплавкого элемента данной системы – кобальта).

Таблица 26 – Физико-механические свойства связок Fe-Co-Ni

Состав	$\sigma_{изг}$, МПа	Твердость, HRB	Пористость, %
Fe-Co – 5 % Ni	1200±80	87±1	3,3
Fe-Co – 10 % Ni	1350±10	89±1	3,4
Fe-Co – 15 % Ni	1460±60	96±1	4,0
Fe-Co – 20 % Ni	1560±60	98±1	4,2
Fe-Co – 30 % Ni	1410±80	98±1	4,8
Fe-Co – 40 % Ni	1240±70	97±2	5,5



а б

Рисунок 66 – Структура ГП-образцов Fe-Co – 20 % Ni (а) и Fe-Co – 40 % Ni (б)

Для того, чтобы использовать алмазный инструмент из низкокобальтовых связок для резки и шлифовки высокоабразивных материалов (бетона, песчаника, огнеупоров) требуется заметно увеличить прочность и износостойкость этих связок. Одним из способов упрочнения является создание наномодифицированной или нанокристаллической структуры (без изменения химического состава). Такой подход может быть реализован в условиях интенсивной пластической деформации порошковой смеси и последующего горячего прессования (ГП) при относительно низких температурах с малой продолжительностью изотермической выдержки [217].

Формирование нанокристаллической микроструктуры в связках Fe-Co-Ni осуществляли путем высокоэнергетической обработки порошковых смесей в ПЦМ. В процессе такой обработки происходит МЛ компонентов сплава с образованием твердых растворов.

Для приготовления порошковых смесей были использованы устройства 2 видов. Механическое перемешивание частиц разных компонентов осуществляли в смесителе «Turbula» с продолжительностью 60 минут. Для получения МЛ-смесей проводилась обработка в ПЦМ «Активатор-2s». Продолжительность МЛ варьировали в диапазоне 5 – 20 минут. Другие параметры были постоянными: частота вращения водила – 900 об/мин, центробежный фактор – 120 g. Для предотвращения окисления шихты в процессе обработки барабаны заполняли аргоном.

Из порошковых смесей методом горячего прессования (ГП) были получены компактные образцы размером 10х10 см. Температура ГП составляла 950 ºС, давление при максимальной температуре – 350 кг/см^2, выдержка – 3 минуты. Из полученных заготовок вырезались образцы для измерения предела прочности при изгибе, твердости, исследований износостойкости, а также структуры и фазового состава [217].

После обработки порошковых смесей Fe-Co-Ni в смесителях двух видов были проанализированы рентгенограммы. Как видно из рисунка 67, на рентгенограмме смеси, полученной в Turbula, присутствуют дифракционные пики фаз α-Fe, Co и Ni. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для них превышают 500 нм. На рентгенограмме смеси, полученной при МЛ с минимальной продолжительностью (5 минут), наблюдается уширение пиков, что говорит о формировании более дисперсной структуры. Небольшой сдвиг пиков α-Fe в сторону больших значений 2Θ, а также существенное снижение интенсивности пиков Co, свидетельствует о его растворении в железе [217]. Несмотря на растворение легирующих элементов, период решетки фазы α-Fe изменился незначительно (таблица 27). Это связано с тем, что доля растворенных компонентов на начальном этапе МЛ невелика, а также объясняется незначительной разницей атомных радиусов железа, кобальта и никеля – 126, 125 и 124 пм, соответственно. С увеличением продолжительности процесса МЛ (10-15 минут) наблюдалось полное растворение Co в α-Fe и более активное взаимодействие α-Fe и Ni. На рентгенограммах данных порошковых смесей пики Ni сдвинуты в сторону меньших значений 2Θ, что свидетельствует об увеличении периода решетки данной фазы и растворении в ней железа. После 20 минут МЛ в составе порошковой смеси остается только твердый раствор никеля и кобальта в железе (α-Fe).

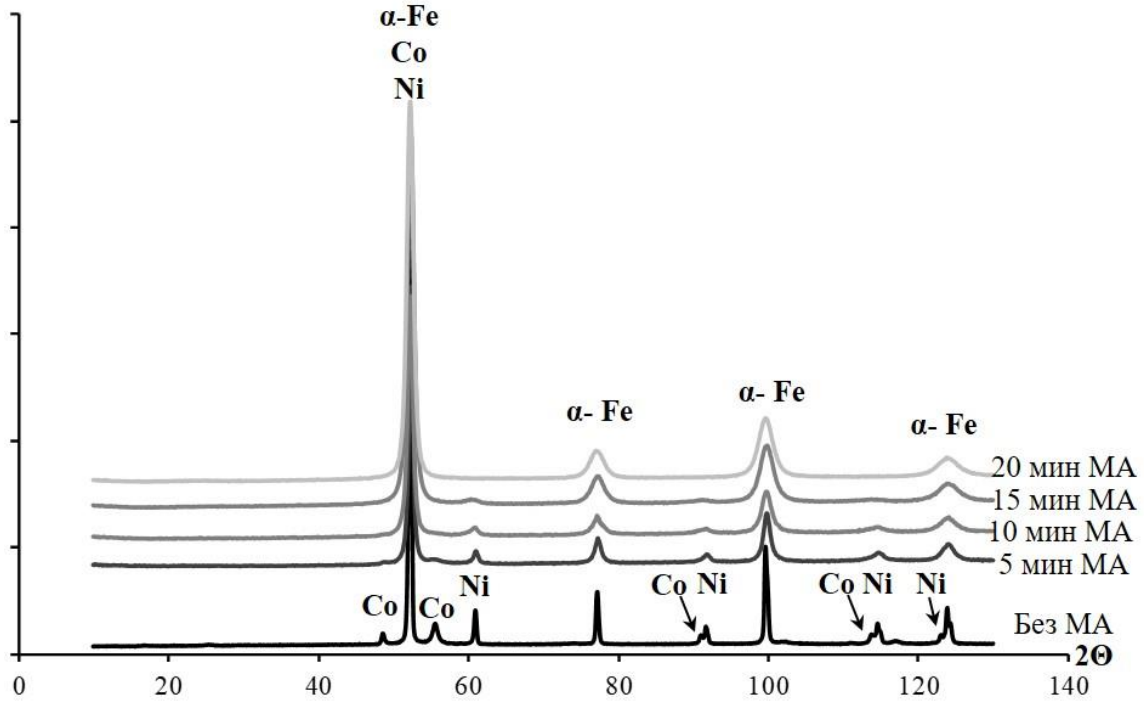


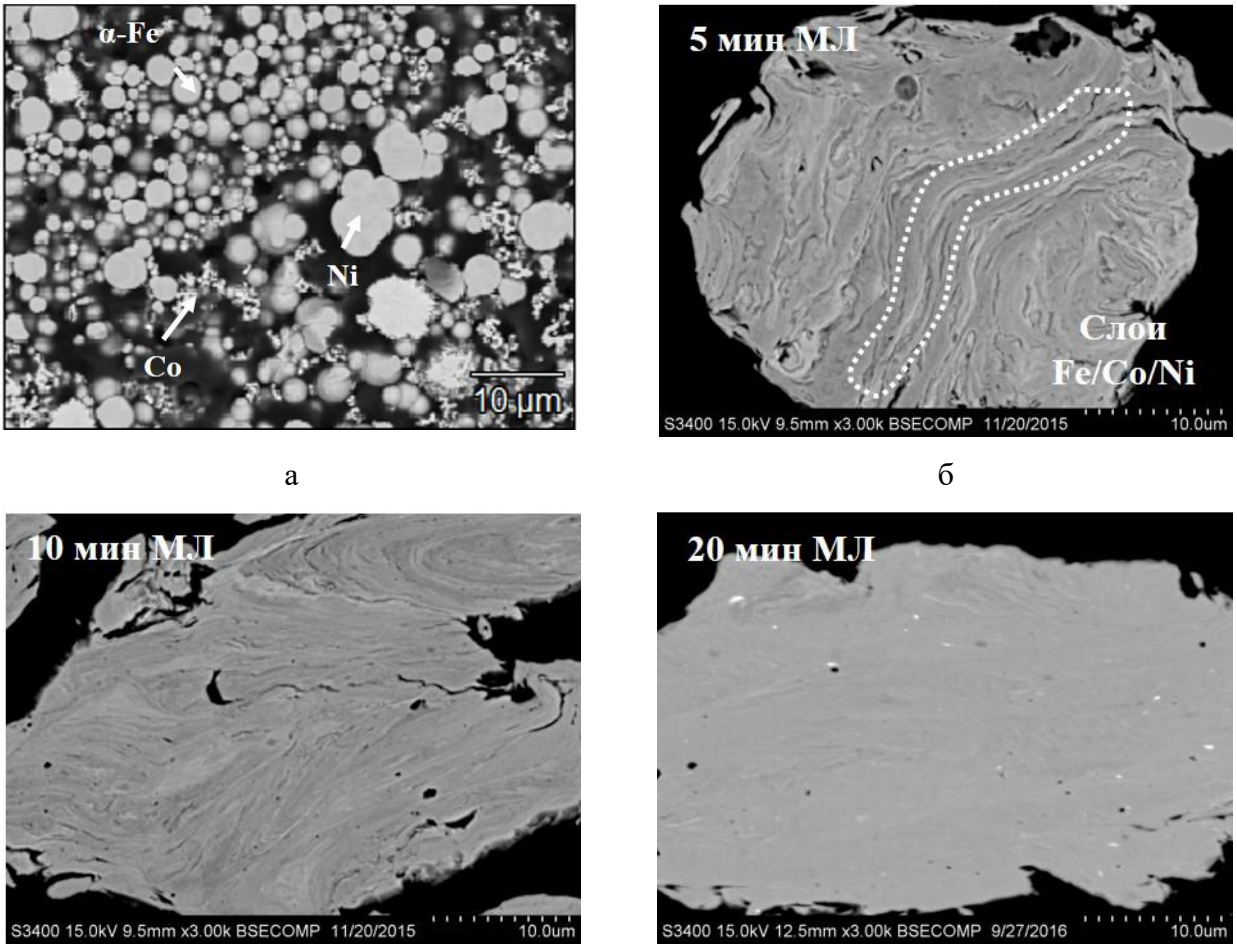
Рисунок 67 – Рентгенограммы порошковых смесей Fe-Co-Ni, приготовленных в смесителе Turbula и механически легированных в ПЦМ «Активатор-2s» [217]

Таблица 27 – Фазовый состав порошковых смесей Fe-Co-Ni после обработки в различных режимах в смесителях двух видов [217]

Способ смешивания	Фазовый состав								
	α-Fe cI2/1			Co hP2/1			Ni cF4/1		
	Вес. %	Размер ОКР, нм	A, нм	Вес. %	Размер ОКР, нм	A, нм	Вес. %	Размер ОКР, нм	A, нм
Turbula	76	>500	0,2866	8	-	A= 0,2507 C= 0,4078	16	>500	0,3525
МЛ 5 минут	84	51	0,2865	3	-	-	13	75	0,3525
МЛ 10 минут	90	35	0,2865	-	-	-	10	30	0,3532
МЛ 15 минут	98	22	0,2865	-	-	-	2	-	0,3551
МЛ 20 минут	100	19	0,2866	-	-	-	-	-	-

Исходные порошки железа и никеля характеризовались формой, близкой к сферической и размером 5-10 мкм. Частицы кобальта размером 1 мкм имели дендритную форму. Смесь, полученная в Turbula, представляла собой совокупность этих частиц, равномерно распределенных по объему (рисунок 68 а).

В процессе МЛ смеси Fe-Co-Ni происходило формирование гранул со слоистой структурой, что характерно для систем «пластичное-пластичное» [217]. В результате соударений с размольными телами и стенками барабанов порошки деформировались и в результате протекания процессов холодной сварки образовывались крупные композиционные гранулы (рисунок 68 б). Толщина чередующихся слоев варьируется от 1 до 10 мкм. С ростом времени МЛ до 10 минут толщина слоев уменьшается (рисунок 68 в), а после 15 минут образуется гомогенная структура (рисунок 68 г). Дальнейшее увеличение времени МЛ не повлияло на характер структуры.



а – смеситель Turbula; б – МЛ с продолжительностью 5 минут;
в – МЛ с продолжительностью 10 минут; г – МЛ с продолжительностью 15 минут

Рисунок 68 – Структура порошковых смесей Fe-Co-Ni после смешивания в смесителях двух видов [217]

Из порошковых смесей Fe-Co-Ni, полученных в смесителях обоих видов, методом ГП были получены компактные образцы и исследованы их физико-механические свойства. Из таблицы 28 видно, что благодаря МЛ достигается увеличение твердости на 10 % и предела прочности на изгиб на 35 %. Зависимости механических свойств от продолжительности МЛ имеют возрастающий характер вплоть до 15 минут обработки. Сохранение механических свойств на одном уровне при времени МЛ 15 и 20 минут объясняется достижением конечной дисперсной микроструктуры и фазового состава (твердый раствор α-Fe) смесей.

Таблица 28 – Физико-механические свойства ГП-образцов связки Fe-Co-Ni

Способ смешивания	Пористость, %	Твердость, HRB	$\sigma_{изг}$, МПа
Turbula	4,2	96±1	1459±57
МЛ 5 минут	3,0	105±1	1731±20
МЛ 10 минут	3,2	105±1	1855±9
МЛ 15 минут	**3,3**	**107±1**	**1980±69**
МЛ 20 минут	3,6	108±1	1944±57

В структуре ГП-образцов из смеси, приготовленной в Turbula, отмечаются две структурные составляющие: зерна никелевой фазы, окруженные матрицей на основе раствора железа и кобальта (рисунок 69 а). Зерна никеля имеют форму, близкую к равноосной, а их размер соответствует размеру исходного никелевого порошка (10 мкм). Исследование фазового состава методом РФА показало наличие твердых растворов на основе α-Fe и Ni (таблица 29). Отклонение периода решетки никеля от табличного значения (а = 0,3524 нм) свидетельствует о том, что на границе раздела с α-Fe происходит растворение железа и кобальта. Однако при этом центральная часть никелевых зерен не участвует во взаимодействии. Пики, характерные для кобальта, на рентгенограмме отсутствовали, что подтверждает его растворение в решетке α-Fe.

Образцы, изготовленные из смеси после 5 минут МЛ, наследуют слоистую структуру порошков. Зерна Ni имеют вытянутую форму и среднюю толщину 3-5 мкм (рисунок 69 б). В результате интенсивной пластической деформации в процессе МЛ увеличилась контактная поверхность между компонентами. Это, в свою очередь привело к интенсификации диффузионных процессов на границе раздела, и растворению Ni в фазе α-Fe (таблица 29).

В структуре ГП-образцов из смесей после 10 минут МЛ также наблюдается слоистое распределение никельсодержащей фазы (рисунок 69 в). Данная фаза имеет ГЦК решетку с периодом а=0,3596 нм (таблица 29), что существенно выше, чем у чистого Ni и твердого раствора на основе Ni, присутствовавшего в смеси до ГП (таблица 27). Разница в значениях периодов решетки объясняется иным механизмом образования фазы. Вероятно, данная фаза является вторичной и выделяется из пересыщенного твердого раствора α-Fe в процессе ГП [217]. По параметрам решетки данная фаза близка к фазе Fe_3Ni [249].

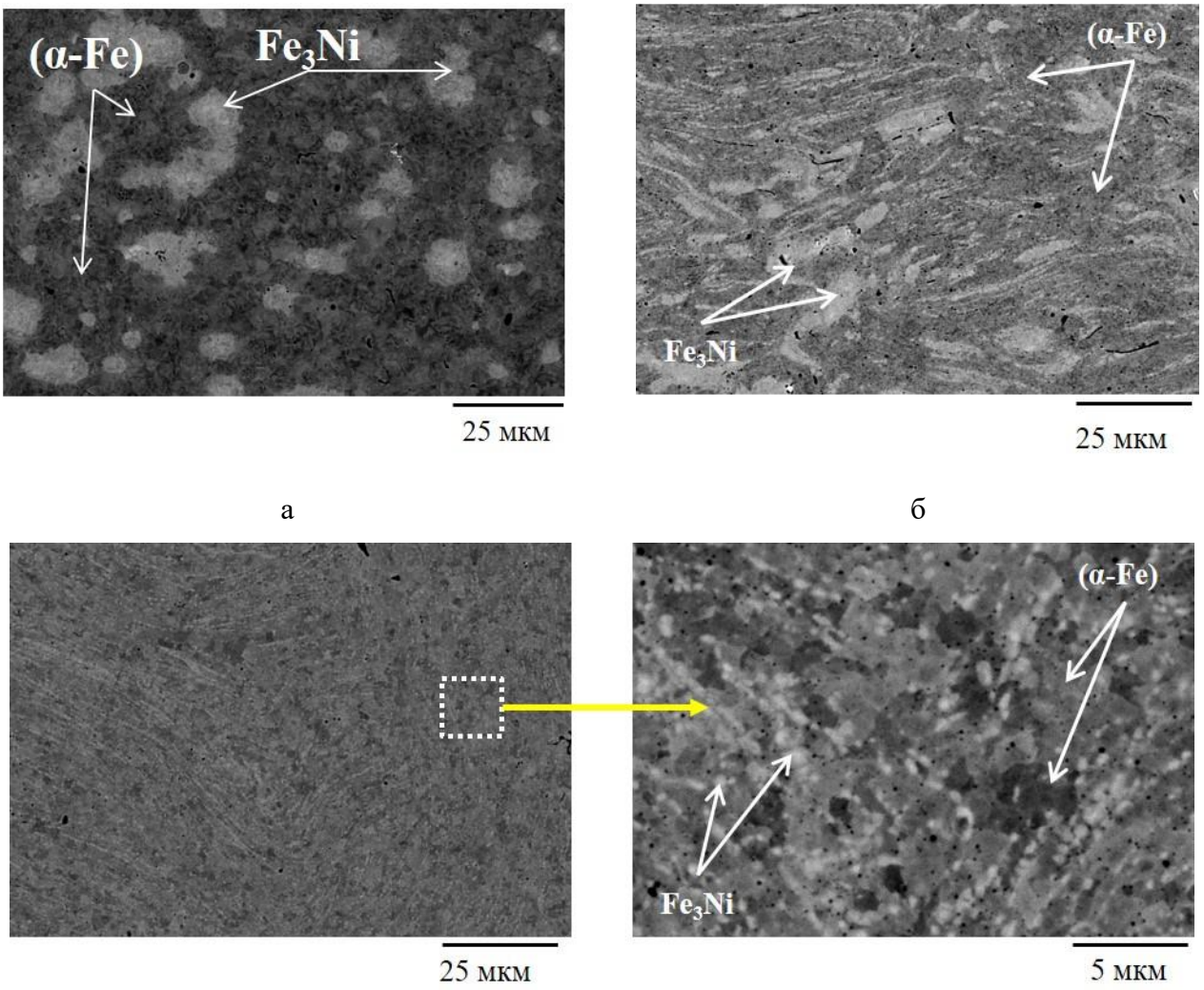


Рисунок 69 – Структура ГП-образцов связки Fe-Co-Ni из порошковых смесей, приготовленных в Turbula (а) и в ПЦМ «Активатор-2s» (б,в) [217]

Таблица 29 – Фазовый состав ГП-образцов связок Fe-Co-Ni [217]

Способ смешивания	Фазовый состав					
	α-Fe cI2/1		Ni cF4/1		Fe_3Ni cF4/1	
	Вес. %	а, нм	Вес. %	а, нм	Вес. %	а, нм
Turbula	87	A= 0,2867	13	A= 0,3554	-	-
МЛ 5 минут	90	A= 0,2869	10	A= 0,3581	-	-
МЛ 10 минут	92	A= 0,2866	-	-	8	A= 0,3596
МЛ 15 минут	94	A= 0,2866	-	-	6	A= 0,3594
МЛ 20 минут	94	A= 0,2866	-	-	6	A= 0,3594

Структура образцов из порошковых смесей, обработанных в течение 15 минут, состоит из равномерно распределенных зерен матрицы α-Fe и вторичной фазы Fe_3Ni со средним размером около 300 нм (рисунок 70) [217]. Получение такой структуры в компактном материале возможно, в первую очередь, благодаря нанокристаллическому строению порошков, из которых он изготовлен. Кристаллическая решетка зерен вторичной фазы Fe_3Ni некогерентна по отношению к матрице α-Fe (рисунок 71).

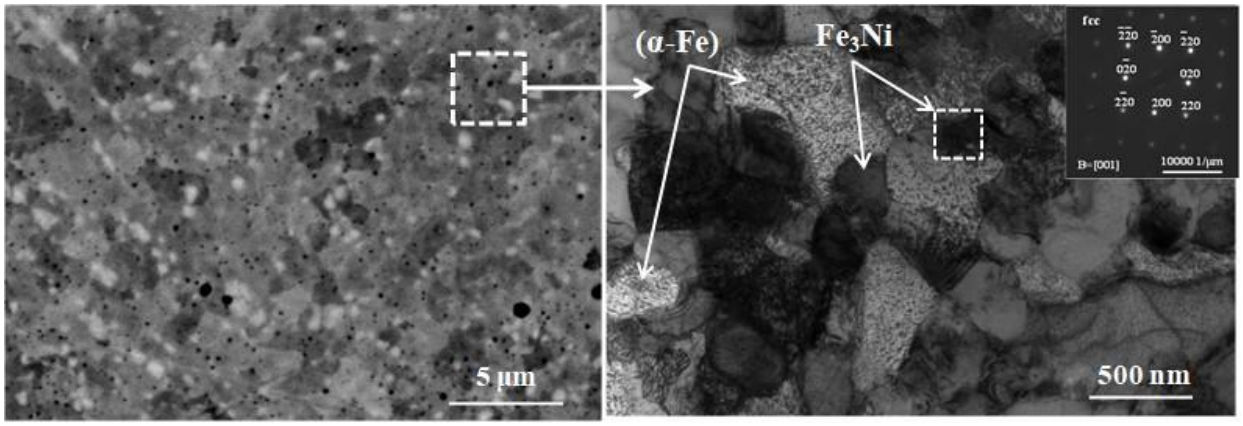


Рисунок 70 – Нанокристаллическая структура ГП-образца из порошковой смеси Fe-Co-Ni после 15 минут МЛ

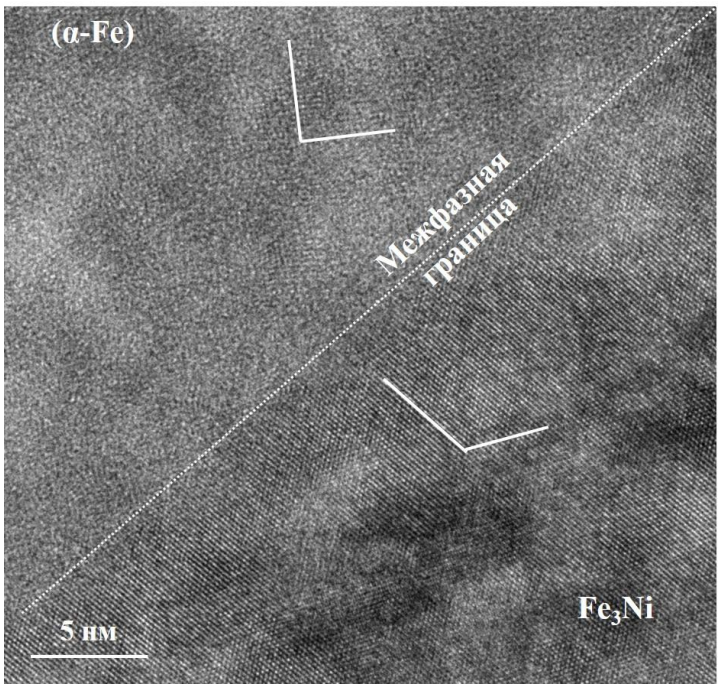


Рисунок 71 – Изображение границы раздела, полученное методом ПЭМВР, демонстрирующее некогеретность кристаллических решеток матрицы (α-Fe) и зерен Fe_3Ni

Высокоэнергетическая обработка порошковой смеси Fe-Co-Ni в ПЦМ привела к полному растворению никеля и кобальта в решетке α-Fe. Поэтому одним из основных механизмов упрочнения в МЛ-связках Fe-Co-Ni является твердорастворное упрочнение. Для того, чтобы определить вклад данного механизма упрочнения, была исследована структура и химический состав отдельных структурных составляющих (фаз (α-Fe) и Fe_3Ni), а также измерены их механические свойства методом наноиндентирования [217].

ГП-образцы из смесей, приготовленных в смесителе Turbula, характеризуются неравномерным распределением элементов вследствие малой продолжительности процесса ГП и ограниченной взаимной растворимости компонентов в системах Fe-Ni и Fe-Co. В результате в структуре наблюдаются отдельные зерна Fe, Ni, а твердый раствор образуется только на границах раздела между ними (рисунок 72). Локальные исследования элементного состава методом ЭДС показали, что центральные зоны этих зерен практически не содержат легирующих компонентов (таблица 30).

Элементный состав фаз в ГП-образцах Fe-Co-Ni из МЛ-смеси был определен с помощью комбинации методов ПЭМ и ЭДС. Высокая точность измерений в данном эксперименте была обеспечена благодаря малой толщине исследуемого образца (ламель толщиной менее 100 нм) и диаметра электронного пучка не более 50 нм.

Как показано на рисунке 73, в данном образце присутствуют 2 структурные составляющие, соответствующие фазам (α-Fe) и Fe_3Ni. Обе фазы имеют сложнолегированный характер. Установлено, что зерна на основе α-Fe имеют следующий средний состав (масс. %): 78 % Fe, 13 % Co, 9 % Ni [217]. Зерна вторичной фазы отличаются более высокой концентрацией Ni и в них также присутствует растворенный Co (таблица 30). Анализ нескольких зерен Fe_3Ni показал идентичность их элементного состава.

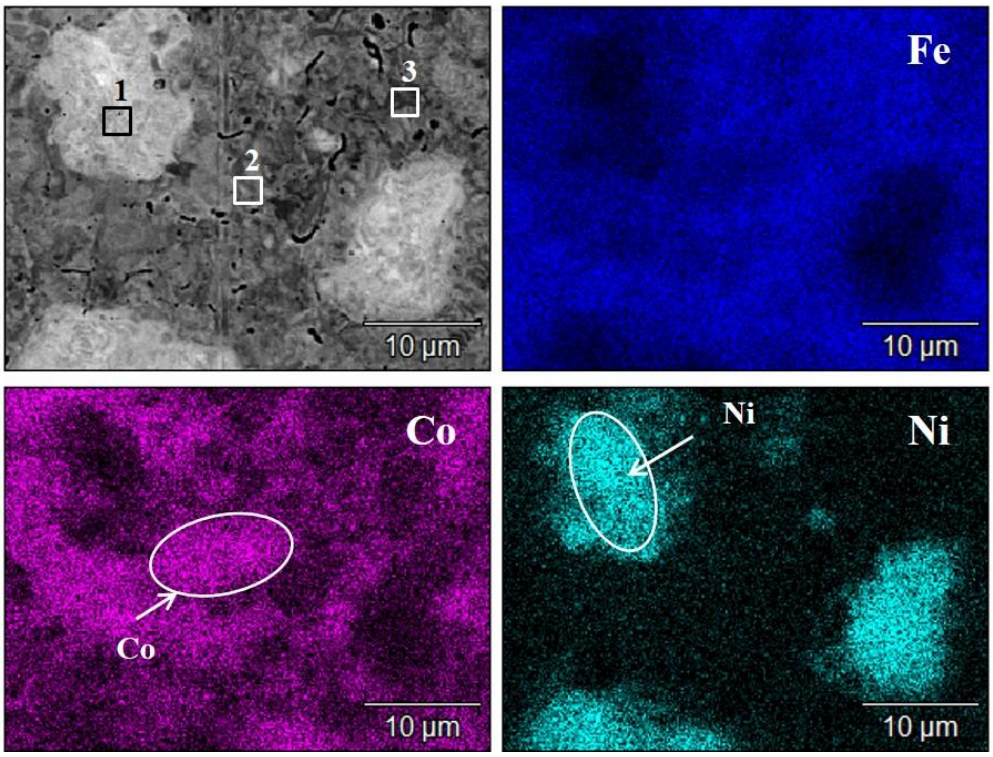


Рисунок 72 – Карты распределения элементов в ГП-образцах связки Fe-Co-Ni из порошковой смеси, приготовленной в Turbula

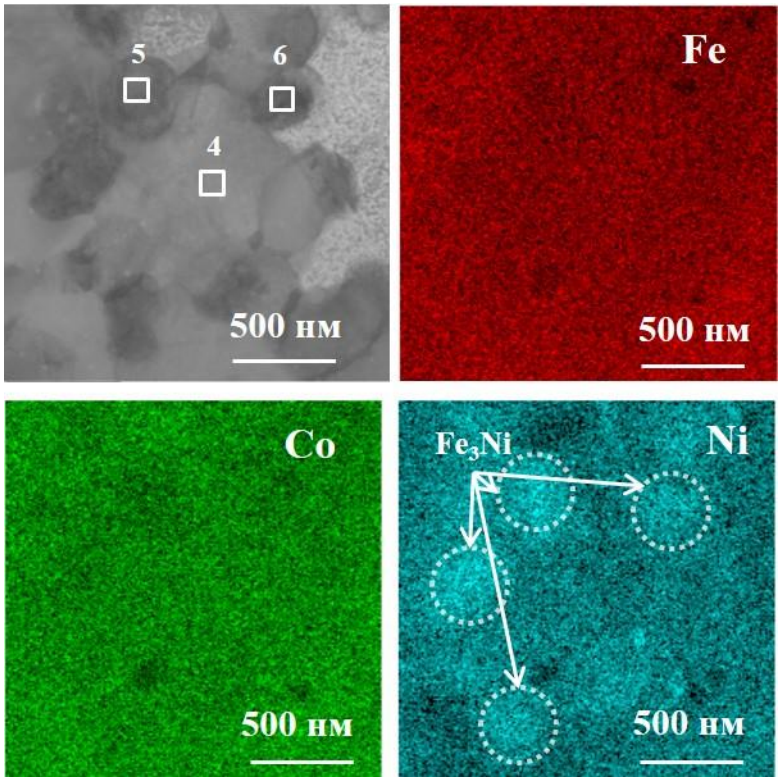


Рисунок 73 – Карты распределения элементов в ГП- образцах связки Fe-Co-Ni из МЛ порошковой смеси (15 минут)

Таблица 30 – Элементный состав различных областей в ГП-образцах из смеси Fe-Co-Ni, приготовленной в смесителе Turbula, и смеси после 15 мин МЛ

Turbula	Fe, вес. %	Co, вес. %	Ni, вес. %
Точка 1 (рисунок 72)	16	5	79
Точка 2 (рисунок 72)	55	45	-
Точка 3 (рисунок 72)	88	12	-
МЛ (15 минут)			
Точка 4 (Рисунок 73)	78	13	9
Точка 5 (Рисунок 73)	75	10	15
Точка 6 (Рисунок 73)	75	10	15

Для количественной оценки вклада твердорастворного упрочнения в повышение механических свойств сплава было проведено наноиндентирование. Нагрузку выбирали таким образом, чтобы отпечаток индентора по площади не превышал размеры одного зерна. Растворение в фазе α-Fe большого количества легирующих компонентов привело к увеличению ее твердости на 20 % (4,8 ГПа и 4,0 ГПа соответственно, таблица 31). Это видно из уменьшения глубины проникновения индентора во время испытаний (рисунок 74).

Таблица 31 – Механические свойства отдельных структурных составляющих в ГП-образцах из смеси Fe-Co-Ni, приготовленной в Turbula, и смеси после 15 мин МЛ

Способ смешивания	(α-Fe)			Ni / Fe_3Ni		
Turbula	H, ГПа	E, ГПа	R, %	H, ГПа	E, ГПа	R, %
	4,0 ± 0,2	241 ± 14	11,83	5,0 ± 0,3	260 ± 6	15,06
15 минут МЛ	4,8 ± 0,3	225 ± 15	15,20	5,8 ± 0,4	231 ± 8	18,21

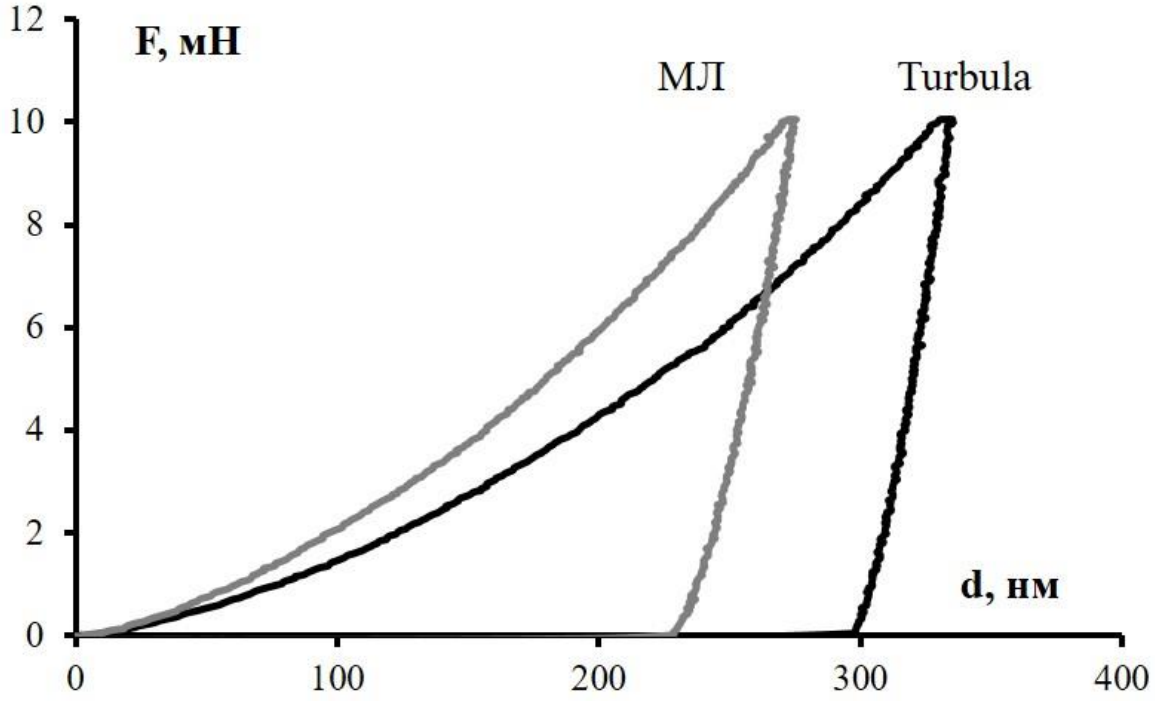
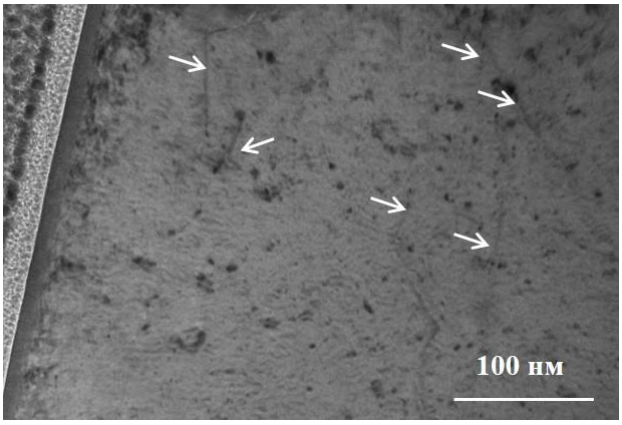
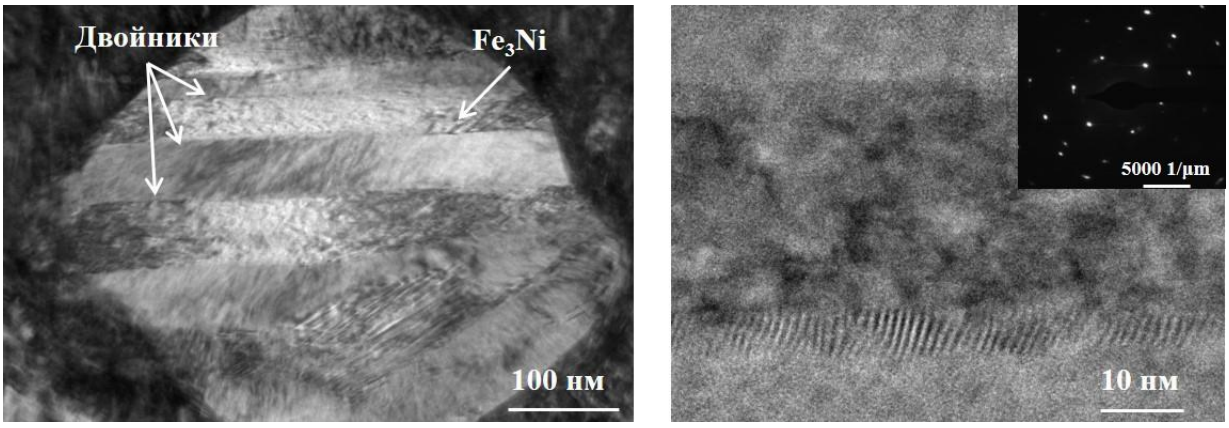


Рисунок 74 – Кривые индентирования зерен фазы α-Fe в ГП-образцах из смеси Fe-Co-Ni, приготовленной в Turbula, и смеси после 15 мин МЛ

Во время высокоэнергетической обработки в ПЦМ в порошковой смеси Fe-Co-Ni в большом количестве накапливаются дефекты кристаллической решетки. Наличие высокой концентрации дислокаций в зернах α-Fe подтверждается снимками структуры, сделанными методом ПЭМ (рисунок 75 а). Кроме того, как было установлено ранее, при ГП механически легированных смесей выделяются зерна вторичной фазы Fe_3Ni. В результате воздействия внешних нагрузок в зернах Fe_3Ni формируются двойники (рисунок 75 б), характерные для фаз с гранецентрированной кубической решеткой. Двойниковые границы уменьшают пространство и являются препятствием для движения дислокаций. В совокупности эти факторы обеспечивают упрочнение материала.



а



б

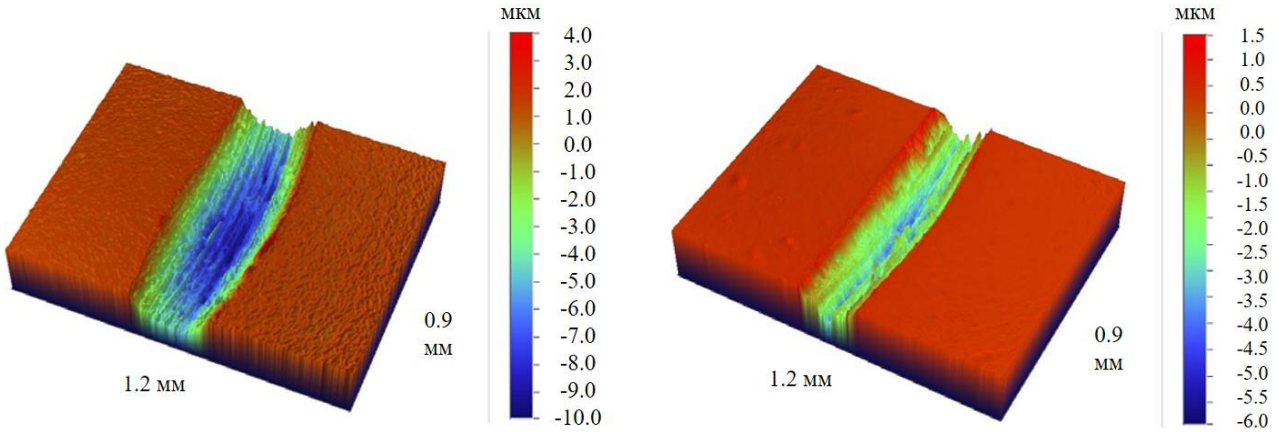
Рисунок 75 – Дефекты кристаллической решетки в ГП-образцах из смесей Fe-Co-Ni после 15 мин МЛ: дислокации (а) (указаны стрелками) и двойниковые границы (б)

Для оценки износостойкости связок Fe-Co-Ni проведены трибологические испытания по схеме «стержень-диск» [217]. Материал контртела – спеченный оксид алюминия. В качестве объектов испытаний были использованы полированные образцы горячепрессованных связок Fe-Co-Ni из порошков, приготовленных в смесителе Turbula и в ПЦМ с различной продолжительностью обработки.

По итогам испытаний установлено, что образцы, изготовленные из МЛ-смесей, обладают в 2-3 раза более высокой износостойкостью (таблица 32, рисунок 76). Показано, что оптимальная продолжительность МЛ порошковых смесей Fe-Co-Ni составляет 15 минут. Образцы, полученные по такому режиму, продемонстрировали низкий приведенный износ, равный $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ мм^3/Н/м.

Таблица 32 – Трибологические характеристики горячепрессованных связок Fe-Co-Ni

Способ смешивания	Приведенный износ, 10^{-5} мм^3/Н/м	Коэффициент трения
Turbula	14,6	0,51
МЛ 5 минут	9,8	0,76
МЛ 10 минут	7,0	0,66
МЛ 15 минут	4,5	0,48
МЛ 20 минут	4,6	0,58



а б

Рисунок 76 – 3D-профили дорожек износа горячепрессованных образцов Fe-Co-Ni из смесей, приготовленных в Turbula (а) и после 15 минут МЛ (б)

5.2.2. Наномодифицирование связок Fe-Co-Ni

Влияние наночастиц на процессы структуро- и фазообразования в процессе МЛ было исследовано на примере связки Fe-Co-Ni [250]. В данной части работы проведено сравнение фазового состава порошковых смесей Fe-Co-Ni, [Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,1%УНТ – 0,35%WC (состав с оптимальными механическими свойствами) и [Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,15%УНТ – 1,05%WC (состав с намеренно повышенными концентрациями наночастиц). МЛ порошковых смесей проводили с различной продолжительностью – 10 и 20 минут.

После 10 минут обработки порошковых смесей в ПЦМ в результате многократно повторяющихся процессов деформации порошковых частиц и холодной сварки происходит растворение легирующих компонентов кобальта и никеля в железе (рисунок 77, таблица 33). На данной стадии обработки порошковых смесей остается 7-10 масс. % никеля. Это связано с тем, что средний размер исходных частиц никеля относительно велик (8-9 мкм) и для его

равномерного распределения в объеме смеси требуется большее время, чем для кобальта (средний размер частиц 1,2 мкм).

Таблица 33 – Фазовый состав образцов исходной и наномодифицированных связок Fe-Co-Ni после обработки в ПЦМ с продолжительностью 10 минут [250]

Состав	Фаза							
	α-Fe		Ni		α-Co		WC	
	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм
Fe-Co-Ni	90	0,2866	10	0,3532	-	-	-	-
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,1%УНТ – 0,35%WC	90	0,2866	10	0,3526	-	-	1	-
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,15%УНТ – 1,05%WC	85	0,2865	12	0,3525	2	-	1	-

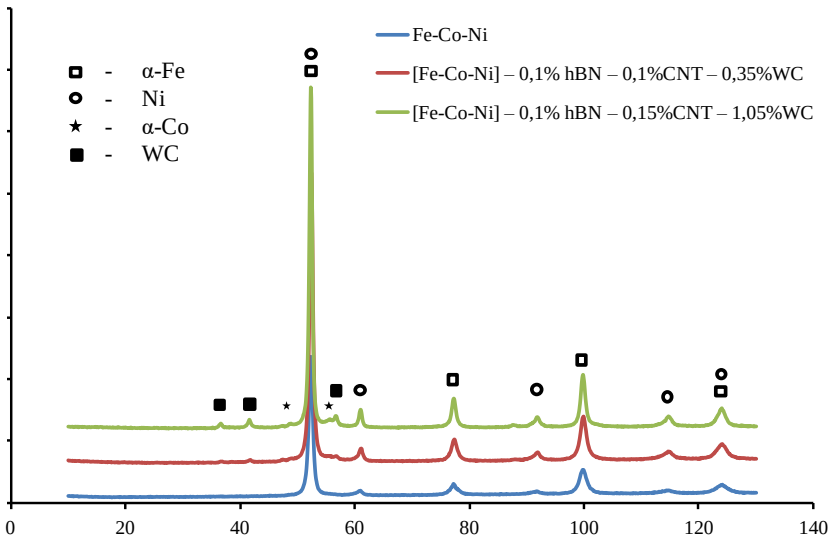


Рисунок 77 – Рентгенограмма образцов исходной и наномодифицированных связок Fe-Co-Ni после обработки в ПЦМ с продолжительностью 10 минут

Как видно по рентгенограмме порошковых смесей, полученных после обработки в ПЦМ с продолжительностью 20 минут, присутствие наночастиц (и повышение их концентрации в смеси) оказывает негативное влияние на взаимодействие компонентов при механическом легировании (рисунок 78). При данной продолжительности обработки в исходной смеси Fe-Co-Ni произошло полное растворение никеля и кобальта в матрице на основе α-Fe (таблица 34). Чем выше концентрация наночастиц h-BN, WC и УНТ, тем медленнее происходит взаимное растворение компонентов и тем больше Ni остается в порошковой смеси в виде отдельной фазы.

Таблица 34 – Фазовый состав образцов исходной и наномодифицированных связок Fe-Co-Ni после обработки в ПЦМ с продолжительностью 20 минут

Состав	Фаза							
	α-Fe		Ni		α-Co		WC	
	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм
Fe-Co-Ni	100	0,2866	-	-	-	-	-	-
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,1%УНТ – 0,35%WC	94	0,2865	5	0,3527	-	-	1	-
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,15%УНТ – 1,05%WC	92	0,2865	7	0,3530	-	-	1	-

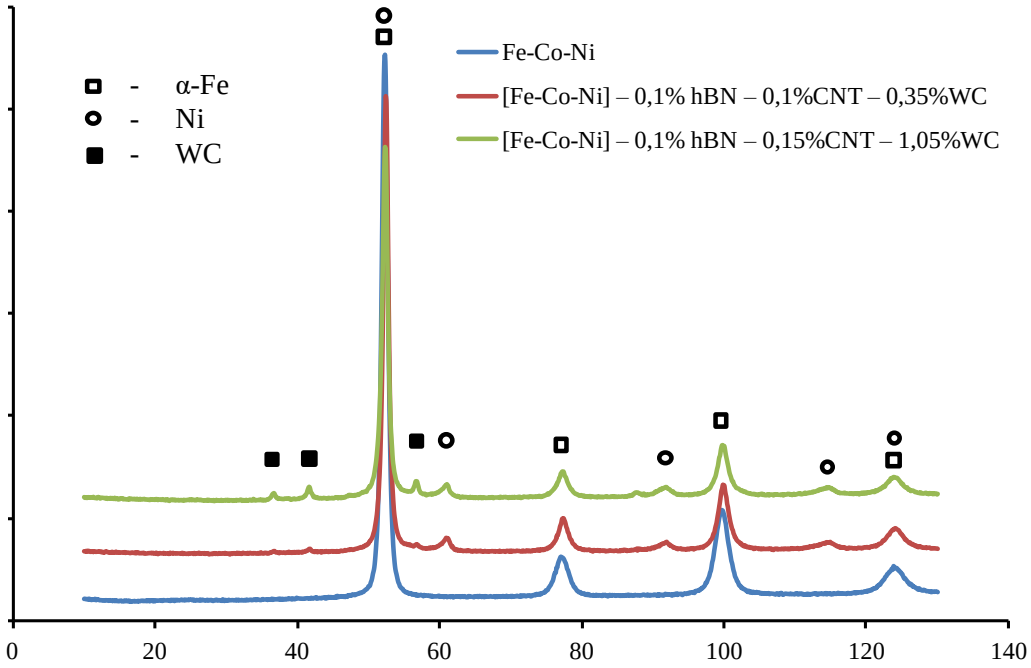


Рисунок 78 – Рентгенограмма образцов исходной и наномодифицированных связок Fe-Co-Ni после обработки в ПЦМ с продолжительностью 20 минут

Компактные образцы наномодифицированных связок на основе Fe-Co-Ni были изготовлены методом горячего прессования при температуре 950 ºС, давлении 350 кг/см^2, выдержке при максимальной температуре – 3 минуты. Была выбрана оптимальная суммарная концентрация упрочняющих наночастиц – 1,5 об. %, то есть средняя концентрация каждого типа наночастиц составляла 0,5 об.%. Оптимизация концентраций наночастиц WC и УНТ проводилась при варьировании их концентраций в диапазоне 0,25 – 0,75 об. %. Концентрация наночастиц h-BN была постоянной.

В таблице 35 приведены данные по физико-механическим свойствам связок Fe-Co-Ni с комплексным наномодифицированием (здесь и далее приведены массовые концентрации наночастиц). Лучшим сочетанием твердости и прочности характеризуется состав [Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,05%УНТ – 0,35%WC (1730 МПа, 98 HRB). Составы с высоким содержанием наночастиц WC и УНТ имеют большую остаточную пористость, приводящую к снижению прочности материала. Кроме того, в таких образцах увеличивается вероятность агломерирования наночастиц, что приводит к неоднородности структуры.

Таблица 35 – Механические свойства связок Fe-Co-Ni с комплексным наномодифицированием

Состав	П, %	$\sigma_{изг}$, МПа	Твердость, HRB
Fe-Co-Ni	4,4	1560 ± 60	98±1
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,05%УНТ – 0,35%WC	4,4	1730 ± 10	98±1
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,05%УНТ – 0,7%WC	4,8	1680 ± 20	99±1
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,05%УНТ – 1,05%WC	5,6	1620 ± 10	99±1
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,1%УНТ – 0,35%WC	**4,7**	**1670 ± 25**	**98±1**
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,1%УНТ – 0,7%WC	5,4	1640 ± 10	100±1
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,1%УНТ – 1,05%WC	6,8	1580 ± 85	101±3
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,15%УНТ – 0,35%WC	5,0	1620 ± 10	99±1
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,15%УНТ – 0,7%WC	6,2	1655 ± 120	101±3
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,15%УНТ – 1,05%WC	7,8	1655 ± 80	103±3

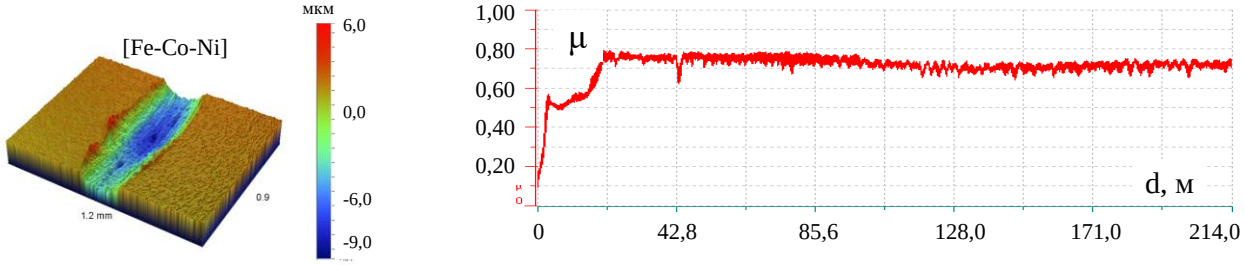
С целью исследования влияния комплексного наномодифицирования на износостойкость связок были проведены трибологические испытания методом измерительного скольжения по схеме «стержень-диск».

Объектами испытаний были исходные связки Fe-Co-Ni, а также связки с аналогичной матрицей, но с добавками одного типа наномодификаторов и с комплексным наномодифицированием.

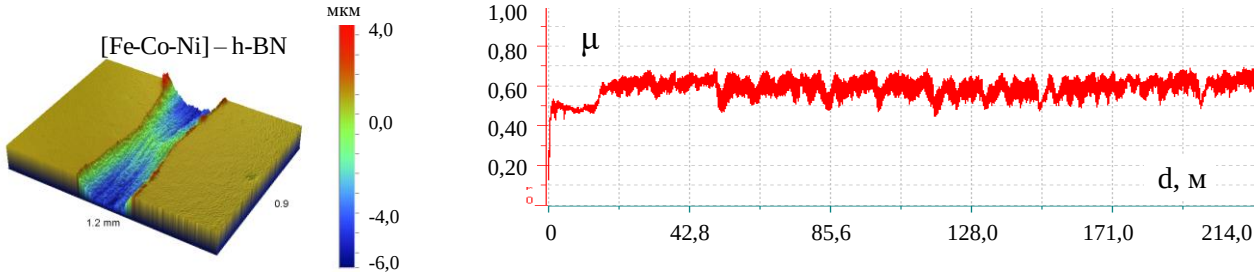
Результаты трибологических испытаний связок Fe-Co-Ni представлены в таблице 36 и на рисунке 79. Наличие в составе связках Fe-Co-Ni наночастиц h-BN, являющихся сухой смазкой, оказывает наиболее благоприятное влияние на износостойкость. В их присутствии приведенный износ примерно в 2 раза меньше, чем у исходной связки (10,54 и 17,80 10^{-5}•мм^3/Н/м). Наличие наночастиц h-BN приводит к уменьшению коэффициента трения (с 0,709 до 0,588). Однако такое явление не наблюдается в образцах с комплексным наномодифицированием. Самой высокой износостойкостью характеризуются образцы с комплексным наномодифицированием.

Таблица 36 – Трибологические свойства исходной и наномодифицированных связок на основе сплава Fe-Co-Ni

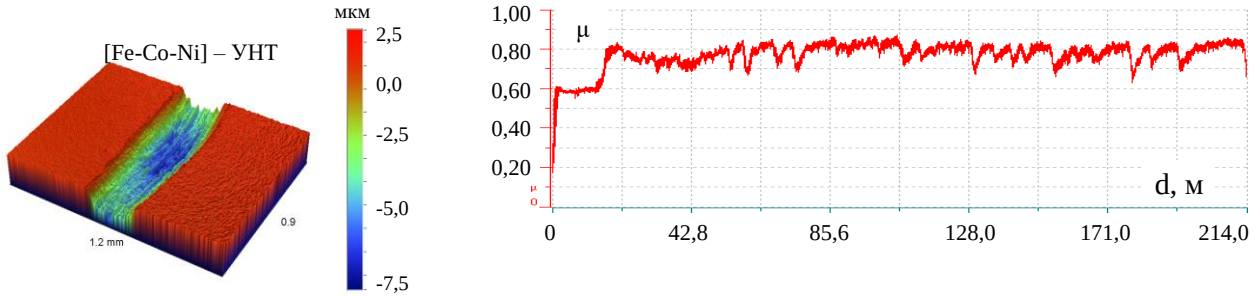
Состав	Приведенный износ, 10^{-5}•мм^3/Н/м	Ср. коэффициент трения
Fe-Co-Ni	17,80	0,709
[Fe-Co-Ni] – 0,1 % h-BN	10,54	0,588
[Fe-Co-Ni] – 0,1 % УНТ	13,29	0,771
[Fe-Co-Ni] – 0,35 % WC	16,46	0,677
[Fe-Co-Ni] – 0,1% h-BN – 0,1%УНТ – 0,35%WC	8,35	0,781



а



б



в

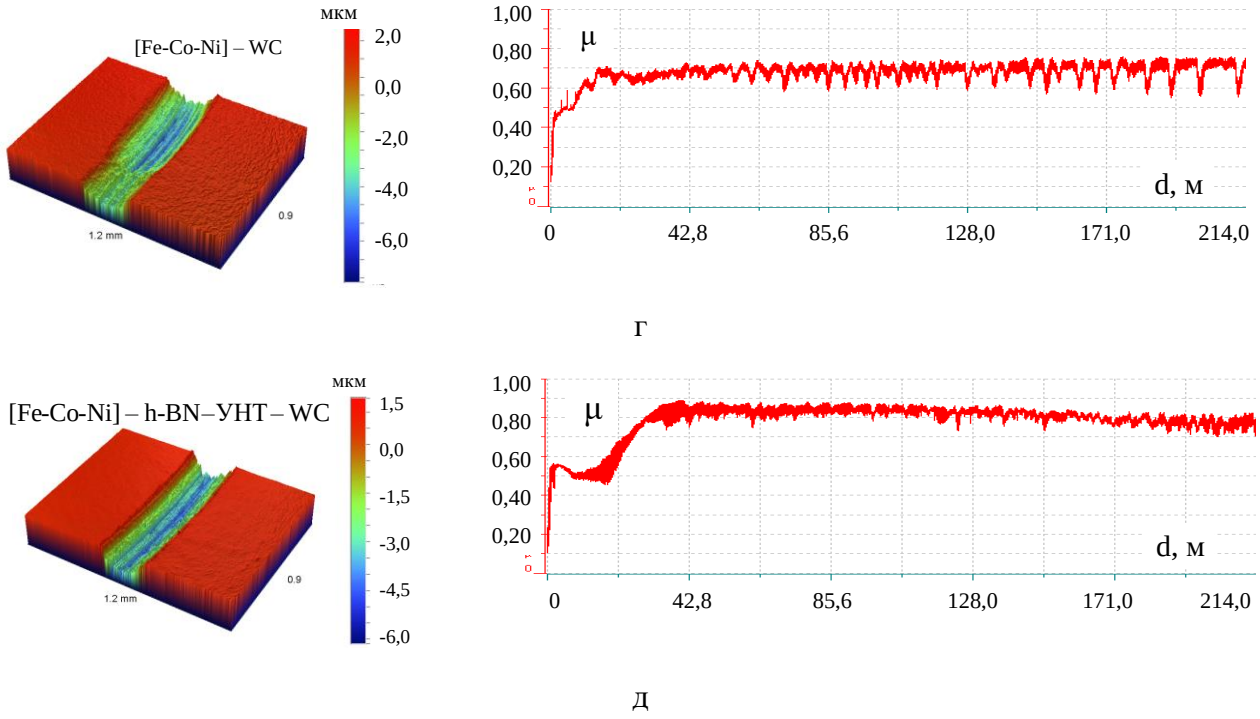


Рисунок 79 – 3D-профили дорожек износа и кривые зависимости коэффициента трения от дистанции в ходе испытаний связок Fe-Co-Ni (а), [Fe-Co-Ni] – h-BN (б), [Fe-Co-Ni] – УНТ (в), [Fe-Co-Ni] – WC (г), [Fe-Co-Ni] – h-BN – УНТ – WC (д)

5.3. Получение адгезионно-активных связок в системе Fe-Co-Ni-Ti и Fe-Co-Ni-Cr

5.3.1. Связки Fe-Co-Ni-Ti

Одним из основных способов повышения способности связки к алмазоудержанию и, следовательно, эксплуатационных свойств инструмента, является модифицирование границы раздела «алмаз-связка». Данный подход может быть реализован за счет введения в связку компонентов, имеющих высокое сродство к углероду, – титана, хрома, вольфрама и др. [251–253]. Данные элементы взаимодействуют при температуре спекания с углеродом, формируя карбидные подслои, которые, во-первых, выравнивают различия по значению коэффициента термического расширения между алмазом и матрицей, а во-вторых, улучшают смачиваемость на границе раздела, что является важным для перераспределения напряжений в таком материале при работе под нагрузкой [254].

Наиболее перспективным компонентом для создания промежуточных слоев в рабочем слое алмазного инструмента является титан. Он активно взаимодействует с углеродом при относительно низких температурах. В алмазных инструментальных материалах способность титана к образованию карбидных подслоев используется при изготовлении однослойных шлифовальных и правящих инструментов, где он входит в состав активных припоев на основе

Cu-Sn-Ti, Ag-Sn-Ti. В связках для инструмента, предназначенного для резания и сверления бетона, камня и других массивных абразивных материалов, титан в настоящее время практически не применяется. Это обусловлено рядом факторов. Титан обладает очень низкой растворимостью во всех элементах, традиционно используемых в алмазном инструменте – кобальте, железе, никеле, меди. Введение титана в высоких концентрациях приводит к образованию интерметаллидных фаз, присутствие которых приводит к снижению прочности материала и поэтому нежелательно. Связки можно легировать малыми концентрациями титана. Однако при этом снижается вероятность возникновения контакта между алмазом и частицей титана с последующей реакцией образования карбида. Данная проблема может быть решена, если многокомпонентные порошковые связки получать методом МЛ.

Другим подходом к созданию титаносодержащих порошковых связок может быть их модифицирование гидридом титана. Это соединение является хрупким, легко измельчается в смесителях типа ПЦМ, может быть равномерно распределено в объеме смеси в виде отдельных частиц, не растворимых в матрице. Гидрид титана разлагается при относительно невысоких температурах – 400 – 750 ºС. Выделяющийся при термическом разложении водород восстанавливает поверхность порошков металлов и, таким образом, способствует уплотнению при спекании. Однако большое газовыделение может приводить к сохранению остаточной пористости. Поэтому использование гидрида титана в связках для алмазного инструмента требует проведения детальных исследований по оптимизации режимов компактирования.

В данной части работы проведена оптимизация режимов смешивания и горячего прессования порошковых связок Fe-Co-Ni-Ti и Fe-Co-Ni-TiH_2. В качестве основных критериев, по которым проведена оптимизация, были выбраны равномерность распределения титаносодержащей фазы и сочетание высоких механических свойств связки (предела прочности при изгибе, твердости). Оценка влияния добавок Ti и TiH_2 на адгезию проводилась по результатам изучения границы раздела «алмаз-связка».

Процессы фазо- и структурообразования при МЛ порошковых смесей Fe-Co-Ni-Ti были исследованы после 5 и 15 минут обработки в ПЦМ. Максимальная продолжительность МЛ (15 минут) была выбрана исходя из результатов, полученных при исследовании системы Fe-Co-Ni. Обработка в таком режиме позволяла получить порошки с гомогенной структурой, содержащие только фазу твердого раствора на основе железа (α-Fe).

Как и в других системах, содержащих только пластичные металлические компоненты, при МЛ порошковой смеси Fe-Co-Ni-Ti происходит интенсивная деформация исходных частиц, образование на их основе агломератов за счет протекания процессов холодной сварки и постепенная гомогенизация структуры и формирование твердого раствора. Добавка титана практически не влияет на последовательность процессов. Анализ рентгенограмм порошковых

смесей показал, что на начальных стадиях обработки (5 минут МЛ) кобальт растворяется в железе, а никель и титан остаются в виде отдельных фаз в количестве, близком к тому, которое было установлено при шихтовании (рисунок 80, таблица 37). После 15 минут МЛ происходит полное растворение никеля и титана в твердом растворе на основе железа (α-Fe). Распределение компонентов в частицах порошка после МЛ было равномерным (рисунок 81). Небольшие области, в которых концентрация титана и никеля чуть выше средней (рисунок 81 б,г) указывают на локальную неоднородность фазы (α-Fe) по химическому составу.

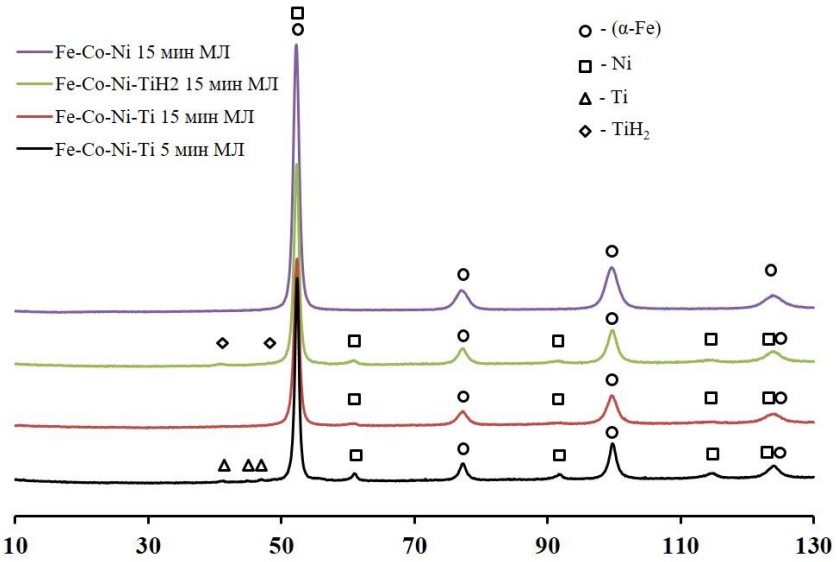
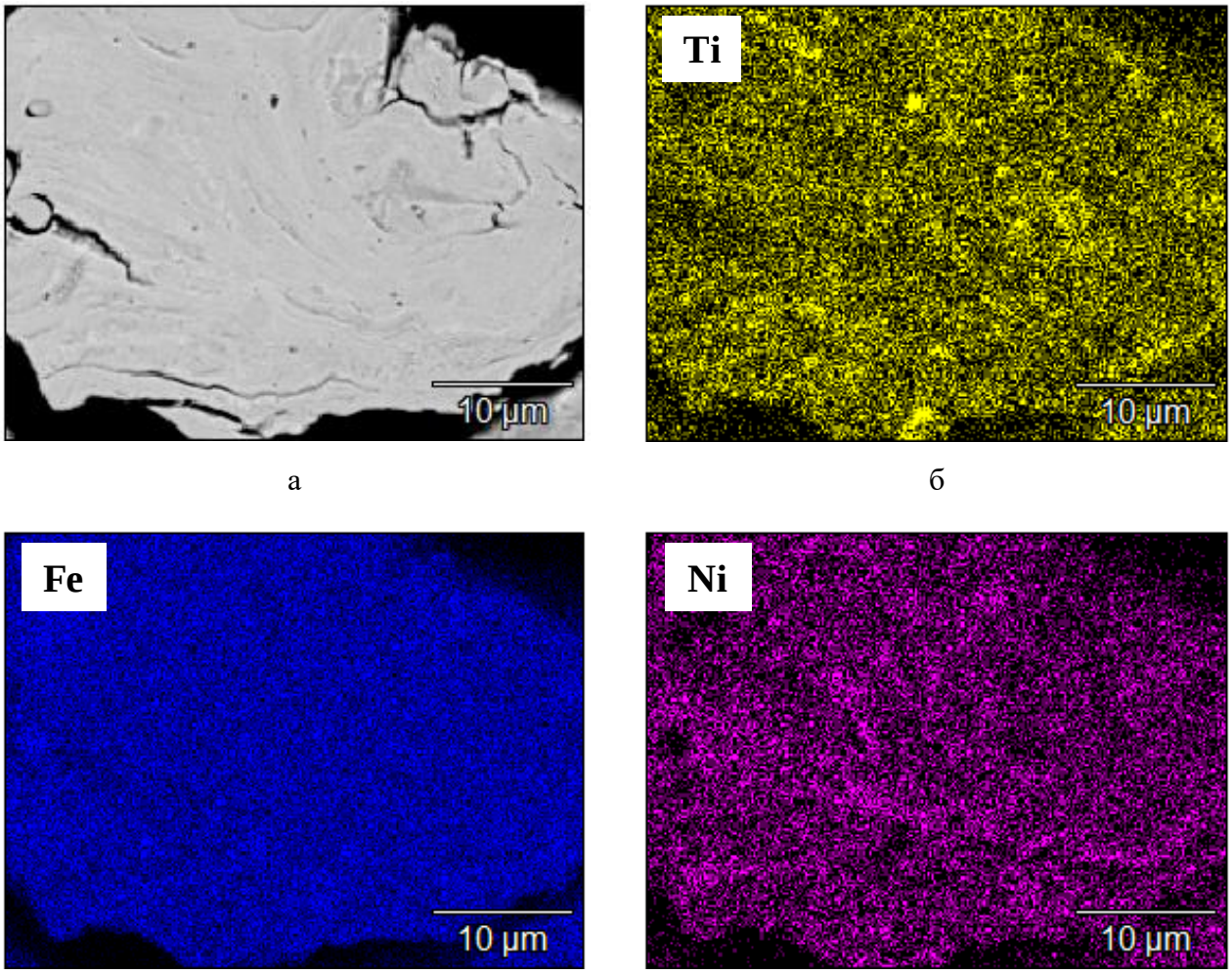


Рисунок 80 – Рентгенограммы порошковых смесей Fe-Co-Ni с добавками Ti и TiH_2 после МЛ с различной продолжительностью

Таблица 37 – Фазовый состав порошковых смесей после МЛ с различной продолжительностью

Состав и способ обработки	Фазовый состав							
	(α-Fe) cI2/1		Ni cF4/1		α-Ti hP2/1		TiH_2 cF12/1	
	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм
Fe-Co-Ni (15 мин МЛ)	100	0,2866	-	-	-	-	-	-
Fe-Co-Ni-Ti (5 мин МЛ)	91	0,2865	7	0,3526	2	0,3525	-	-
Fe-Co-Ni-Ti (15 мин МЛ)	98	0,2865	2	0,3530	-	-	-	-
Fe-Co-Ni-TiH_2 (15 мин МЛ)	95	0,2868	2	0,3530	-	-	3	0,4440



а б

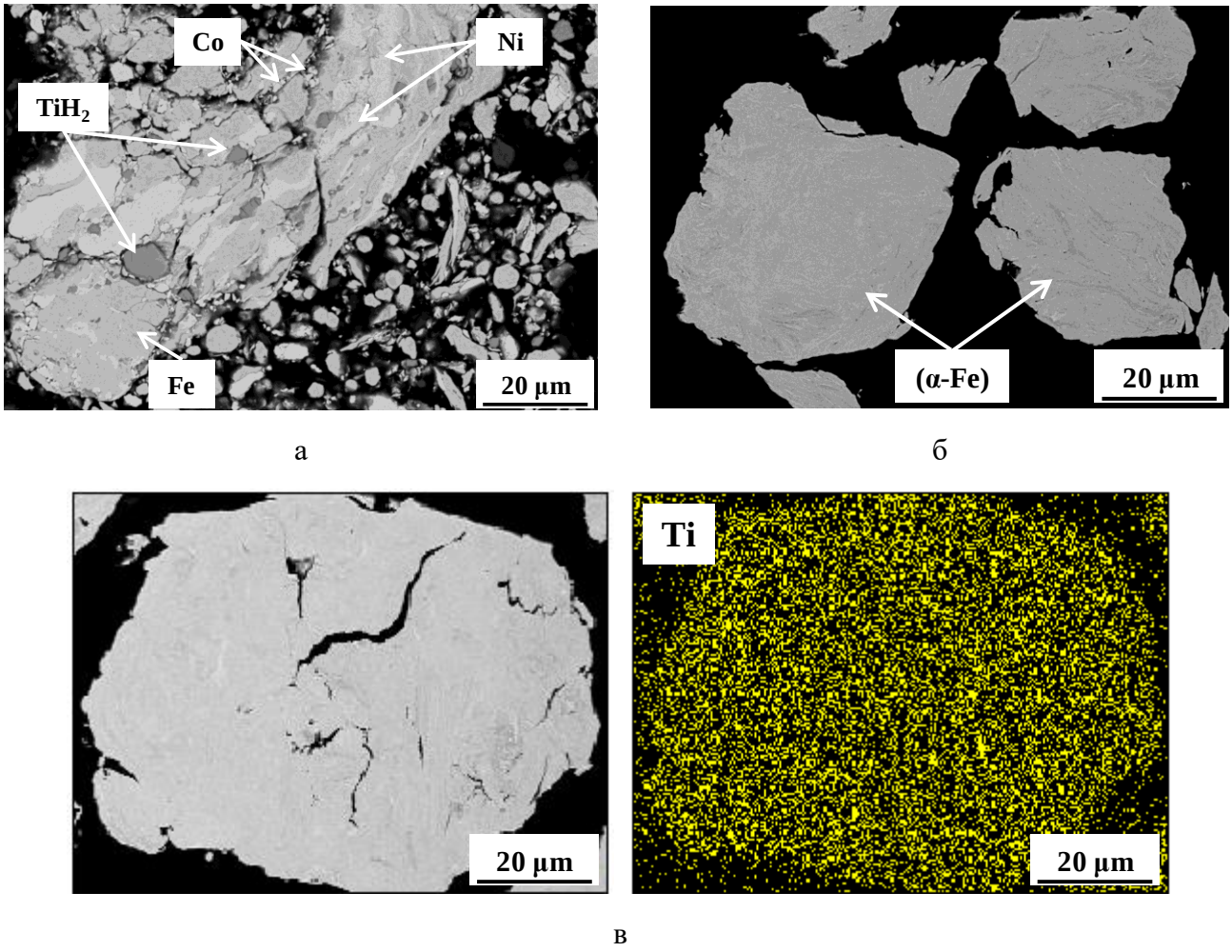
в г

Рисунок 81 – Структура частиц порошковой смеси Fe-Co-Ni-Ti после 15 минут МЛ (а) и карты распределения титана (б), железа (в) и никеля (г)

Процессы фазо- и структурообразования при МЛ порошковых смесей Fe-Co-Ni-TiH_2 имели свои особенности. Гидрид титана является твердым и хрупким материалом, который легко разрушается при механических воздействиях. На рисунке 82 показаны структуры шлифованных поверхностей частиц порошка. При продолжительности МЛ 5 минут происходит дробление крупных частиц TiH_2 и их сдавливание в пластичной матрице (рисунок 82 а). В результате интенсивной деформации материала после 15 минут МЛ помимо гомогенизации структуры и состава матрицы происходит многократное измельчение частиц TiH_2. Исследования химического состава агломерированных частиц методом СЭМ показали, что титан в них распределен равномерно и присутствует в том же количестве, которое рассчитывалось при зашихтовке – около 3 %.

Смешивание порошков в ПЦМ происходит в экстремальных условиях. При соударениях частиц и размольных тел возможна генерация высоких температур в локальных участках и в

короткие промежутки времени. Этого может быть достаточно для того, чтобы произошло термическое разложение TiH_2 в процессе обработки в ПЦМ и последующее протекание процессов МЛ по механизму, характерному для пластичных материалов (аналогично системе Fe-Co-Ni-Ti). Для того чтобы установить, в составе какой фазы присутствует титан, был проведен РФА порошковой смеси Fe-Co-Ni-TiH_2 после 15 минут обработки. Как видно на Рисунке 80, на рентгенограмме присутствуют пики TiH_2, а положения пиков фазы (α-Fe) не изменились. Это говорит о том, что весь титан находится в составе фазы TiH_2 и не растворяется в матрице [255].



а б

в

Рисунок 82 – Структура частиц порошковой смеси Fe-Co-Ni-TiH_2 после 5 (а) и 15 (б) минут МЛ и распределение титана в объеме частиц после 15 минут МЛ (в)

Исследования полученных порошковых смесей Fe-Co-Ni-Ti и Fe-Co-Ni-TiH_2 методом ДСК были проведены для того, чтобы спрогнозировать их поведение в процессе ГП, в частности, газовыделение. На рисунке 83 представлены кривые теплового потока при нагреве. На кривой, соответствующей порошковой смеси Fe-Co-Ni-TiH_2, имеются два широких экзотермических пика в интервалах температур 450-550 ºС и 550-650 ºС. Их наличие свидетельствует о термическом разложении TiH_2. Явное разделение пиков при температуре 550 ºС вызвано

стадийностью данного процесса. При температурах ниже 550 ºС происходит образование гидрида TiH_x (где X = 0,7 – 1,1), затем – его полное разложение до α-Ti.

Эндотермический пик при 770 ºС является общим для обеих порошковых смесей. Скорее всего, наличие этого пика на кривых ДСК указывает на формирование фазы Fe_3Ni.

Как показали результаты ДСК порошковых смесей, все процессы, связанные с выделением газообразных продуктов разложения TiH_2, заканчиваются при температуре 650 ºС. Таким образом, данная температура была выбрана как начальная для приложения давления при горячем прессовании, чтобы газообразный H_2 не оставался в межчастичном пространстве компактных образцов и не препятствовал уплотнению.

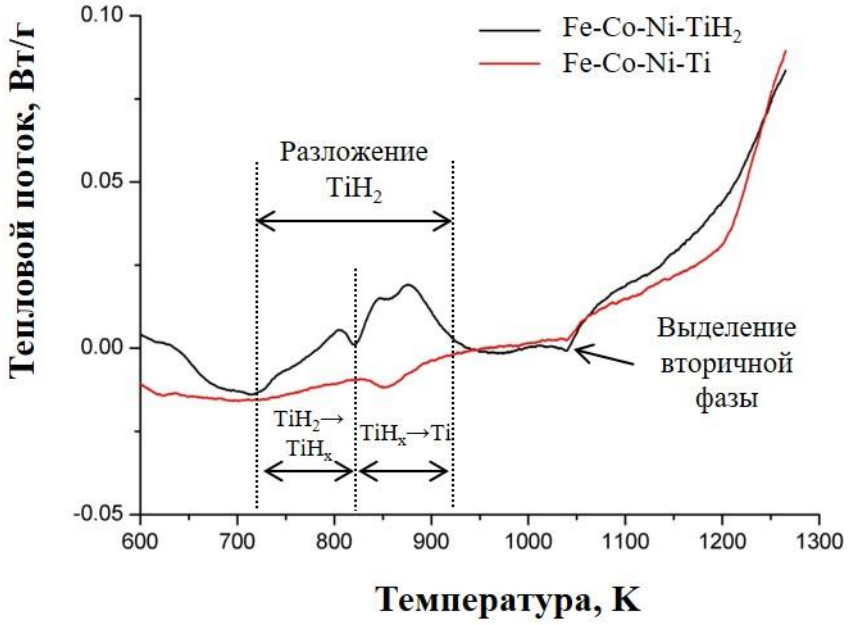


Рисунок 83 – Кривые ДСК порошковых смесей Fe-Co-Ni-Ti и Fe-Co-Ni-TiH_2

Из порошковых смесей Fe-Co-Ni-Ti и Fe-Co-Ni-TiH_2 методом горячего прессования по оптимизированному режиму (с приложением давления от температуры 650 ºС) были получены компактные образцы и определены их физико-механические свойства. Влияние добавок Ti или TiH_2 оценивалось при сравнении механических свойств разработанных составов со свойствами исходной связки Fe-Co-Ni [255].

Установлено, что добавка титана в концентрациях 0,5-3 % приводит к снижению предела прочности при изгибе (таблица 38). Наличие в связке 3% Ti приводит к падению прочности в 10 раз.

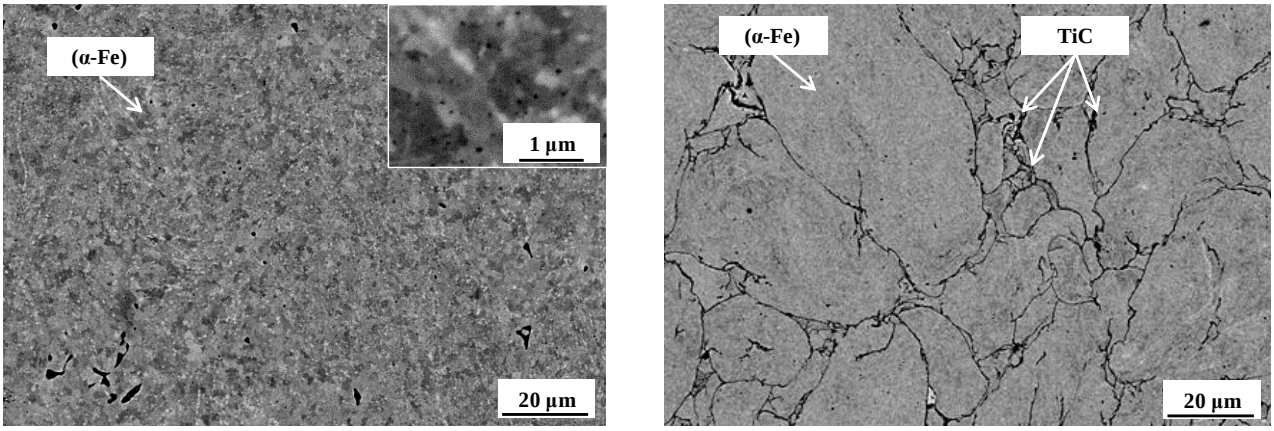
При введении TiH_2 в качестве модификатора, напротив, наблюдается существенное повышение прочности связки. В работе исследовано влияние добавок 0,5-4 масс. % TiH_2.

Зависимость предела прочности при изгибе от концентрации имеет экстремальный характер с максимумом при 3 % TiH_2 – более 2900 МПа, что на 45 % выше по сравнению с исходной связкой [255]. Зависимость твердости от концентрации TiH_2 является линейной. Твердость связки увеличивается незначительно (с 110 до 114 HRB).

Таблица 38 – Физико-механические свойства связок Fe-Co-Ni с добавками Ti и TiH_2 [255]

Состав	Пористость, %	$\sigma_{изг}$, МПа	Твердость, HRB
Fe-Co-Ni			
Fe-Co-Ni	3,3	1980±69	107±1
Fe-Co-Ni-Ti			
Fe-Co-Ni – 0,5% Ti	3,5	1834±44	109±1
Fe-Co-Ni – 1% Ti	4,0	1798±68	109±1
Fe-Co-Ni – 2% Ti	6,4	455±75	107±1
Fe-Co-Ni – 3% Ti	8,7	196±30	103±1
Fe-Co-Ni-TiH_2			
Fe-Co-Ni – 0,5% TiH_2	3,2	2095±15	110±1
Fe-Co-Ni – 1% TiH_2	3,0	2170±22	110±1
Fe-Co-Ni – 2% TiH_2	3,3	2780±40	111±1
Fe-Co-Ni – 3% TiH_2	3,3	2921±35	113±1
Fe-Co-Ni – 4% TiH_2	3,5	2418±65	114±1

В отличие от базового состава Fe-Co-Ni, обладавшего гомогенной мелкозернистой структурой (рисунок 84 а), в сплаве с добавкой Ti были обнаружены тонкие прослойки второй фазы, которые преимущественно располагались вдоль границ зерен матрицы (рисунок 84 б). Методом ЭДС качественно был определен химический состав этих прослоек. В них присутствовало высокое содержание титана и углерода. Предположение о формировании в данном сплаве карбида титана TiC было подтверждено методом РСА (рисунок 85, таблица 39). Образование данной карбидной фазы вызвано реакцией растворенного титана с углеродным связующим, использующимся в производстве металлоалмазных композиционных материалов. Как видно на структуре горячепрессованного образца, карбид титана образует сплошной слой вокруг зерен матрицы [255]. Из-за ограниченной растворимости TiC и компонентов матрицы в процессе ГП происходит замедление диффузии. Это, в свою очередь, приводит к замедлению усадки и сохранению остаточной пористости. Прослойки из карбида титана могут являться концентраторами напряжений и приводить к охрупчиванию сплава.



а б

Рисунок 84 – Структуры горячепрессованных образцов связок Fe-Co-Ni (а) и Fe-Co-Ni – 3 % Ti (б)

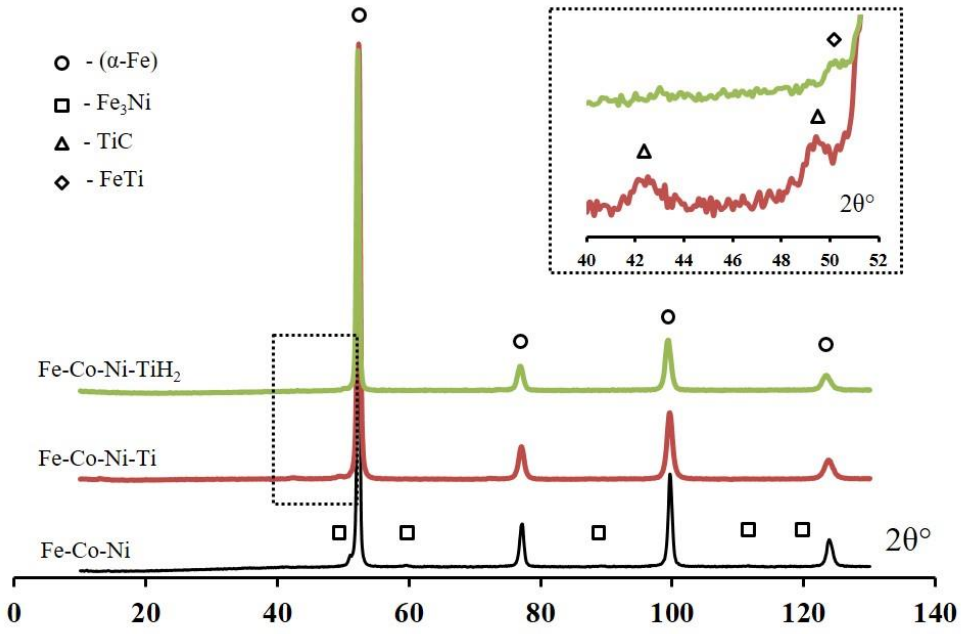


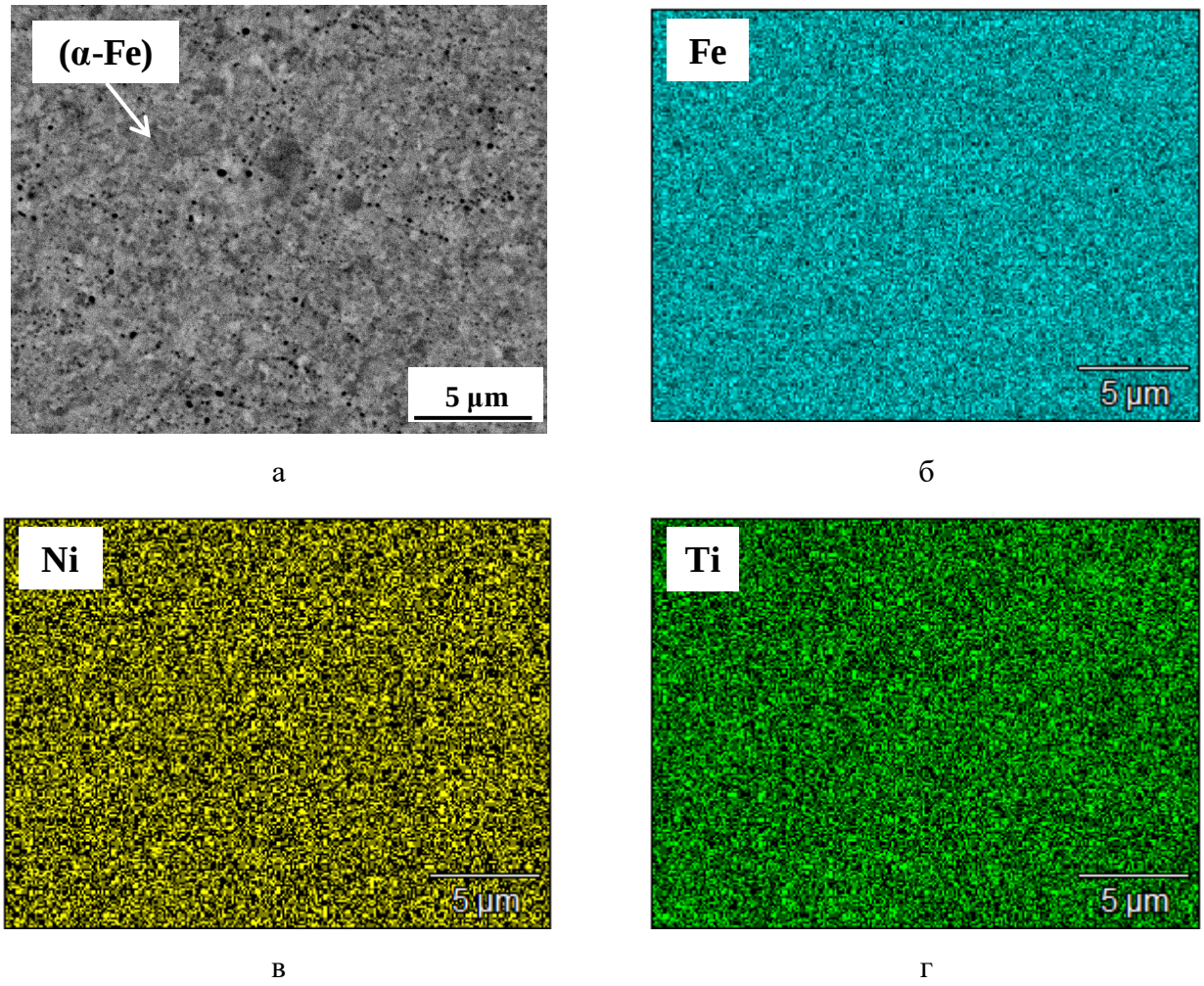
Рисунок 85 – Рентгенограммы горячепрессованных образцов [255]

Таблица 39 – Фазовый состав горячепрессованных образцов

Состав	Фазовый состав							
	(α-Fe) cI2/1		Fe_3Ni cF4/1		TiC cF8/2		FeTi cF12/1	
	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм	Вес.%	a, нм
Fe-Co-Ni	97	0,2866	3	0,3594	-	-	-	-
Fe-Co-Ni-Ti	98	0,2865	-	-	2	0,4294	-	-

Fe-Co-Ni-TiH_2	99	0,2868	-	-	-	-	1	0,2978

Горячепрессованные образцы связки Fe-Co-Ni-TiH_2 обладали такой же мелкозернистой и однородной структурой, как и связки Fe-Co-Ni. Анализ химического состава показал, что титан в данных образцах распределен равномерно (рисунок 86).



а б

в г

Рисунок 86 – Структура горячепрессованной связки Fe-Co-Ni-TiH_2 (а) и карты распределения железа (б), никеля (в) и титана (г) [255]

В отличие от образцов связки Fe-Co-Ni-Ti здесь присутствует небольшое количество (около 1 %) фазы с ОЦК-решеткой и значением периода А = 2,978 Å, что почти совпадает с табличными значениями для фазы FeTi. Существенное повышение прочности связок Fe-Co-Ni-TiH_2 может быть обусловлено более высокими механическими свойствами, в том числе модулем упругости, фазы FeTi по сравнению с Fe_3Ni, присутствующей в исходной связке Fe-Co-Ni, – 188 и 173 ГПа [256], а также твердорастворным упрочнением матрицы титаном.

По результатам исследований механических свойств состав Fe-Co-Ni-3%TiH_2 был выбран в качестве оптимального для изготовления алмазосодержащих сегментов. Также сегменты были

получены из исходной связки Fe-Co-Ni. Исследование поверхности алмазных монокристаллов и особенностей их взаимодействия со связкой проводилось на изломах [255].

По результатам исследования изломов металлоалмазных сегментов установлено, что связка Fe-Co-Ni характеризуется слабой адгезией по отношению к алмазному монокристаллу. На поверхности алмаза почти не было обнаружено участков налипшей связки. Отдельные области, выделяющиеся по рельефу, указывают на частичную графитизацию алмаза (рисунок 87 а).

При исследовании изломов композитов со связкой Fe-Co-Ni-3%TiH_2 были выявлено, что значительная часть алмаза покрыта связкой (рисунок 87 в,г). Это является подтверждением положительного влияния добавки TiH_2 на адгезию связки Fe-Co-Ni к алмазу [255].

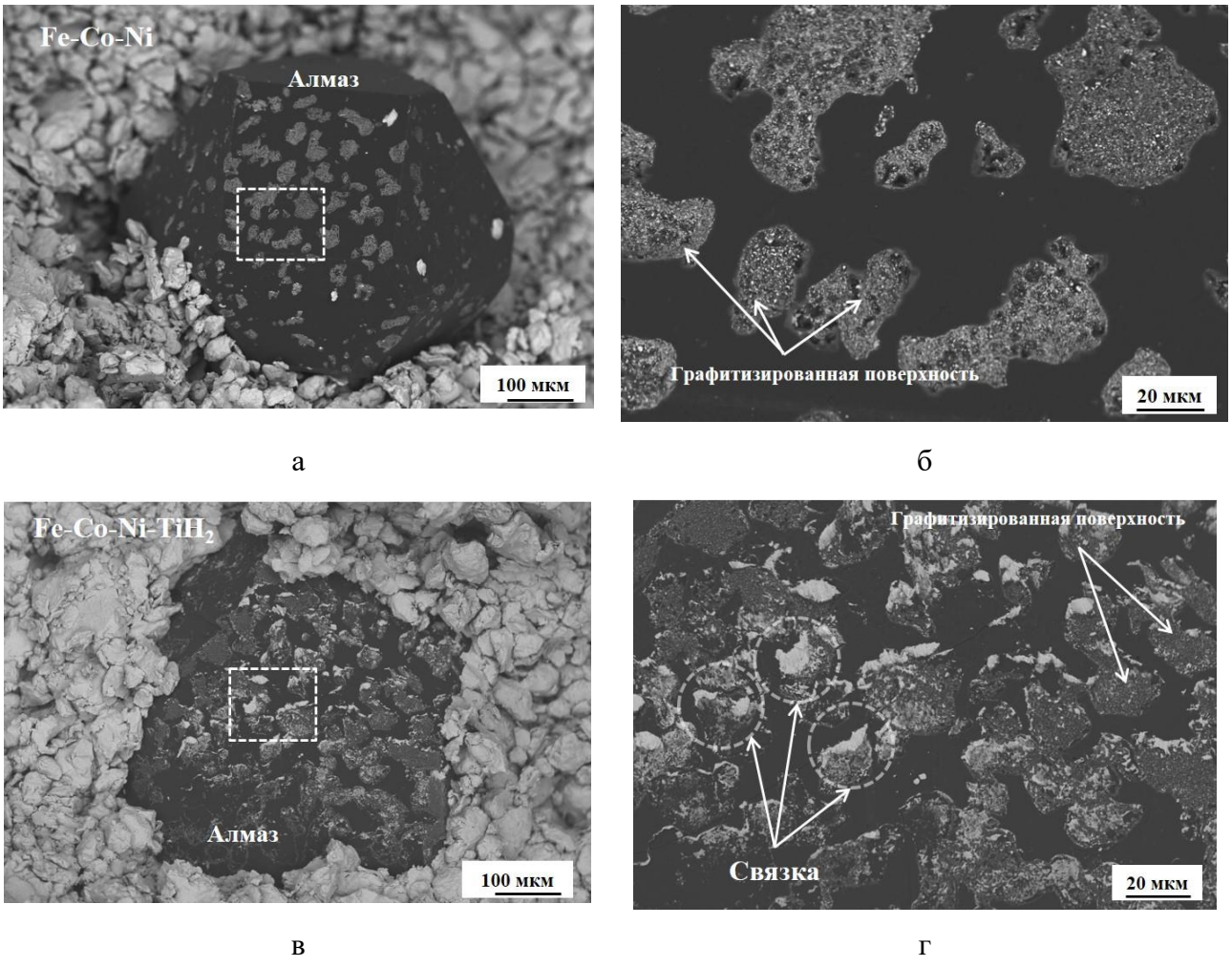
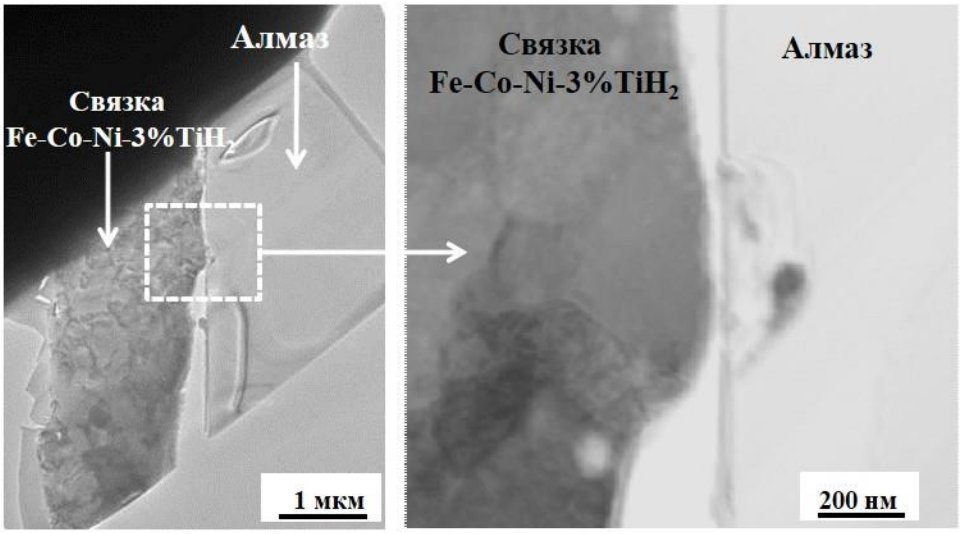


Рисунок 87 – Морфология поверхности монокристаллов алмаза в связках Fe-Co-Ni (а,б) и Fe-Co-Ni-3%TiH_2 (в,г)

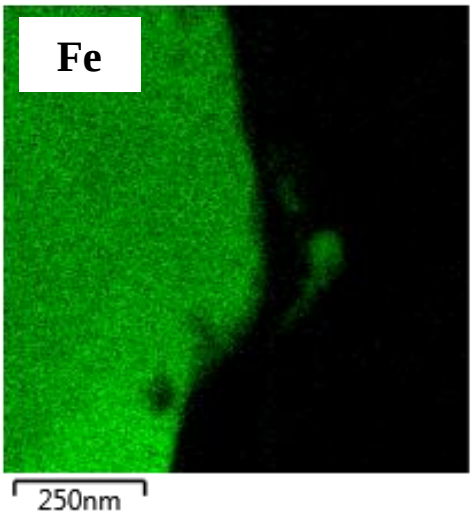
Очевидно, что адгезия связки к алмазу повышается благодаря наличию и равномерному распределению титана или титаносодержащих фаз. Для установления механизма взаимодействия связки с алмазом были проведены исследования методами ПЭМ и ЭДС. Объектом исследований

являлась ламель, изготовленная методом фокусированного ионного пучка. Она была вырезана в плоскости, перпендикулярной поверхности алмаза на границе раздела со связкой.

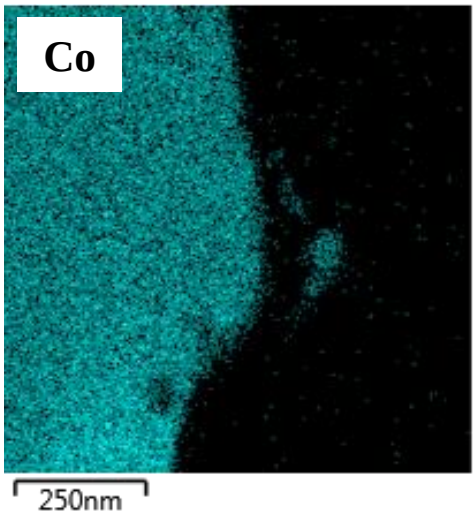
На рисунке 88 представлена структура границы раздела «алмаз-связка» и карты распределения элементов.



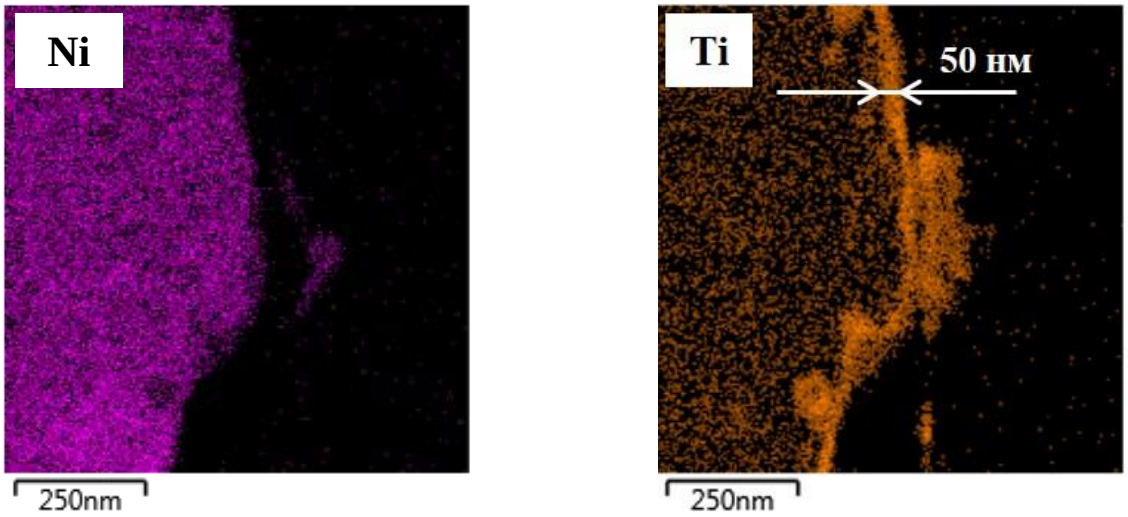
а



б



в



г д

Рисунок 88 – Граница раздела «алмаз-связка» (а) и карты распределения железа (б), кобальта (в), никеля (г) и титана (д)

Основой связки Fe-Co-Ni-3%TiH_2 является твердый раствор кобальта, никеля и титана в железе. В областях, прилегающих непосредственно к алмазным монокристаллам, наблюдается локальная неоднородность по титану. Как видно на рисунке 88 д, на границе раздела «алмаз-связка» находится сплошной промежуточный слой, обогащенный титаном и имеющий толщину около 50 нм. Подробное исследование границы раздела методом ПЭМВР показало, что в этом промежуточном слое со стороны алмаза присутствует тонкая пленка графита (5-7 нм), сформировавшаяся в результате воздействия на алмаз металлов-катализаторов фазового перехода «алмаз-графит», и кристаллиты карбида титана TiC размером около 20 нм (рисунок 89).

Как показали исследования методом ДСК (рисунок 83), металлический титан образуется в порошковой связке в результате разложения гидрида при температуре 550 ºС. В температурном интервале 550-950 ºС свободный титан может взаимодействовать либо углеродом алмаза по реакции (14), либо с компонентами связки (прежде всего, с железом), с образованием интерметаллида по реакции (15):

$$Ti + C = TiC, \quad (14)$$

$$Ti + Fe = FeTi. \quad (15)$$

При горячем прессовании связки Fe-Co-Ni-3%TiH_2 с алмазами формирование интерметаллидной фазы FeTi подавляется. Это связано с более высоким значением термодинамического потенциала реакции (15) в данном интервале температур: -44 кДж/моль против -170 кДж/моль. По этой причине на картах распределения элементов в ламели

отсутствуют области, соотвествующие интерметаллидам. Титан находится только в составе карбида на границе раздела с алмазом и в небольшом количестве растворен в фазе (α-Fe).

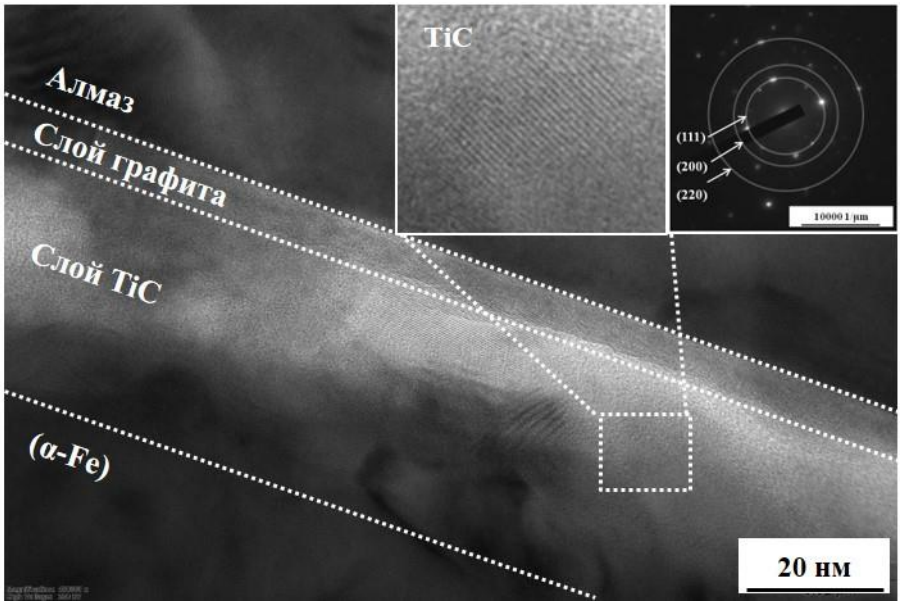


Рисунок 89 – Граница раздела алмаза со связкой Fe-Co-Ni-3%TiH_2 и дифракция электронов, полученная с промежуточного слоя, состоящего из кристаллитов TiC

Таким образом, разработан метод получения связок Fe-Co-Ni для алмазного инструмента, модифицированных гидридом титана с целью улучшения адгезии к алмазному монокристаллу.

Установлено, что титан и гидрид титана оказывали противоположное влияние на механические свойства связки Fe-Co-Ni [255]. Добавка титана в любых концентрациях приводила к охрупчиванию. При горячем прессовании титан, растворенный в матрице (α-Fe), взаимодействует с углеродом органического связующего и формирует прослойки хрупкой фазы TiC по границам зерен. Добавка TiH_2 в дипазоне 0,5-4 масс. % приводит к упрочнению связки. Это вызвано более равномерным распределением титана, его присутствием в твердом растворе (α-Fe) и в небольшом количестве в составе фазы FeTi.

При наличии в связке Fe-Co-Ni даже малых концентраций титана значительно улучшается ее адгезия к алмазу, что было установлено по большому количеству участков налипшей связки на поверхности алмаза при исследовании изломов сегментов. На границе раздела со связкой методами ПЭМВР и ЭДС был обнаружен сплошной промежуточный слой фазы TiC толщиной около 50 нм.

5.3.2. Связки Fe-Co-Ni-Cr

Хром является перспективным кандидатом для использования в качестве карбидообразующей легирующей добавки для связок на основе железа. Благодаря небольшой

разнице температур плавления хрома и железа, добавка хрома не оказывает существенного влияния на температуру спекания алмазосодержащих сегментов, что крайне важно для предотвращения перехода алмаза в стабильную аллотропную модификацию углерода – графит. Кроме того, хром формирует твердый раствор с железом в широком диапазоне концентраций и не формирует хрупких интерметаллидных фаз.

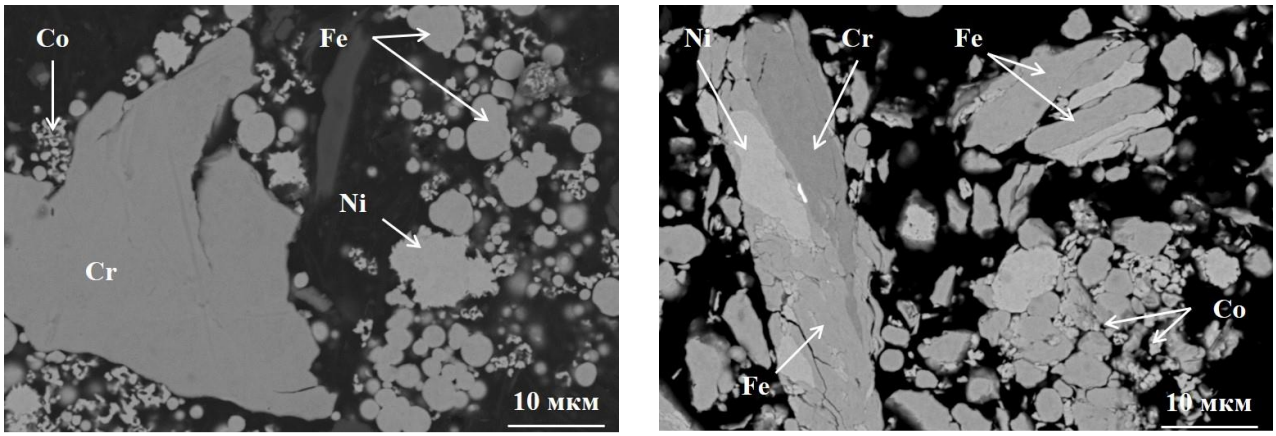
Несмотря на указанные преимущества, использование хрома в связках в настоящее время ограничивается однослойным алмазным инструментом, получаемым электролитическим осаждением или активной пайкой. В этом случае хром улучшает смачиваемость алмазов связкой и образует на границе раздела подслоев карбидные фазы Cr_3C_2 и Cr_7C_3.

Широкому распространению хрома в связках алмазного инструмента препятствуют такие недостатки как склонность к окислению и высокая крупность (более 40 мкм) коммерчески доступных порошков. Для того, чтобы разница среднего размера зерен хрома и основных компонентов (железа, кобальта и никеля) не сказалась на равномерности химического состава связок и, следовательно, анизотропии свойств, в данной работе для приготовления многокомпонентных порошковых смесей применен метод МЛ. Хром вводили в исходную связку Fe-Co-Ni в различных концентрациях – от 5 до 15 масс. %. В качестве основных критериев, по которым проведена оптимизация, были выбраны равномерность распределения хрома и сочетание высоких механических свойств связки (предела прочности при изгибе, твердости). Оценка влияния хрома на адгезию проводилась по результатам изучения границы раздела «алмаз-связка».

Приготовление порошковых смесей Fe-Co-Ni-Cr осуществляли с использованием трех смесителей: Turbula, ПЦМ «МПП-1» и ПЦМ «Активатор-2s». Смешивание в ПЦМ «Активатор-2s» проводили в нескольких режимах, в том числе в режиме, предполагающем получение однофазной и гомогенной по структуре порошковой смеси [257].

Смесь Fe-Co-Ni-Cr, полученная после обработки в смесителе Turbula, состояла из частиц железа, кобальта, никеля и хрома исходной формы и размеров. Как показано на рисунке 90 а, распределение компонентов в данных условиях смешивания является крайне неоднородным. В первую очередь это связано с малой концентрацией и на порядок большим средним размером частиц хрома. Применение ПЦМ «МПП-1» существенно повышает химическую и структурную однородность смеси. На рисунке 90 б показана шлифованная поверхность порошковой смеси Fe-Co-Ni-Cr после такой обработки. В результате ударного воздействия размольных тел частицы порошков пластически деформируются и образуют крупные агломераты, в которых компоненты располагаются в виде чередующихся слоев. На рентгенограмме, полученной с данной порошковой смеси (рисунок 91), отчетливо видны пики, соответствующие фазам α-Fe, Co и Ni. Пики при углах $2\Theta = 52, 77, 99$ и 124° фактически являются суперпозицией дифракции от фаз α-

Fe и Cr, так как обе эти фазы имеют объёмно-центрированную кубическую решетку с близкими значениями периодов 2,866 и 2,885 Å соответственно. Четкий контраст на снимках структуры между областями, обогащенными железом или хромом, указывает на отсутствие их взаимного растворения [257].



а б

Рисунок 90 – Изображения шлифованных поверхностей порошковых смесей Fe-Co-Ni-Cr после обработки в смесителе Turbula (а) и ПЦМ МПП-1 (б) [257]

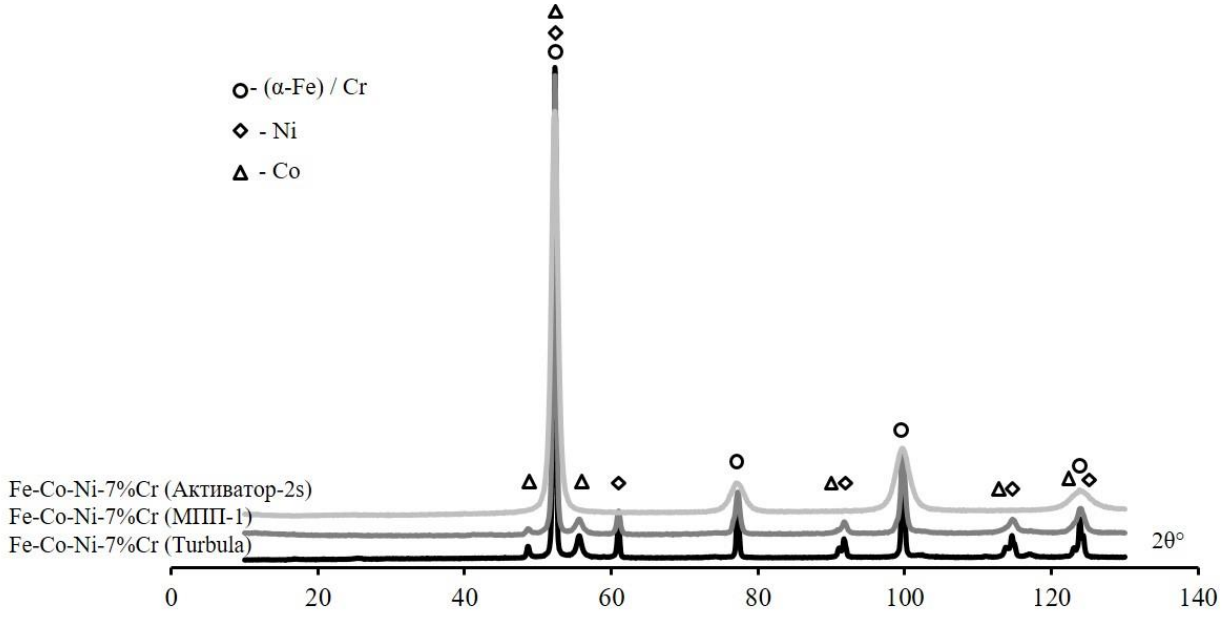
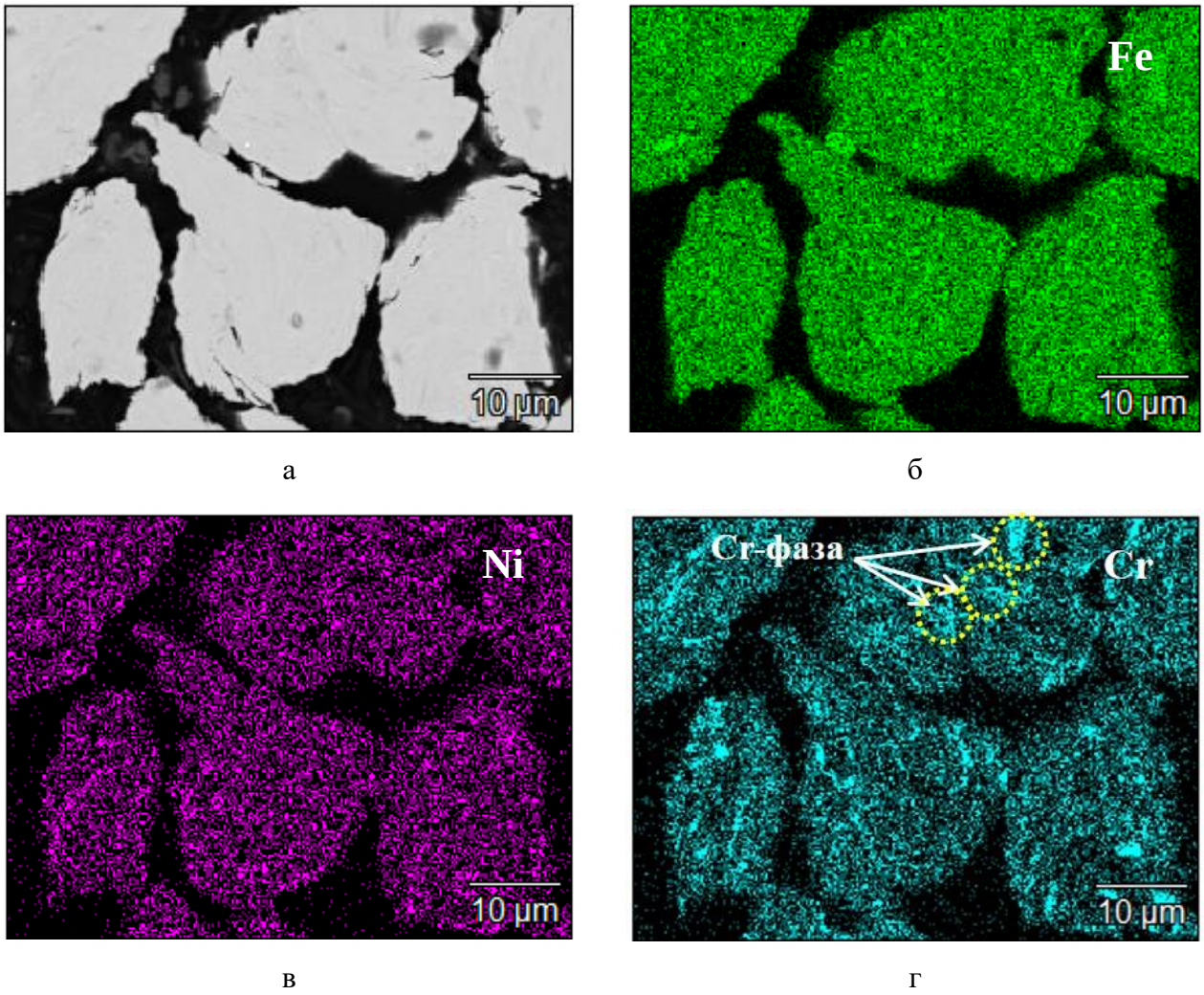


Рисунок 91 – Рентгенограммы порошковых смесей Fe-Co-Ni-Cr после обработки в смесителях Turbula, МПП-1 и «Активатор-2s» [257]

Использование ПЦМ «Активатор-2s» с высокой мощностью позволяет интенсифицировать процессы формирования композиционных гранул Fe-Co-Ni-Cr [257]. При такой обработке формируются крупные агломераты, содержащие все компоненты смеси и почти

не отличающиеся по химическому составу (рисунок 92 а). При картировании данных порошковых смесей установлено, что все элементы, кроме хрома, распределены равномерно (рисунок 92 б, в). Некоторые области внутри агломератов характеризуются повышенным содержанием хрома (рисунок 92 г). Тем не менее, размер этих неоднородностей не превышает 2-3 мкм. Учитывая хорошую взаимную растворимость Cr с основными компонентами связки можно предположить, что полная гомогенизация по химическому составу произойдет в процессе ГП за счет протекания диффузионных процессов. Поэтому данный режим смешивания выбран в качестве оптимального для порошковых смесей Fe-Co-Ni-Cr.



а б

в г

Рисунок 92 – Структура порошковой смеси Fe-Co-Ni-Cr после обработки в ПЦМ «Активатор-2s» (а) и карты распределения, построенные в характеристическом рентгеновском излучении железа (б), никеля (в) и хрома (г)

Проведено исследование зависимостей механических свойств горячепрессованных сплавов Fe-Co-Ni-Cr от концентрации Cr и от режимов смешивания порошков. В таблице 40 представлены значения физико-механических свойств ГП образцов. Видно, что добавка хрома

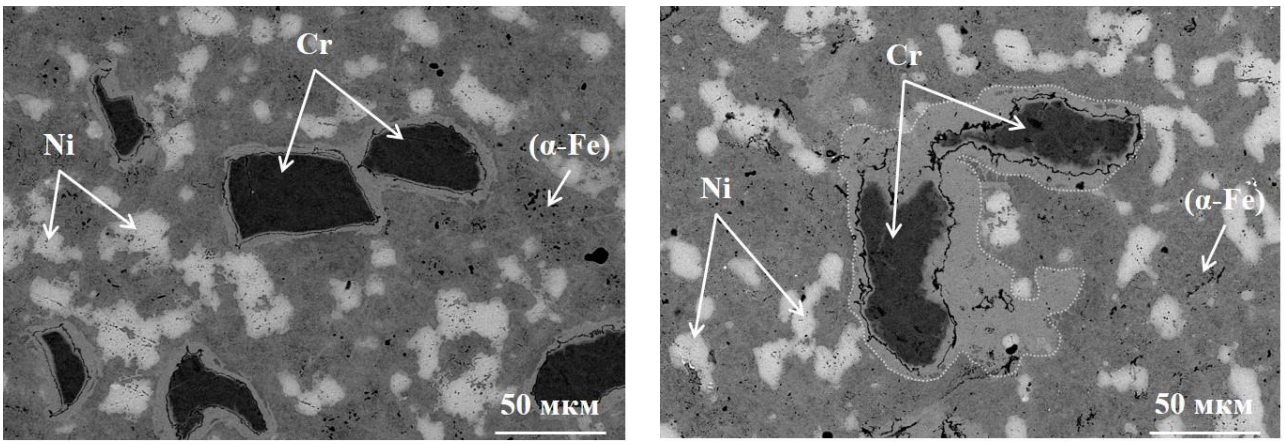
приводит к существенному повышению прочности в том случае, если хром вводился в порошковую смесь с помощью ПЦМ «Активатор-2s» (Акт), обеспечивающем равномерное распределение хрома. Максимальные значения прочности и твердости достигаются при 7 % Cr. Увеличение концентрации до 15 % Cr приводит к снижению прочности.

Структура сплава оказывает сильное влияние на механические свойства. Образцы состава Fe-Co-Ni-7%Cr из смесей, полученных в смесителях Turbula и МПП-1, имели в 2 раза более низкую прочность, 1450 и 1640 МПа соответственно.

Таблица 40 – Физико-механические свойства горячепрессованных образцов Fe-Co-Ni – X% Cr

Состав сплава (вид смесителя)	Пористость, %	$\sigma_{изг}$, МПа	Твердость, HRB
Fe-Co-Ni (Активатор-2s)	3,2	1980 ± 20	109 ± 1
Fe-Co-Ni-5%Cr (Активатор-2s)	3,5	3080 ± 20	114 ± 1
Fe-Co-Ni-7%Cr (Активатор-2s)	3,5	3220 ± 30	114 ± 1
Fe-Co-Ni-10%Cr (Активатор-2s)	3,7	3030 ± 50	114 ± 1
Fe-Co-Ni-15%Cr (Активатор-2s)	3,5	2770 ± 50	113 ± 1
Fe-Co-Ni-7%Cr (МПП-1)	3,8	1640 ± 45	101 ± 2
Fe-Co-Ni-7%Cr (Turbula)	3,8	1450 ± 60	94 ± 2

Основной причиной пониженных значений прочности и твердости спеченных образцов их смесей, приготовленных в смесителях Turbula и МПП-1, является неоднородность структуры. На рисунке 93 представлены типичные структуры данных образцов. Зерна фазы Cr имеют размеры 50 мкм и более, что значительно превышает размер зерен никеля и твердого раствора кобальта в железе. Хром слабо растворен в основных компонентах матрицы. Взаимная диффузия хрома с железом прослеживается по наличию тонких ободков вокруг зерен хрома. Их толщина в образце Fe-Co-Ni-7%Cr (Turbula) не превышает 2-3 мкм (рисунок 93 а). Обработка порошковых смесей в ПЦМ МПП-1 приводит к активации диффузионных процессов и увеличению удельной поверхности частиц хрома за счет их деформирования. По этим причинам толщина ободков, обогащенных хромом, в образцах Fe-Co-Ni-7%Cr (МПП-1) выше и составляет 10-20 мкм (рисунок 93 б).



а б

Рисунок 93 – Структура горячепрессованных образцов Fe-Co-Ni-7%Cr из порошковых смесей, полученных в смесителе Turbula (а) и МПП-1 (б)

Образцы Fe-Co-Ni-7%Cr (Turbula) и Fe-Co-Ni-7%Cr (МПП-1) имеют одинаковый фазовый состав: твердый раствор на основе α-Fe, никель, хром, что было установлено методом РСА (рисунок 94, таблица 41).

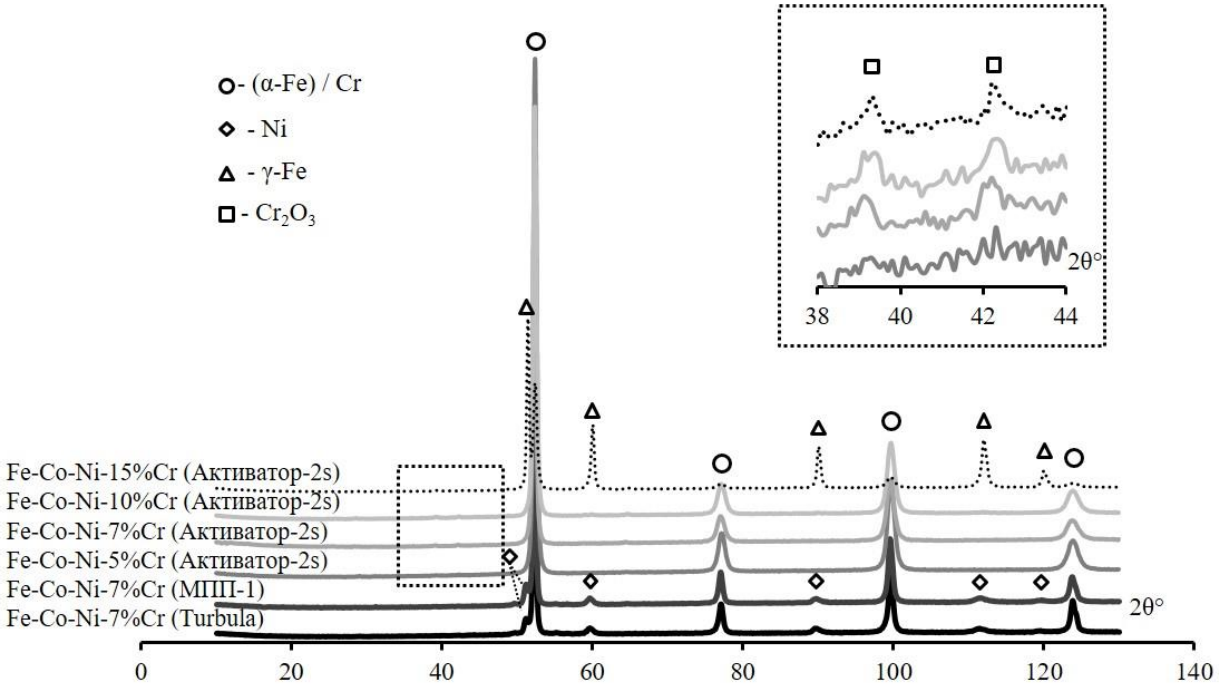


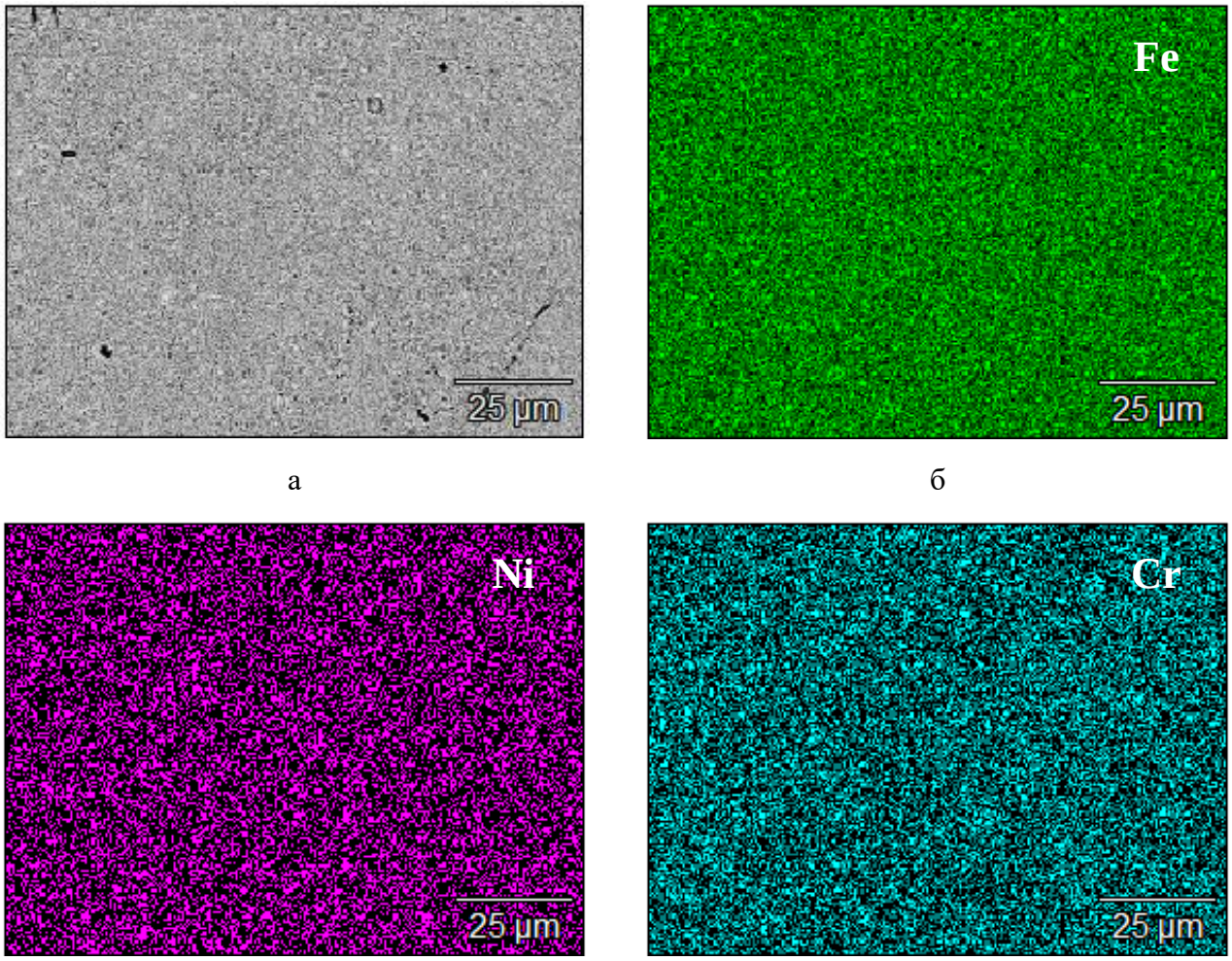
Рисунок 94 –Дифрактограммы горячепрессованных образцов Fe-Co-Ni – X% Cr [257]

Таблица 41 – Фазовый состав горячепрессованных образцов Fe-Co-Ni-X%Cr [257]

Состав сплава (вид смесителя)	Доля фаз, масс. %				
	(α-Fe) / Cr	γ-Fe	Ni	Cr	Cr_2O_3
Fe-Co-Ni (Активатор-2s)	100	-	-	-	-
Fe-Co-Ni-5%Cr (Активатор-2s)	100	-	-	-	-
Fe-Co-Ni-7%Cr (Активатор-2s)	98	-	-	-	2
Fe-Co-Ni-10%Cr (Активатор-2s)	98	-	-	-	2
Fe-Co-Ni-15%Cr (Активатор-2s)	28	70	-	-	2
Fe-Co-Ni-7%Cr (МПП-1)	86		13		1
Fe-Co-Ni-7%Cr (Turbula)	86		13		1

В образцах Fe-Co-Ni-7%Cr (Акт) наследуется гомогенная структура порошковых смесей, все компоненты распределены равномерно (рисунок 95). В результате полного взаимного растворения элементов была сформирована фаза твердого раствора α-Fe, содержавшая никель, кобальт и хром [257]. Также было обнаружено небольшое количество (1-2 %) оксида хрома (таблица 41, рисунок 94).

Как видно из рисунков 93 и 95, основой всех образцов является твердый раствор α-Fe. Ранее в работах [217,255] было установлено, что в образцах типа Fe-Co-Ni-7%Cr (Turbula) и Fe-Co-Ni-7%Cr (МПП-1) данная фаза α-Fe является низколегированной. В ней хорошо растворен весь имеющийся в составе кобальт, но взаимное растворение железа и никеля происходит только в узких прослойках на границах зерен фаз α-Fe и Ni [257].



а б

в г

Рисунок 95 – Структура горячепрессованного образца Fe-Co-Ni-7%Cr (Акт) (а) и карты распределения, снятые в характеристическом излучении железа (б), никеля (в) и хрома (г)

Для того, чтобы оценить вклад растворенного хрома в повышение механических свойств связок Fe-Co-Ni была проведена серия экспериментов по наноиндентированию полированных спеченных образцов. В данном эксперименте образцы можно разделить на 2 группы: однофазные (из порошковых смесей, полученных в ПЦМ «Активатор-2s») и многофазные (Turbula и МПП-1). Усилие, прилагаемое на индентор, выбирали таким образом, чтобы площадь отпечатка была значительно меньше среднего размера структурных составляющих (матрица α-Fe, зерна Ni и Cr). Индентирование образцов проводили с определенным шагом по осям X и Y [257]. Попадание индентора в ту или иную фазу устанавливали по совпадению вида кривых нагружения-разгружения и близким значениям твердости и модуля упругости, указанным в таблице 42, а также глубины отпечатка. Отпечатки на разных структурных составляющих исследовали на растровом электронном микроскопе.

Таблица 42 – Механические свойства структурных составляющих в горячепрессованных образцах Fe-Co-Ni-X%Cr

Состав сплава (вид смесителя)	(α-Fe)		Cr	
	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа
Fe-Co-Ni (Активатор-2s)	4,7±0,2	219±14	-	-
Fe-Co-Ni-5%Cr (Активатор-2s)	6,9±0,2	218±4	-	-
Fe-Co-Ni-7%Cr (Активатор-2s)	6,9±0,1	220±4	-	-
Fe-Co-Ni-10%Cr (Активатор-2s)	6,2±0,3	224±10	-	-
Fe-Co-Ni-15%Cr (Активатор-2s)	6,5±0,4	216±14	-	-
Fe-Co-Ni-7%Cr (МПП-1)	4,3±1,0	221±13	9,5±0,5	248±22
Fe-Co-Ni-7%Cr (Turbula)	4,0±0,3	232±20	11,9±1,0	266±22

Интенсивная пластическая деформация порошковых смесей в ПЦМ «Активатор-2s» приводит к полному растворению никеля в железе. После горячего прессования химический состав фазы α-Fe полностью сохраняется, в ней равномерно растворено 15 % Co и 10 % Ni. Из результатов, представленных в таблице 42, видно, что полное растворение Ni в твердом растворе α-Fe приводит к повышению твердости на 10-20 % (с 4,0 до 4,7 ГПа). Также следует учитывать, что рост твердости может быть связан с уменьшением размера зерна и, следовательно, увеличением вклада поверхности межзеренных границ.

Хромосодержащие образцы были получены по аналогичной схеме (МЛ с последующим ГП) и, как показано на рисунке 94, хром удалось полностью растворить в матрице. Интересно, что наличие в матрице (α-Fe) нескольких процентов хрома приводит к дополнительному повышению твердости на 50 % – до 6,9 ГПа. Лучшее сочетание механических свойств продемонстрировали образцы с 5-7 % Cr (таблица 42). При этом средний размер зерна, как и в образце Fe-Co-Ni (Акт), составлял 350 нм. Таким образом, при механическом легировании связки Fe-Co-Ni хромом, преобладающий механизм упрочнения не связан с измельчением структуры.

Результаты испытаний механических свойств (как локальных, так и объемных) показали, что именно растворение хрома в матрице (α-Fe) приводит к существенному упрочнению. Однако данный факт не может быть объяснен только твердорастворным упрочнением, так как диаметр атомов Co, Ni и Cr близок к диаметру атома Fe (124-130 пм и 126 пм), и замещение ими атомов Fe в кристаллической решетке должно в равной степени приводить к ее искажениям.

Одной из вероятных причин упрочнения связки является уменьшение энергии дефектов упаковки в кристаллах железа при введении хрома. В работах [258,259] показано, что растворение Co, Ni и Cr по-разному влияет на энергию дефектов упаковки. В случае рассматриваемых элементов только добавка Cr приводит к уменьшению данного параметра.

Энергия дефекта упаковки определяет величину расщепления полной дислокации на частичные, тем самым влияя на характер дислокационной структуры. При пониженном значении энергии образуются широкие дефекты упаковки, которые затрудняют поперечное скольжение и переползание дислокаций, то есть значительно увеличивают стадию деформации, связанную с движением дислокаций по первичным плоскостям скольжения {110}, {211} и {123}.

Кроме того, наночастицы фазы Cr_2O_3, обнаруженные при исследованиях компактных образцов методом РФА и ПЭМ, выполняют роль упрочняющей фазы. Оксиды не содержались в порошке непосредственно после его обработки в ПЦМ. Поэтому в процессе горячего прессования хром провзаимодействовал с адсорбированным кислородом с образованием ультрадисперсных частиц Cr_2O_3 со средним размером 40 нм, которые затрудняют движение дислокаций при деформации (рисунок 96).

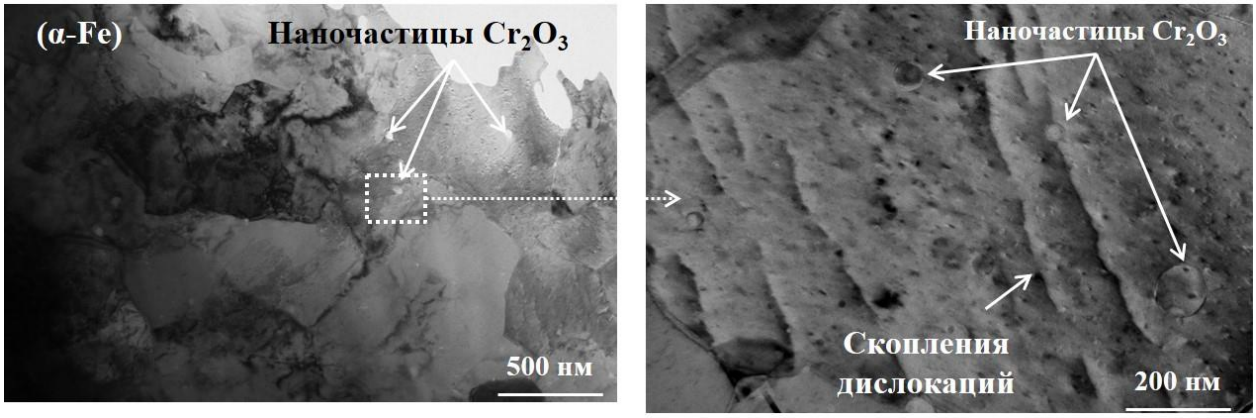
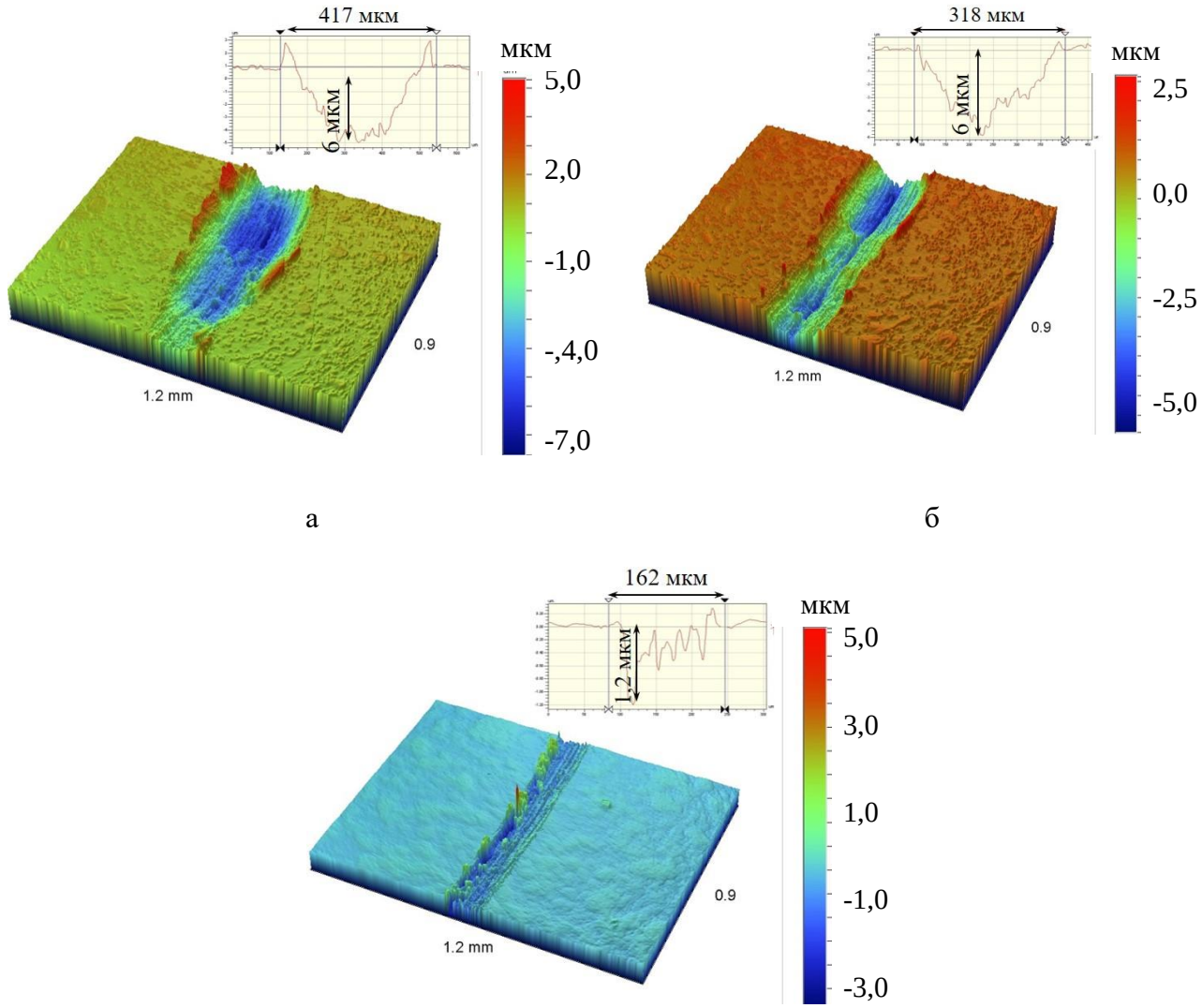


Рисунок 96 – Структура горячепрессованного образца Fe-Co-Ni-7%Cr, изготовленного из МЛ-смеси

Трибологические испытания связок Fe-Co-Ni-7%Cr с разными типами микроструктуры проводились по схеме «стержень-диск». В качестве контртела использован шарик диаметром 3 мм из спеченного оксида алюминия [257].

На рисунке 97 показаны 2D и 3D профили дорожек износа на образцах после испытаний. Видно, что дорожки имеют разную геометрию, что связано с реализацией разных механизмов изнашивания.



а б

в

Рисунок 97 – 2D и 3D профили дорожек износа после трибологических испытаний образцов связок Fe-Co-Ni-7%Cr из порошковых смесей, полученных в смесителях Turbula (а), МПП-1 (б) и «Активатор» (в) [257]

На образцах из порошковых смесей Fe-Co-Ni-7%Cr, полученных в смесителях Turbula и МПП-1, дорожки имеют непостоянную форму: периодические сужения и расширения с локальными увеличениями глубины дорожки (максимум – 6 мкм). Такой характер износа указывает на то, что в процессе испытаний происходило периодическое продавливание контртелом поверхности образцов. Такое возможно, если напряжения Герца превышают предел текучести материала и, наряду со скольжением, проходит пластическая деформация. В наиболее прочном образце Fe-Co-Ni-7%Cr (Акт) дорожка износа имела постоянные размеры – ширина около 160 мкм и толщина до 1,2 мкм [257]. Этот образец имеет наибольшую твердость (6,9 ГПа) матрицы на основе α-Fe, легированной Cr, что на 70% выше по сравнению с образцами,

полученными из смесей, приготовленных в других смесителях. Кроме того, этот твердый раствор упрочнён частицами Cr_2O_3. Это препятствует развитию пластической деформации приповерхностных участков, и износ происходит по механизму абразивного истирания образца контртелом.

В таблице 43 приведены данные, полученные при расчете приведенного износа для исследованных образцов связок Fe-Co-Ni-Cr. Связка Fe-Co-Ni-7%Cr (Акт) характеризуется на порядок более высокой износостойкостью и постоянной формой дорожки износа, о чем свидетельствует анализ минимальной и максимальной ширины (b_{min} и b_{max}) и глубины (d_{min} и d_{max}) дорожки износа. Поэтому данная связка представляет наибольший интерес для алмазного режущего инструмента.

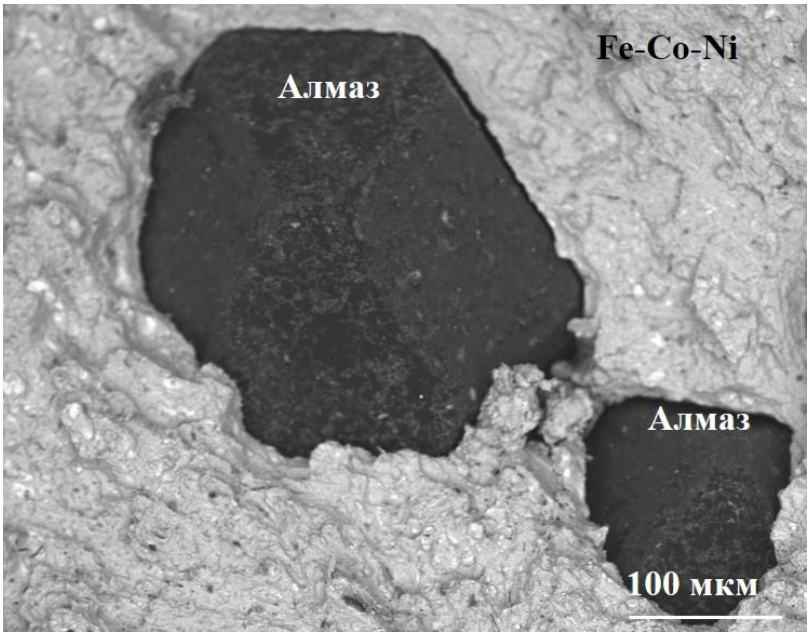
Таблица 43 – Приведенный износ образцов и геометрические параметры дорожек износа [257]

Образец	Прив. износ, 10^{-5}·мм^3/Н/м	b_{min}, мкм	b_{max}, мкм	d_{min}, мкм	d_{max}, мкм
Fe-Co-Ni-7%Cr (Turbula)	11,5	220	420		6
Fe-Co-Ni-7%Cr (МПП-1)	12,3	250	320		6
Fe-Co-Ni-7%Cr (Активатор-2s)	1,1	-	165	-	1,2

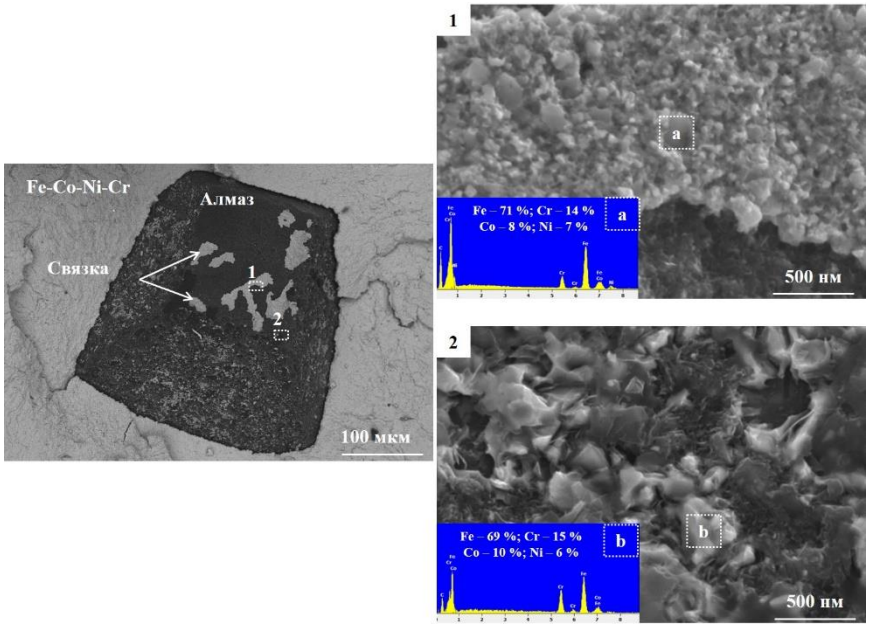
Для оценки адгезии связок по отношению к алмазу были изготовлены горячепрессованные сегменты, содержащие монокристаллы алмаза. Затем получены изломы сегментов и исследована поверхность разрушения на границе раздела «алмаз-связка».

В сегментах с исходной связкой Fe-Co-Ni поверхность алмазных монокристаллов на изломах была свободна от металлических компонентов (рисунок 98 а). Наличие в связке растворенного хрома приводит к улучшению ее адгезии к алмазу. Как видно на рисунке 98 б, значительная часть поверхности алмаза покрыта крупными участками налипшей связки (около 100 мкм^2) (вкладка 1). Кроме того, почти вся поверхность алмаза покрыта отдельными кристаллитами связки размерами до 300 нм (вкладка 2). Исследование химического состава данных областей показало наличие хрома в количестве примерно в 2 раза большем, чем в среднем в образце.

При исследовании границы раздела «алмаз-связка» методами ПЭМ, СПЭМ и ЭДС установлено, что на частично графитизированной поверхности алмаза присутствует слой, обогащенный хромом (рисунок 99 а,б). Анализ электронной дифракции показал, что данная фаза представляет собой карбид хрома Cr_3C_2, так как имеет орторомбическую кристаллическую решетку и соответствующий набор семейств плоскостей (рисунок 99 в).

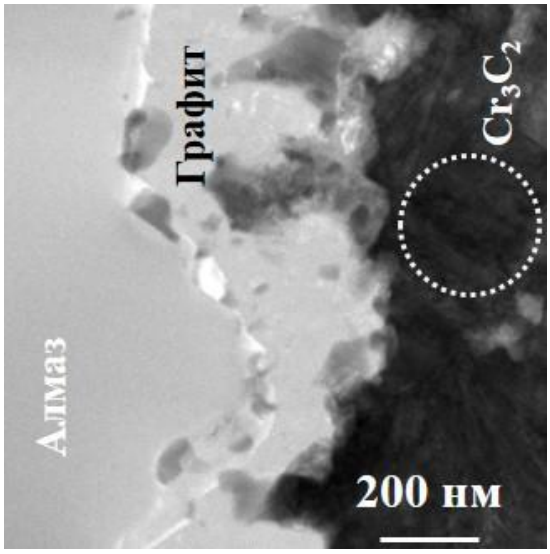


а

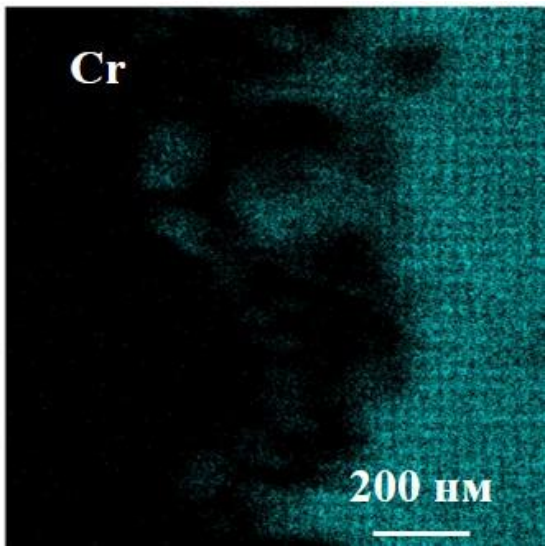


б

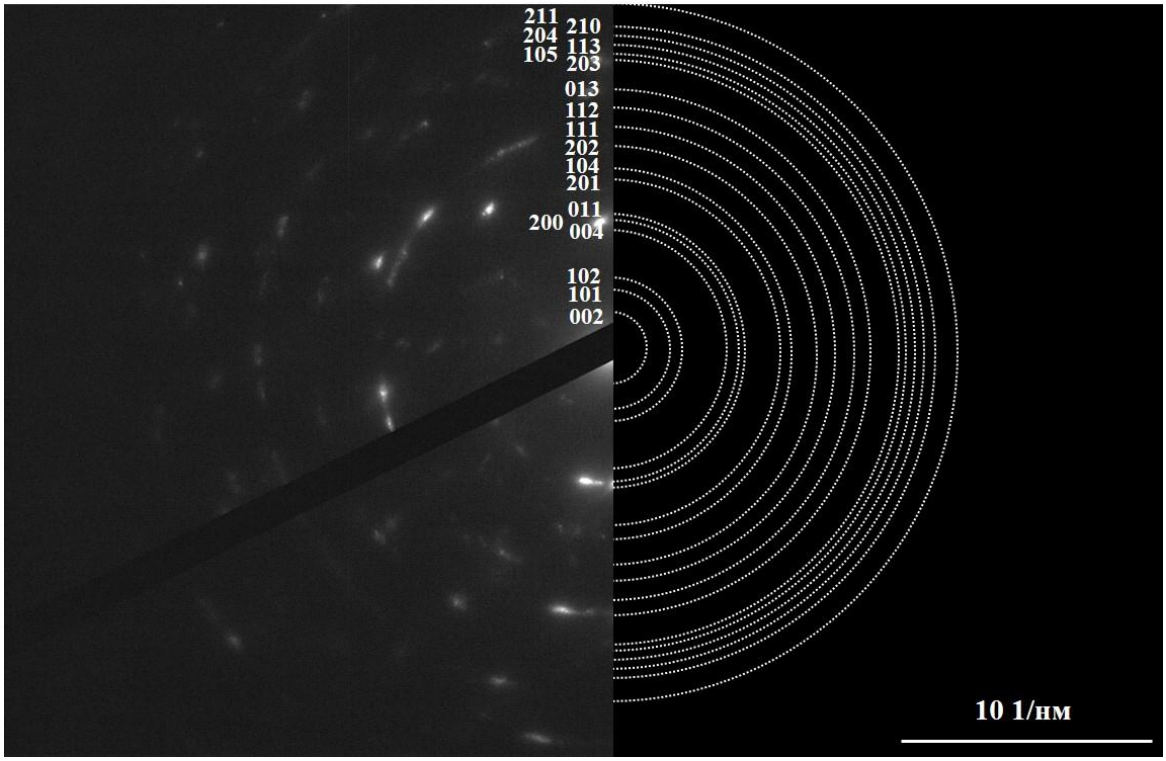
Рисунок 98 – Поверхность разрушения горячепрессованных образцов Fe-Co-Ni (а) и Fe-Co-Ni-7%Cr (б), содержащих алмазные монокристаллы.



а



б



в

Рисунок 99 – Изображение границы раздела «алмаз-связка», полученное методом ПЭМ (а), ЭДС-карта с данной области в характеристическом излучении хрома (б) и электронная дифракция, полученная с выделенной штриховой линией области (в)

По результатам исследований связок в системе Fe-Co-Ni-Cr можно сделать следующие выводы. Установлен оптимальный режим МЛ в ПЦМ, при котором образуется однофазный твердый раствор α-Fe с равномерным распределением хрома по объему зерен. Исследована зависимость механических свойств горячепрессованных связок Fe-Co-Ni-Cr от концентрации и

способа введения хрома. Наибольшей прочностью (3220 МПа) и твердостью (114 HRB) обладает связка Fe-Co-Ni-7%Cr из порошковых смесей, полученных в ПЦМ «Активатор-2s». Твердый раствор на основе α-Fe состава Fe-Co-Ni-7%Cr с полностью растворенным хромом на порядок превосходят по износостойкости связки аналогичного состава, содержащие хром в виде отдельной фазы. Это указывает на перспективность практического применения данной многокомпонентной связки в алмазном инструменте для обработки резанием высокоабразивных материалов [257].

Равномерное распределение хрома в связке Fe-Co-Ni-7%Cr оказывает положительное влияние на ее адгезию к алмазному монокристаллу. Улучшение адгезии установлено качественно при исследовании поверхности алмазных монокристаллов на изломах алмазосодержащих сегментов и обеспечивается благодаря формированию подслоев карбида хрома Cr_3C_2 [257].

5.4. Испытания кольцевых сверл с комплексно модифицированными адгезионно-активными связками по резке железобетона с использованием охлаждающей жидкости

По результатам исследований механических и трибологических свойств металлических связок на основе Fe-Ni-Mo и Fe-Co-Ni были выбраны оптимальные составы, обладающие сочетанием высокой твердости, прочности и износостойкости. Данные связки были использованы для изготовления алмазного инструмента – кольцевых сверл и отрезных сегментных дисков.

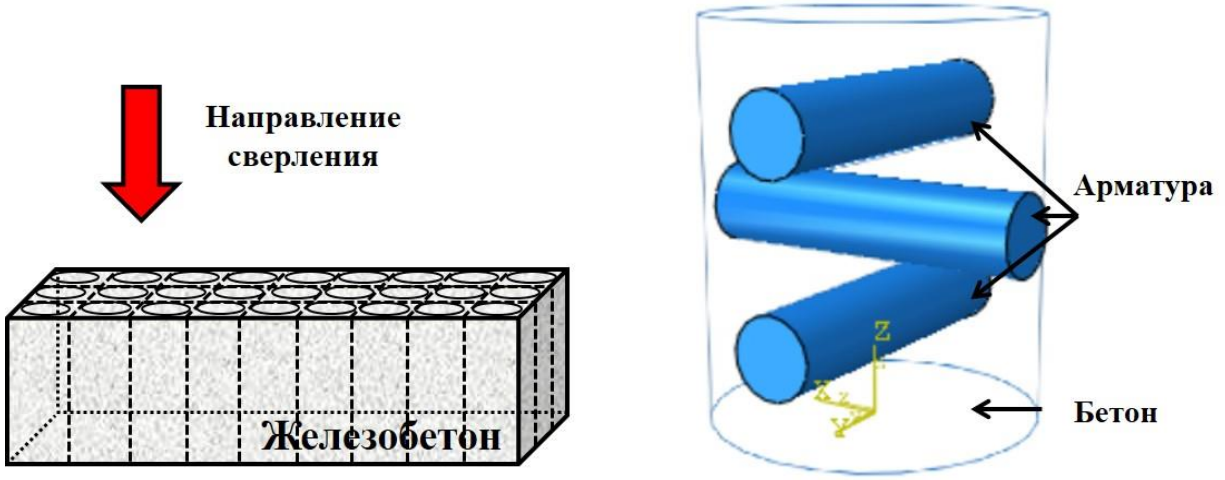
5.4.1. Испытания кольцевых сверл со связками на основе Fe-Ni-Mo

По результатам исследований механических и трибологических свойств связок Fe-Ni-Mo было установлено, что комплексное модифицирование наночастицами различной природы и геометрии приводит к повышению прочности на 15 %, уменьшению среднего размера зерна на 50 % и двукратному увеличению износостойкости [244]. Из составов, обладающих лучшим комплексом механических свойств и износостойкости были изготовлены алмазосодержащие сегменты для сверл.

Для стендовых испытаний в соотвествии с разработанным ТИ 01-02066500-2024 (Приложение А) были изготовлены образцы инструмента со связками пяти составов: 1) с базовой связкой Fe-Ni-Mo (далее – М), 2-3) с упрочнением одним видом наночастиц М + 0,2 % УНТ и М + 0,2 % h-BN; 4) с комплексным наномодифицированием двумя типами наночастиц М + 0,1 % УНТ + 0,1 % h-BN; 5) с комплексным наномодифицированием тремя типами наночастиц М + 0,1 % УНТ + 0,1 % h-BN + 0,69 % WC [260].

Для испытаний были изготовлены кольцевые сегментные сверла диаметром 52 мм. Концентрация алмаза во всех образцах сверл была одинаковой – 20 об. %.

В качестве обрабатываемого материала использовались железобетонные плиты размером 1000×500×120 мм со степенью армирования 25 %. При каждом проходе сверло осуществляло рез 3-х стальных элементов суммарной площадью 19 см^2. Общая поверхность обрабатываемого железобетонного изделия при одном проходе составляла 196 см^2 (схема представлена на рисунке 100). По результатам испытаний был оформлен отчет (Приложение В).



а б

Рисунок 100 – Схематическое изображение обрабатываемой бетонной плиты (а) и структура керна (б)

Износ инструмента в процессе испытаний определяли по изменению высоты сверла с погрешностью 0,05 мм. Состояние рабочей поверхности сегментов после испытаний анализировали с помощью изображений, полученных на оптическом микроскопе AXIO Imager A1 (подсчет количества целых, поврежденных и вырванных алмазных зерен) и сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400 (характер взаимодействия связки и алмазного зерна).

На рисунке 101 представлены зависимости износа сегментов алмазных кольцевых сверл от глубины сверления железобетона. Данные зависимости в основном являются линейными с небольшими отклонениями на начальной стадии приработки (около 10 проходов, то есть 1,2 м реза). Близкое расположение всех кривых в этой области, отсутствие определенной зависимости от состава и, следовательно, от механических свойств связки, объясняется тем, что отсутствует ее абразивный износ. Установленное для всех инструментов уменьшение высоты сегмента связано только с частичным разрушением алмазных монокристаллов и меньшей высотой их выступания над поверхностью сегмента.

По расхождению кривых после 10 проходов по железобетону можно сделать вывод о полном износе поверхностного слоя алмазов и о начале износа связки. На этой стадии

испытанные инструменты по износостойкости можно разделить на 3 группы. Самой высокой скоростью износа характеризовался инструмент со связкой М + 0,2 % h-BN. Такой характер износа наблюдается, несмотря на наличие повышенной концентрации h-BN, являющегося сухой смазкой и снижающего коэффициент трения. В этом случае износостойкость инструмента коррелирует с пределом прочности при изгибе связки.

Во вторую группу инструментов по износостойкости входят сверла с исходной связкой М и с добавкой 0,2 % УНТ. Средняя скорость их износа после прохождения стадии приработки составляла 0,35 мм/м, что примерно в 2 раза меньше, чем у инструмента со связкой М + 0,2 % h-BN.

Связки с комплексным упрочнением М + 0,1 % УНТ + 0,1 %h-BN и М + 0,1 % УНТ + 0,1 %h-BN + 0,69 % WC обеспечивают максимальную износостойкость инструмента. Как показано на рисунке 101, к концу испытаний изменение высоты сегментов данных сверл не превышало 1 мм. Причем инструмент с нанодобавкой WC продемонстрировал более высокую износостойкость. Также следует отметить, что связки с комплексным наномодифицированием обеспечивали стабильную работу инструмента и не приводили к заполировыванию рабочего слоя. Это видно по постоянному углу наклона кривых на рисунке 101.

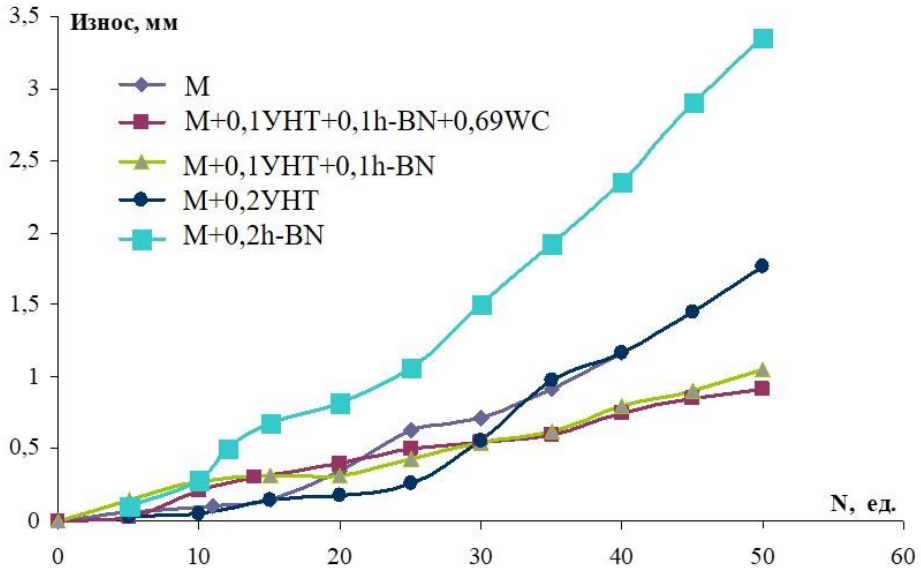


Рисунок 101 – Зависимость износа алмазных сегментов (по высоте) от количества проходов

Скорость сверления при использовании наиболее прочных связок была примерно одинаковой и варьировалась в диапазоне 3,2 – 3,5 см/мин (таблица 44). Большое отличие по скорости наблюдалось только при обработке инструментом со связкой М + 0,2 % h-BN (около 4 см/мин). В данном случае быстрый износ связки приводил к преждевременному вырыву из сегмента алмазных зерен, которые, находясь в зоне резания, ускоряли износ инструмента. Это

может свидетельствовать о низкой эффективности использовании алмаза в инструменте. Связка М + 0,2 % h-BN из-за повышенного износа обеспечивает работу одного алмазного слоя в течение более короткого промежутка времени.

Таблица 44 – Средняя скорость сверления железобетона инструментами с различными связками после прохождения стадии приработки

Состав связки	Скорость сверления, см/мин
М	3,22
М +0,1УНТ+0,1h-BN	3,36
М+0,1УНТ+0,1h-BN+0,69WC	3,28
М+0,2h-BN	3,96
М+0,2УНТ	3,52

Анализ поверхности сегментов после испытаний

Одним из важнейших свойств связки, оказывающих влияние на служебные характеристики инструмента, является прочность алмазоудержания, которая. определяет критическую глубину заделки и высоту выступания алмазного зерна, при котором обеспечивается его закрепление. Для оценки прочности алмазоудержания связок был проведен анализ поверхности сегментов после испытаний и определено процентное соотношение неповрежденных, изношенных и вырванных зерен. Как видно на рисунке 102, доля неповрежденных алмазов в рабочем слое всех инструментов была приблизительно одинаковой и составила 12-15 %. Только в случае инструмента со связкой М+0,2%h-BN их количество достигало 18 %.

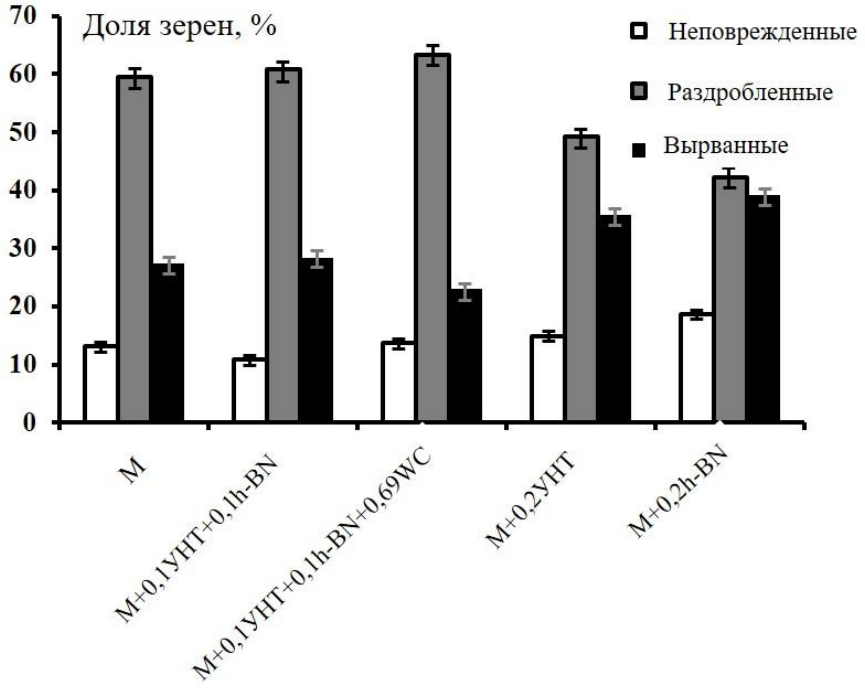
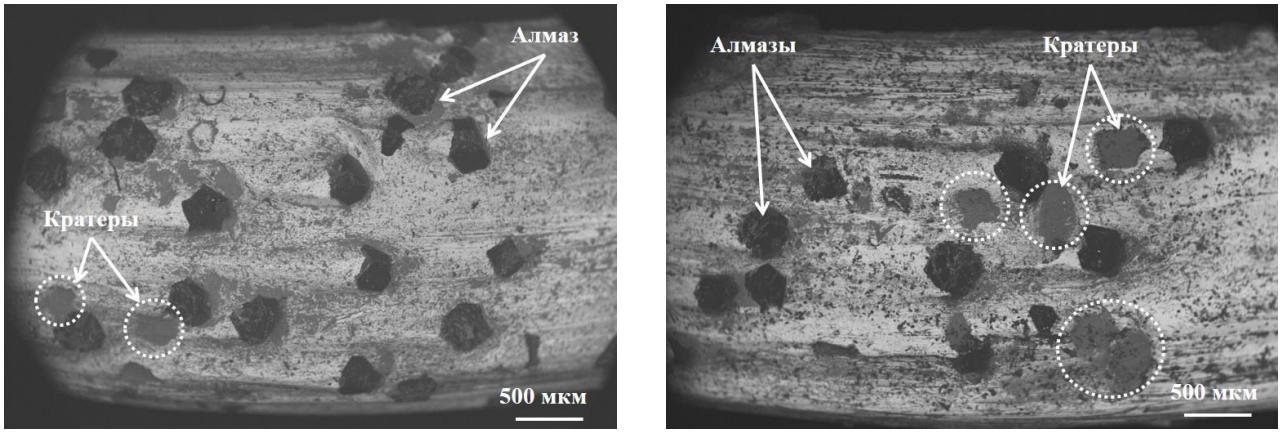


Рисунок 102 – Состояние зерен алмаза на поверхности сегментов после испытаний инструментов с различными связками

Доля алмазов, выпавших из рабочего слоя сегмента в процессе резания, отличается существенно и достаточно близко коррелирует с пределом прочности связок (таблицы 43, 44). Количество кратеров, оставшихся на месте алмазных монокристаллов, в инструментах со связками М+0,2% УНТ и М+0,2% h-BN достигало 40 %. В инструменте с самой прочной связкой в случае комплексного наномодифицирования М + 0,1% УНТ + 0,1% h-BN + 0,69% WC их доля была почти в 2 раза меньше (рисунок 103).

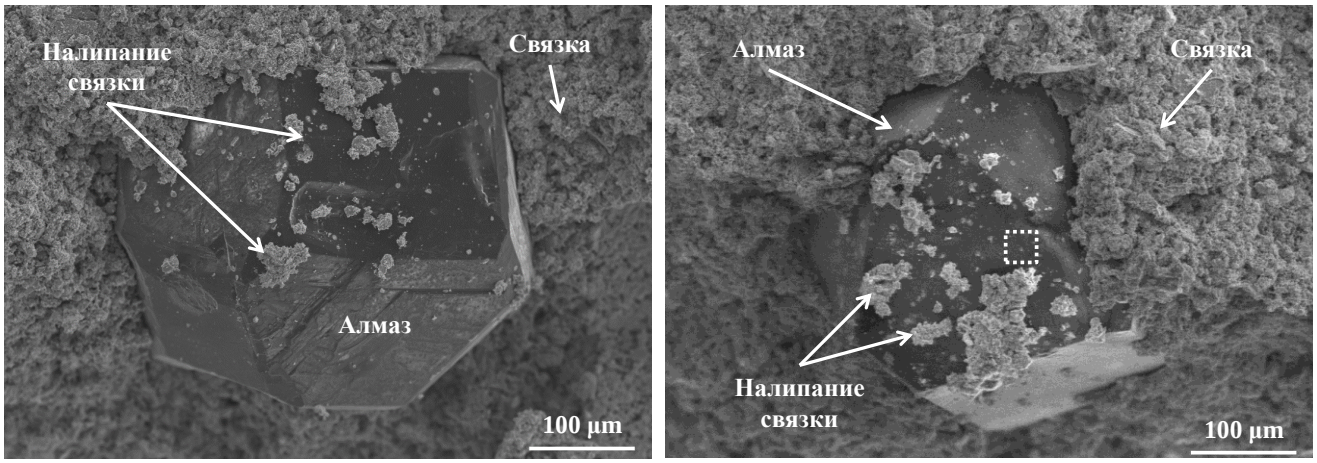


а б

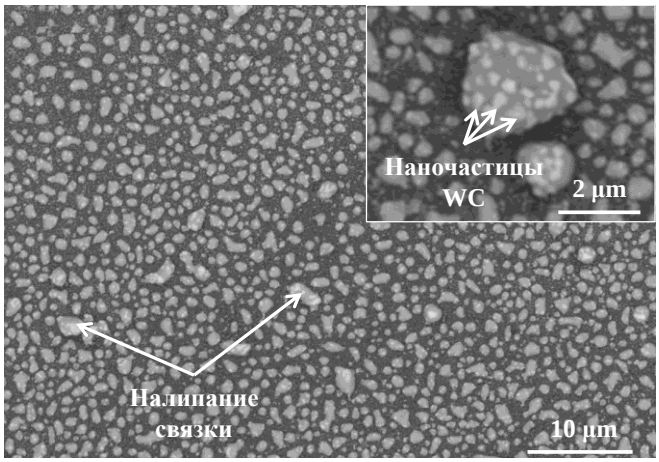
Рисунок 103 – Поверхность сегментов со связками М+0,1УНТ+0,1h-BN+0,69WC (а) и М+0,2h-BN (б) после испытаний

Исследование изломов сегментов

Помимо повышенных механических свойств и износостойкости связки с комплексным наномодифицированием характеризуются более высокой адгезией к алмазным монокристаллам, благодаря чему возможно их надежное удержание в рабочем слое сегмента. Проведено сравнение поверхности алмаза на изломах сегментов с исходной связкой М и наномодифицированной связкой М+0,1УНТ+0,1h-BN+0,69WC (рисунок 104). Установлено, что базовая связка М характеризуется высокой адгезией к алмазу. Это видно по наличию налипших областей связки на алмазе и отсутствию крупных трещин на гарнице раздела «металл-алмаз» (рисунок 105 а). Наличие наночастиц WC положительно влияет на адгезию алмаза к металломатричному композиту (рисунок 105 б). Исследование граней алмаза позволило обнаружить на их поверхности большое количество вольфрамосодержащих областей связки размером от 0,5 до 2 мкм (рисунок 104 в).



а б



б

Рисунок 104 – Структура изломов алмазосодержащего сегмента с базовой связкой М (а), со связкой М+0,1УНТ+0,1h-BN+0,69WC (б) и изображение поверхности грани алмаза из области, выделенной белым прямоугольником (в)

При взаимодействии алмазного монокристалла с наночастицами WC большую роль играют примесные фазы W_2C и WO_3, присутствующие в нанопорошке, а также графит на поверхности алмаза, образующийся при спекании в присутствии металла-катализатора . При контакте с графитом фаза W_2C карбидизируется до WC, а WO_3 восстанавливается с последующей карбидизацией до WC. Химическая связь наночастиц WC со связкой обеспечивается в результате частичного растворения в железе и никеле при температуре 950 ºС (5-7 масс. %). Это приводит к улучшению закрепления алмазных монокристаллов в связке. Результаты работы [261] свидетельствуют о том, что для формирования покрытия WC на алмазе не обязательно наличие механического контакта наночастиц с монокристаллом. Покрытие формируется по газотранспортному механизму при массопереносе газообразного WO_3 к поверхности алмаза, его хемосорбции, восстановления и карбидизации. Реализация газотранспортного механизма подтверждается термодинамическими расчетами и исследованиями химического состава областей, прилегающих к границе раздела «алмаз-связка», где концентрация вольфрама на поверхности алмаза превышает среднюю по объему материала [261].

5.5. Испытания АОСК со связками на основе Fe-Co-Ni

Для изготовления экспериментальной серии АОСК по разработанной ТИ 01-02066500-2024 (Приложение А), предназначенных для резки железобетона, были использованы связки на основе Fe-Co-Ni. Проведены стендовые испытания инструмента с базовой связкой Fe-Co-Ni, а также со связками, в которых реализованы различные подходы к упрочнению и повышению адгезии: 1) с адгезионно активным по отношению к алмазу компонентом Fe-Co-Ni-Ti; 2) с комплексным модифицированием наночастицами h-BN, УНТ и WC [262].

Состав базовой связки – 75 % Fe – 15 % Co – 10 % Ni (далее – Fe-Co-Ni, здесь и далее масс. %) – выбран в качестве оптимального по результатам исследования влияния состава и реима обрабоки в ПЦМ на механические и трибологические свойства [217]. Она характеризуется высокой прочностью ($\sigma_{изг}$=1900 МПа) и пластичностью, благодаря чему обеспечивается надежное удержание зерен сверхтвердого материала в рабочем слое.

Для усовершенствования данной связки были опробованы два подхода.

Первый подход основывался на легировании сильным карбидообразующим компонентом – титаном, благодаря которому на границе раздела «алмаз-связка» образуется промежуточный слой карбида титана. Данный слой повышает адгезию связки к алмазу и нивелирует разницу их коэффициентов термического расширения, что позволяет увеличить трещиностойкость (рисунок 105). Несмотря на очевидные достоинства титана, в порошковых связках на основе железа он применяется достаточно редко. Это связано с его низкой растворимостью в железе, кобальте и никеле, склонностью к формированию интерметаллидных соединений, высокая концентрация

которых может приводить к охрупчиванию. Данная проблема была решена путем использования в качестве прекурсора гидрида титана TiH_2 [255]. Это позволило максимально равномерно распределить титан в объеме связки и создать высокую удельную поверхность контакта между частицами титансодержащего компонента и алмазом.

Второй подход заключался в комплексном модифицировании связки наночастицами порошков карбида вольфрама WC и гексагонального нитрида бора h-BN, а также углеродными нанотрубками УНТ [244]. Добавка WC позволяет повысить механические свойства связки и создать самоорганизующиеся защитные WC-покрытия на поверхности алмазных монокристаллов непосредственно в процессе горячего прессования (ГП) сегментов [263]. Частицы h-BN препятствуют рекристаллизации зерен матрицы при ГП. Нанотрубки УНТ упрочняют связку по механизму Орована и могут способствовать сохранению алмазов, частично подавляя процесс графитизации. Совместное использование наночастиц WC, h-BN, УНТ при комплексном модифицировании связки алмазного инструмента позволяет добиться синергетического эффекта от их введения (рисунок 105).

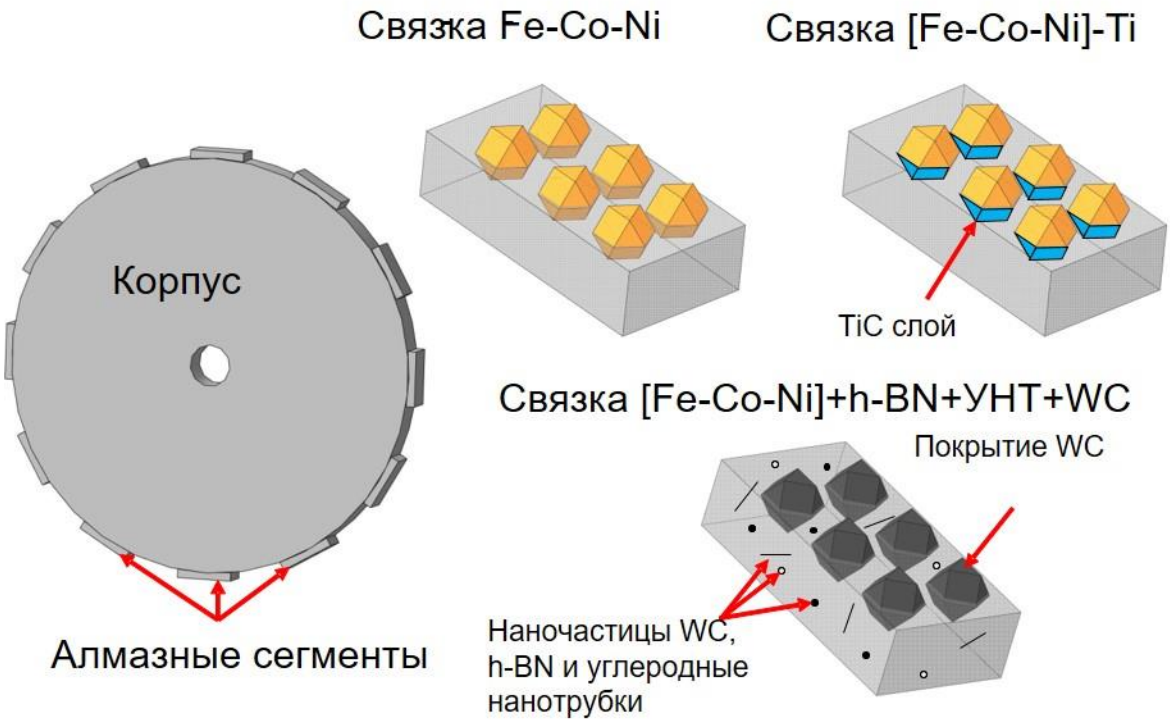


Рисунок 105 – Схематическое изображение отрезного сегментного диска (ОСД) и сегментов с различными типами связки

На основании результатов, полученных ранее и представленных в разделах 5.1-5.3, были выбраны составы связок с модифицирующими добавками, которые характеризовались лучшим сочетанием механических и трибологических характеристик – [Fe-Co-Ni] – 3 % Ti и [Fe-Co-

Ni]+0,1 % h-BN + 0,1 % УНТ + 0,69 % WC. Из данных связок были изготовлены сегменты размером 40×4,2×9 мм для дисков диаметром 400 мм. Проведены испытания трех АОСК с каждым вариантом связки. По результатам испытаний был подготовлен отчет (Приложение Г).

Испытания проводили на мостовом отрезном станке «Алмаз-3» (Россия) с водяным охлаждением (10 л/мин) и скоростью вращения 3000 об/мин (рисунок 106). В качестве обрабатываемого материала использовались железобетонные плиты размером 1000×500×150 мм. Армирующей составляющей железобетона служила стальная арматура с диаметром сечения 25 мм. Коэффициент армирования железобетона составлял 6 %. Глубина подачи инструмента на каждый ход была постоянной – 1 мм. Резка железобетонных плит осуществлялась в направлении, перпендикулярном расположению армирующей арматуры.

Износ АОСК фиксировали по изменению диаметра диска, а скорость резания (V, $см^2$/ч) рассчитывали по формуле (16):

$$V = S / \tau, \quad (16)$$

где S – площадь реза, $см^2$;

τ – время резания, ч.

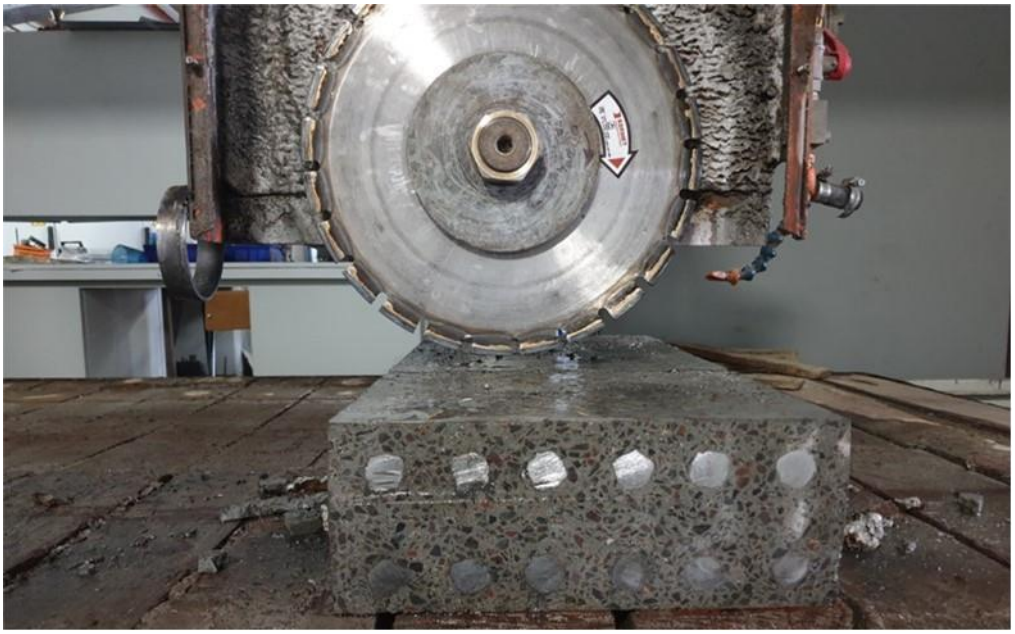
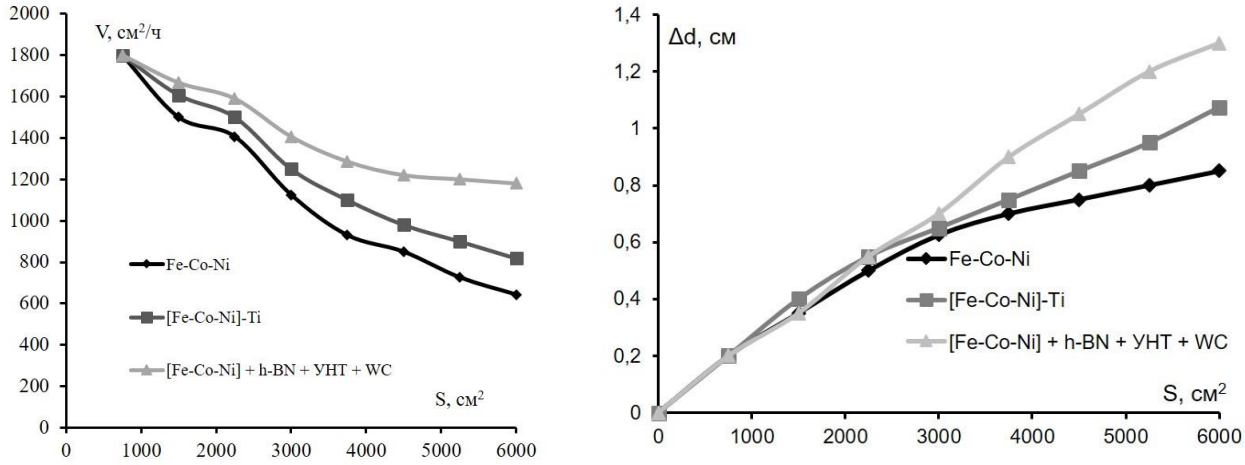


Рисунок 106 – АОСК, установленный на станок для алмазной резки «Алмаз-3» и плита из армированного бетона

Результаты испытаний АОСК с различными составами связки, включающие зависимости скорости резания и износа от площади реза, приведены на рисунке 107.



а б

Рисунок 107 – Изменения скорости резания (а) и износа АОСК (б) в процессе испытаний по резке железобетона

При приработке все диски характеризовались высокой скоростью резания (1500 – 1800 см^2/ч) (рисунок 107 а) и одинаковым износом до суммарной поверхности реза 1000 см^2 (рисунок 107 б), что связано с большой высотой выступа зерен сверхтвердого материала над поверхностью рабочего слоя.

В ходе испытания разница между эксплуатационными характеристиками АОСК с разными связками усиливается. Скорость резания инструмента с базовой связкой уменьшилась до 600 см^2/ч, что на 25 и 50 % ниже, чем у дисков с модифицированными сегментами [Fe-Co-Ni] – Ti и [Fe-Co-Ni] + h-BN + УНТ + WC соответственно. Износ сегментов при достижении суммарной поверхности реза 3000 см^2 носил различный характер.

Самым низким износом и скоростью резания характеризовался инструмент с базовой связкой Fe-Co-Ni, что вызвано «заполировыванием» рабочего слоя. Это было подтверждено при анализе поверхности изношенных сегментов методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 108). Значительная часть алмазных зерен не выступала над поверхностью связки и, следовательно, не принимала участие в процессе резания.

Анализ соотношения целых, разрушенных и вырванных алмазов в рабочем слое АОСК после испытаний показал, что инструменты с базовой связкой Fe-Co-Ni обладали малой долей вырванных алмазов (10 %), что свидетельствует о хорошем алмазоудержании. АОСК со связкой [Fe-Co-Ni] – Ti характеризовались более интенсивным износом и высокой скоростью резания. Это связано с увеличением соотношения целых и вырванных алмазов на поверхности рабочего слоя сегмента (рисунок 108) за счет повышенной адгезии связки к алмазу [262].

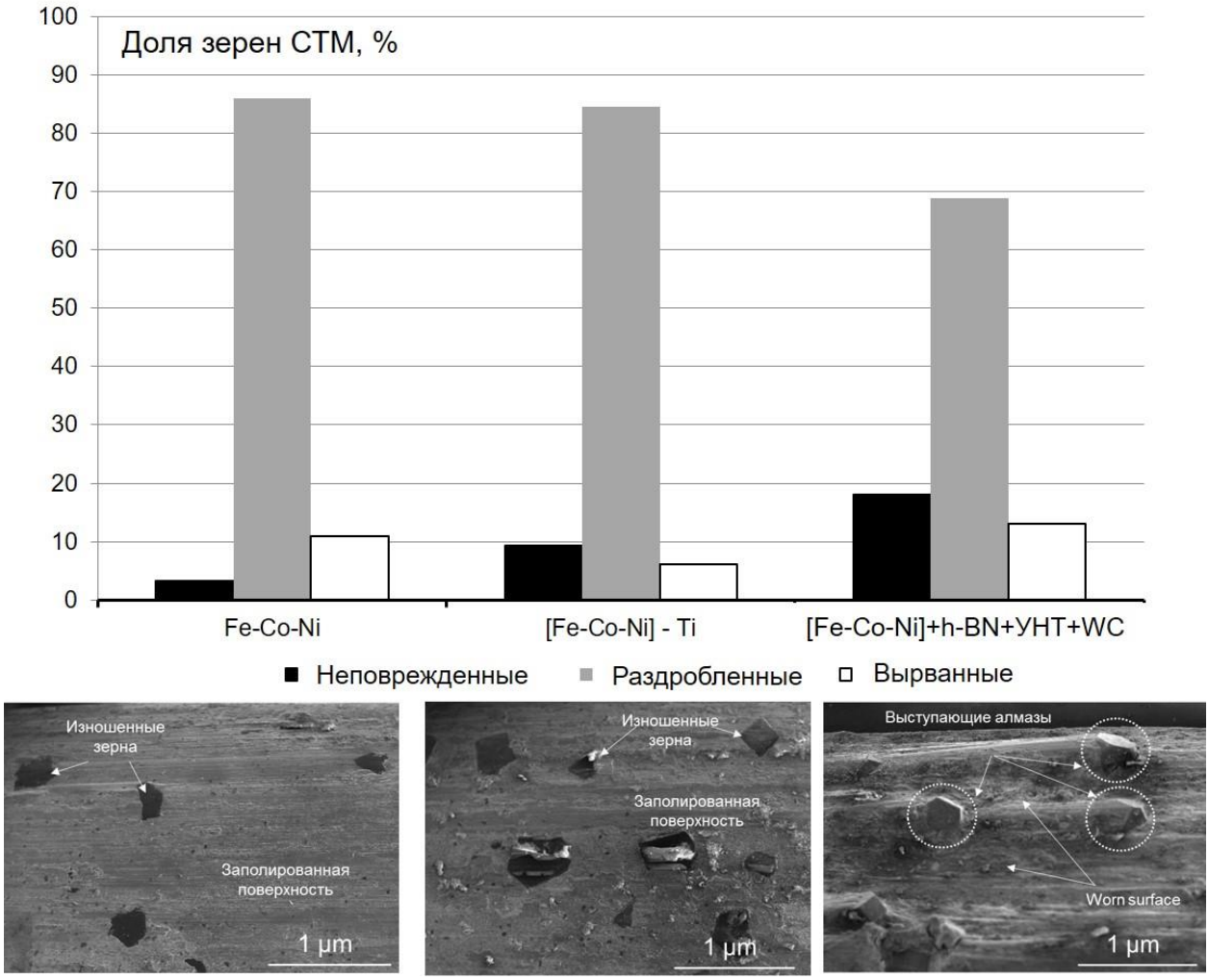


Рисунок 108 – Доля целых, разрушенных и вырванных алмазов в рабочем слое АОСК после испытаний и изображения поверхности сегментов с каждым типом связки после испытаний

АОСК со связкой [Fe-Co-Ni]+h-BN+УНТ+WC продемонстрировал наиболее стабильный износ и высокую скорость резания в процессе испытаний. Как показано на рисунке 108, доля алмазов, имеющих острые грани, выступающих над поверхностью сегмента и, следовательно, принимающих участие в процессах микроцарапания обрабатываемого материала, была самой высокой и составляла 18 %. Повышенный износ комплексно-модифицированной связки позволил создать условия, при которых возможно обновление рабочего слоя и вовлечение новых алмазных зерен в работу инструмента. Следует отметить, что, несмотря на низкую износостойкость, данная связка характеризовалась отличной способностью к алмазоудержанию. Это было реализовано, с одной стороны, благодаря ее дисперсному упрочнению наночастицами УНТ и WC, а с другой стороны, вследствие повышенной адгезии алмаза со связкой, благодаря образованию на поверхности алмаза слоя карбида вольфрама по механизму, описанному в работе [263].

Большое влияние на износостойкость связки [Fe-Co-Ni]+h-BN+УНТ+WC оказывает добавка h-BN. Как показано в работе [244], нанопластины h-BN располагаются преимущественно по границам зерен связки. При деформации именно частицы h-BN являются концентраторами напряжений и источниками возникновения трещин. Поэтому их наличие в связке приводит к изменению механизма износа с истирания на вырывание микрообъемов материала (в том числе вместе с алмазными зернами).

Таким образом, по результатам испытаний установлено, что лучшим сочетанием эксплуатационных характеристик обладает инструмент со связкой [Fe-Co-Ni]+h-BN+УНТ+WC. Комплексное модифицирование связки Fe-Co-Ni наночастицами WC, h-BN и углеродными нанотрубками позволило сохранить высокую скорость резания и стабилизировать износ инструмента в процессе резания, благодаря решению проблемы «заполировывания» рабочего слоя.

5.6. Выводы по главе 5

1. Разработаны связки Fe-Ni-Mo и Fe-Co-Ni для алмазного инструмента, предназначенного для обработки железобетона. В системе Fe-Ni-Mo оптимизировано содержание молибдена в сплаве, обеспечивающее сочетание высокой прочности и износостойкости. Рассмотрено влияние различных наномодификаторов (WC, ZrO_2, Al_2O_3, *h*-BN, $K_2O*nTiO_2$, углеродных нанотрубок) на механические свойства связок Fe-Ni-Mo. Определены оптимальные концентрации наномодификаторов, обеспечивающие повышение прочности на 10 % и износостойкости в 3 раза. Комплексное наномодифицирование продемонстрировало наибольшую эффективность, так как при этом одновременно реализуется упрочнение по механизмам Орована и Холла-Петча, а также уменьшается износ при трении.

2. Проведены сравнительные испытания по сверлению железобетона кольцевыми алмазными сверлами со связками на основе сплава Fe-Ni-Mo, в том числе с комплексным наномодифицированием. Установлено, что наличие наночастиц в связке позволяет уменьшить износ инструмента в 3,5 раза. При этом инструмент работал в режиме самозатачивания. Наличие наночастиц WC положительно влияет на адгезию связки к алмазу благодаря формированию на алмазе покрытия на основе WC.

3. На примере системы Fe-Co-Ni показано, что проведение предварительной ВЭМО порошковой смеси и формирование однофазной структуры на основе твердого раствора с ОЦК кристаллической решеткой и однородным распределением компонентов позволяет повысить твердость сплава на 20 % (до 108 HRB) и предел прочности при изгибе на 55 % (до 2000 МПа). Установлено влияние комплексного наномодифицирования и легирующих добавок титана и хрома на механические свойства связок Fe-Co-Ni. Добавка наночастиц WC, *h*-BN и углеродных

нанотрубок позволила повысить прочность связки на 10 % и износостойкость в 2 раза. Легирование связки титаном и хромом продемонстрировало большую эффективность для повышения механических свойств и износостойкости. Введение в связку титана в составе гидрида и хрома обеспечило повышение предела прочности при изгибе до 2900-3200 МПа и износостойкости на порядок. Данные добавки оказывали положительное влияние на адгезию связки к алмазу, так как способствовали образованию промежуточных слоев на основе карбидов TiC и Cr_3C_2 на границе раздела с алмазом даже при легировании связки малыми концентрациями (3 и 7 % соответственно).

4. Проведены сравнительные испытания по резке железобетона с использованием АОСК со связками на основе сплава Fe-Co-Ni, в том числе модифицированными наночастицами и адгезионно-активным компонентом. АОСК со связкой [Fe-Co-Ni]+h-BN+УНТ+WC продемонстрировали наиболее стабильный износ и высокую скорость резания в процессе испытаний. Это было реализовано благодаря повышению надежности удержания алмазов в рабочем слое.

5. Разработана технологическая инструкция ТИ 01-02066500-2024 на процесс производства сегментов со связками Fe-Ni-Mo и Fe-Co-Ni, комплексно модифицированных углеродными нанотрубками, наночастицами гексагонального нитрида бора и карбида вольфрама, для алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых для резания и сверления бетона и железобетона. Ожидаемый экономический эффект от применения созданных технических решений и новых составов связок составляет ориентировочно 9 325 000 руб/год от использования 90000 единиц (сегментов) инструмента для обработки железобетона в присутствии охлаждающей жидкости и резки стали/чугуна (АО "Элеваторспецстрой", г. Москва; ООО "Каркас-стандарт", г. Рязань).

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ СВЯЗОК АЛМАЗНОГО АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ СУХОЙ РЕЗКИ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА

6.1. Получение связок Fe-Ni-Cu, модифицированных графитовыми гранулами

Идея добавки крупных гранул графита в связку для снижения ее износостойкости, получения пористой структуры и создания трибослоя на основе сухой смазки (графита) в месте контакта инструмента с обрабатываемым материалом является новой и недостаточно исследованной.

Впервые потенциальная возможность использования графита именно для создания самозатачиваемого инструмента, работающего в условиях сухого резания, была показана в работе [264]. Графитовый порошок различного фракционного состава был использован для модифицирования связки на основе железа состава 30%Fe – 35%Cu – 18% WC – 9%Ni – 3% Co – 5%Mn. Его влияние на работоспособность инструмента оценивали при невысоких концентрациях 0,6 – 2,4 масс. %. Добавка графита привела к ожидаемому снижению прочности при изгибе и твердости композита. Однако наиболее интересным был вывод об изменении механизма износа связки при сухом трении о гранит при увеличении концентрации графита. Износ связки непрерывно повышался в процессе работы инструмента. Такое поведение связано с действием графита как сухой смазки и с препятствованием заполировыванию рабочего слоя. Сравнение изношенных поверхностей связки без графита и с добавкой 2,4% графита показало изменение механизма износа с адгезивного на абразивный. Снижение механических характеристик привело к растрескиванию связки в областях, примыкающих к алмазным зернам, что позволяет рассчитывать на постепенное разрушение связки в процессе работы инструмента и вырывание изношенных алмазов из сегментов.

Данное направление получило развитие в работе [29]. Для модифицирования связки на основе железа с добавлением небольшого количества никеля и бронзы (Cu – 15% Sn) использовался графитовый порошок крупностью 300-400 мкм, покрытый никелем для повышения адгезии к металлической матрице.

Добавление частиц графита повышает эффективность использования алмазных зерен за счет ослабления матрицы, создания полостей, образования графитовой смазочной пленки и уменьшения степени деградации алмазных зерен вследствие перегрева, тем самым улучшая производительность алмазного инструмента (при резке природного камня).

Однако помимо этого графит имеет достаточно низкие механические свойства, а его частицы – неправильную осколочную форму. Поэтому добавка графита может приводить к существенному снижению прочности и пластичности связки, что может повлиять на сопротивление инструмента ударным нагрузкам при эксплуатации. Влияине частиц графита на

механические свойства металлических связок требует проведения дополнительных исследований. Поэтому в работе изучено влияние добавок различных концентраций и фракционного состава частиц графита на механические свойства и износостойкость связок. В качестве матрицы была использована связка 50%Fe – 45%Ni – 5%Cu (далее – Fe-Ni-Cu).

Исследование влияния концентрации и фракционного состава графитовых гранул на механические свойства связки Fe-Ni-Cu

Графитовые гранулы (далее – $C_{гр}$) вводили в связку Fe-Ni-Cu в количестве 1-20 масс. %. Для получения компактных композиционных материалов использовали графит двух фракций в диапазоне 40-500 мкм. Использованные концентрации $C_{гр}$ далее будут обозначены X1, X2, X3, X4, причем X4>X3>X2>X1.

Зависимость твердости связок Fe-Ni-Cu от концентрации графита имеет экстремальный характер с максимум при 3-5 % – 97-99 HRB (таблица 45). Твердость сплавов, модифицированных графитом, немного выше, чем у исходной связки, что, вероятно, связано с диффузией углерода в фазу γ-Fe и твердорастворным упрочнением. Высокое содержание графита приводит к снижению твердости до 91-93 HRB. Введение графита в количестве больше оптимального приводит к заметному разупрочнению связки.

Таблица 45 – Твердость и предел прочности при изгибе связок Fe-Ni-Cu с различным содержанием графита

Состав	$\sigma_{изг}$, МПа	Твердость, HRB
Fe-Ni-Cu	1125 ± 30	86 ± 2
Fe-Ni-Cu-X1%Cгр	1165 ± 30	99 ± 4
Fe-Ni-Cu-X2%Cгр	1100 ±40	97 ± 5
Fe-Ni-Cu-X3%Cгр	920 ±40	99 ± 1
Fe-Ni-Cu-X4%Cгр	720 ±20	91 ± 5

Исследование трибологических свойств связок Fe-Ni-Cu с различным содержанием графита

Трибологические испытания были проведены для серии образцов с графитом фракции 70-100 мкм, так как они имеют более высокие механические свойства. Испытания проводили по схеме «стержень-диск», контртелом был шарик из спеченного Al_2O_3 диаметром 3 мм, нагрузка 2 Н, суммарный пробег – 214 м.

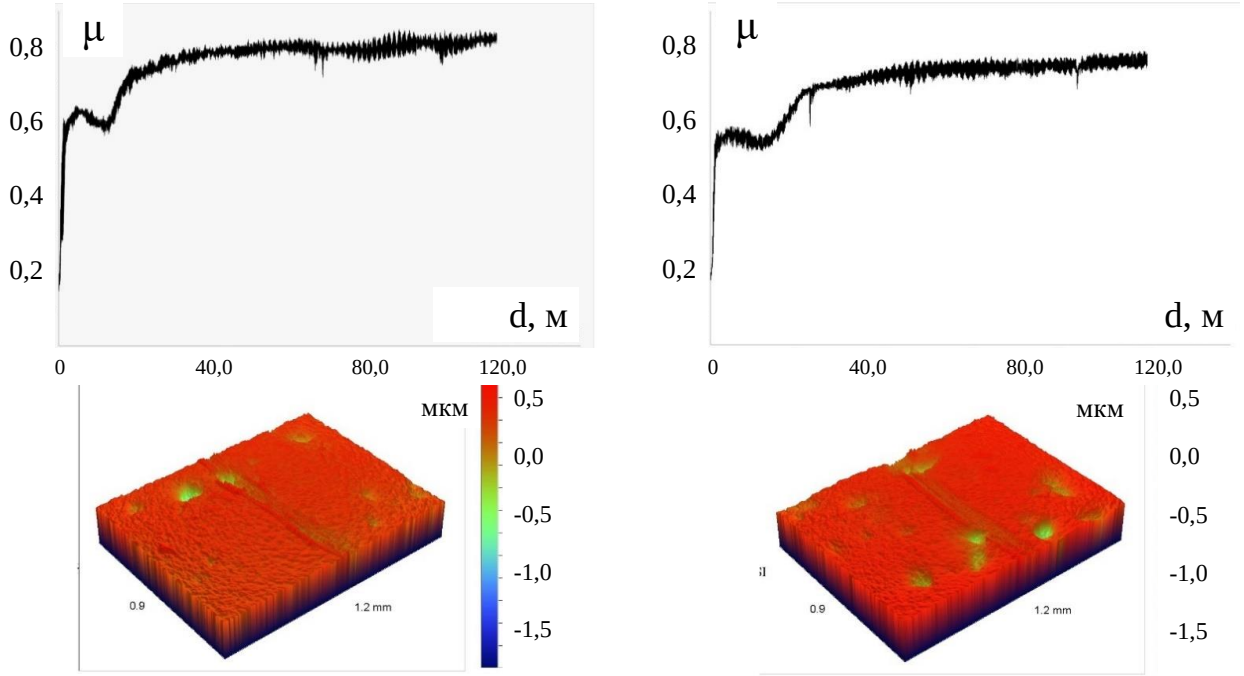
Графики зависимости коэффициента трения от расстояния и соответствующие 3D изображения дорожек износа показаны на рисунке 109. Зависимость коэффициента трения от

пробега имеет гармонические колебания. Причем в образце с максимальным содержанием графита эти колебания выражены наиболее ярко, что может говорить о том, что контртело чаще проходило по поверхности графитовых частиц, которые выполняли функцию сухой смазки. Максимальные значения коэффициента трения для образцов представлены в таблице 46.

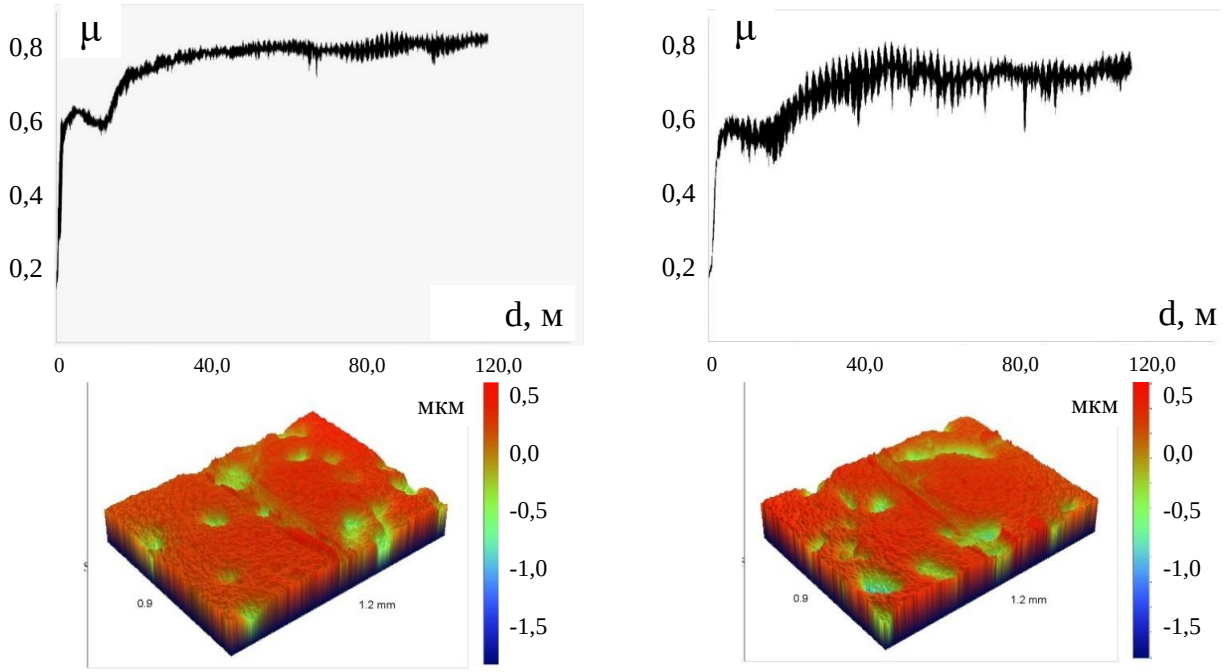
Таблица 46 – Коэффициент трения для образцов связки Fe-Ni-Cu с различным содержанием графита

Состав	μ	Приведенный износ, 10^{-5}•мм^3/Н/м
Fe-Ni-Cu-X1%$C_{гр}$	0,85	-
Fe-Ni-Cu-X2%$C_{гр}$	0,88	-
Fe-Ni-Cu-X3%$C_{гр}$	0,80	-
Fe-Ni-Cu-X4%$C_{гр}$	0,74	-

На представленных 3D профилях поверхностей образцов после испытаний видно, что при выбранных нагрузках и значениях пробега контртела образцы износились незначительно (рисунок 109). Так же на 2D профилях поверхности определить износ затруднительно из-за значительного налипания продуктов износа. Выборочные профили изношенной поверхности 2D показаны на рисунке 110.



а б

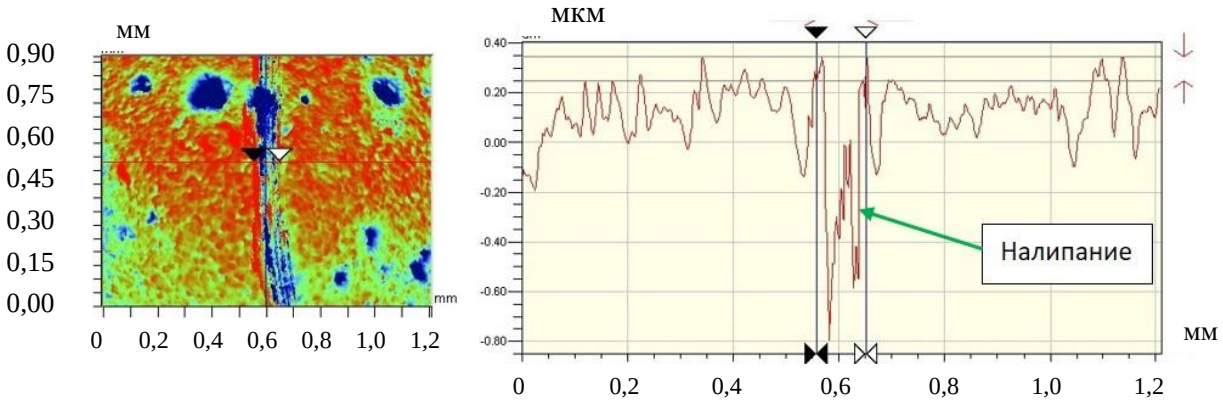


в г

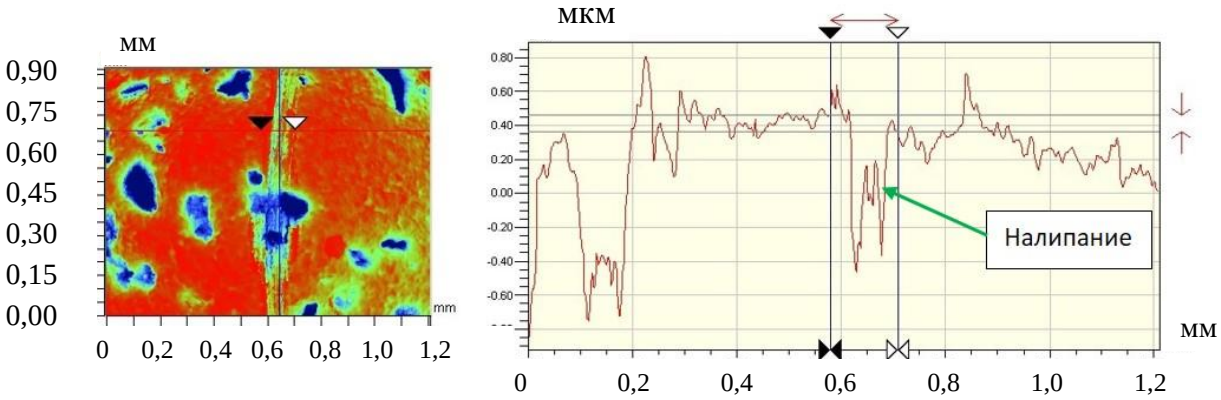
а – Fe-Ni-Cu-X1%$C_{гр}$; б – Fe-Ni-Cu-X2%$C_{гр}$;

в – Fe-Ni-Cu-X3%$C_{гр}$; г – Fe-Ni-Cu-X4%$C_{гр}$.

Рисунок 109 – Зависимость коэффициента трения от пройдённой дистанции и 3D профили изношенных поверхностей



а



б

а – Fe-Ni-Cu-X1%$C_{гр}$;

б – Fe-Ni-Cu-X4%$C_{гр.}$

Рисунок 110 – 2D профили изношенных поверхностей связок Fe-Ni-Cu с различным содержанием графита

Как видно на рисунке 110, графитовые частицы располагаются ниже уровня поверхности полированного образца. Таким образом, введение графита в связку позволяет создать раковины на поверхности, которые могут заполняться продуктами износа при испытаниях инструмента по бетону и способствовать их стабильному износу.

Исходя из вышесказанного, можно сказать, что добавка графита в связку на основе Fe-Ni-Cu приводит к уменьшению коэффициента трения, что в свою очередь снижает износ материала. Так при концентрации графита Х1 максимальный коэффициент трения μ = 0,85, а при концентрации графита Х4 коэффициент трения μ = 0,74.

Наноиндентирование связок Fe-Ni-Cu, модифицированных графитом

Серия экспериментов по измерительному наноиндентированию отдельных структурных составляющих была проведена с целью исследования влияния режимов обработки порошковых смесей и различных добавок на твердость и модуль упругости. Для составов с добавками графита также были изучены механические свойства матрицы в областях, прилегающих к границе раздела «матрица-графит» для исследования упрочнения, связанного с диффузией углерода в связку.

Испытания проводили по схеме матричного наноиндентирования с помощью высокопрецизионного нанотвердомера Nano-Hardness Tester (CSM Instruments) по методу Оливера-Фарра. В качестве индентора использовали индентор Берковича. Нагрузка при индентировании составляла 8 мН, скорость нагружения – 0,36 мН/сек, выдержка при

максимальной нагрузке – 5 сек. Индентирование осуществляли с шагом 20 мкм в направлении оси X и 25 мкм в направлении оси Y.

Для исследования влияния режимов смешивания порошковых смесей на механические свойства связок было проведено наноиндентирование образцов 50% Fe – 45% Ni – 5% Cu, 50% Fe – 40% Ni – 10% Cu, 80% Fe – 15% Ni – 5% Cu из смесей, приготовленных в ПЦМ МПП-1 и МЛ-смесей (ПЦМ Активатор-2s) (рисунок 111, таблица 47). Все образцы из МЛ-смесей обладали более высокой твердостью (3,5-6,0 ГПа) благодаря полному растворению никеля и меди в решетке γ-Fe и на порядок меньшему размеру зерна (1 мкм и 10 мкм). Следует отметить, что внутри этих групп образцов самой высокой твердостью характеризовались сплавы 80% Fe – 15% Ni – 5% Cu. Из-за высокого содержания железа они обладали двухфазной структурой – α-Fe и γ-Fe. Наличие α-Fe в составе приводит к существенному увеличению твердости.

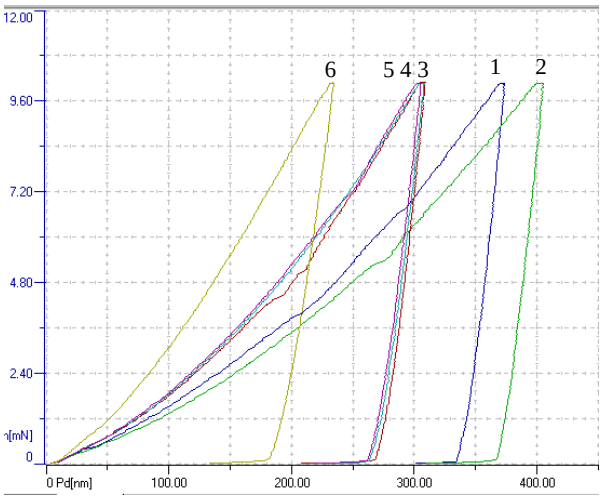


Рисунок 111 – Средние кривые наноиндентирования образцов 50% Fe – 45% Ni – 5% Cu (1), 50% Fe – 40% Ni – 10% Cu (2), 80% Fe – 15% Ni – 5% Cu (3) после смешивания в ПЦМ МПП-1 и в ПЦМ Активатор-2s (4, 5, 6)

Таблица 47 – Механические свойства сплавов Fe-Ni-Cu

Состав	H, ГПа	E, ГПа
50% Fe – 45% Ni – 5% (МПП-1)	2,5 ± 0,1	191 ± 11
50% Fe – 40% Ni – 10% (МПП-1)	2,1 ± 0,1	140 ± 12
80% Fe – 15% Ni – 5% (МПП-1)	3,5 ± 0,3	190 ± 12
50% Fe – 45% Ni – 5% (Ак-2s)	3,5 ± 0,2	171 ± 14
50% Fe – 40% Ni – 10% (Ак-2s)	3,5 ± 0,1	172 ± 3
80% Fe – 15% Ni – 5% (Ак-2s)	6,0 ± 0,5	188 ± 7

Связки Fe-Ni-Cu – X% $C_{гр}$

В таблице 48 представлены значения твердости и модуля упругости для образцов Fe-45%Ni-%5Cu с различным содержанием графита. Как видно из приведенных значений, твердость образцов увеличивается с увеличением концентрации углерода в сплаве. Данный эффект может быть объяснен тем, что углерод графита растворяется в аустените γ-Fe и приводит к твердорастворному упрочнению.

Таблица 48 – Значения твердости и модуля упругости образцов Fe-45%Ni-%5Cu с различным содержанием графита

Состав	H, ГПа	E, ГПа
Fe-Ni-Cu-X1%$C_{гр}$	2,79	174,10
Fe-Ni-Cu-X2%$C_{гр}$	3,08	189,11
Fe-Ni-Cu-X3%$C_{гр}$	3,31	168,84
Fe-Ni-Cu-X4%$C_{гр}$	3,61	174,83

Что бы подтвердить гипотезу о том, что увеличение твердости происходит за счет взаимодействия углерода и железа была проанализирована твердость отдельных отпечатков в зависимости от удаленности от графитовой частицы. Целью данного исследования был поиск закономерности между твердостью связки и удаленностью от частицы графита.

На рисунке 112 представлена фотография с отпечатками от индентора вблизи графитовой частицы. Стрелками показано расстояние от отпечатка до графитовой частицы и указано значение твердости.

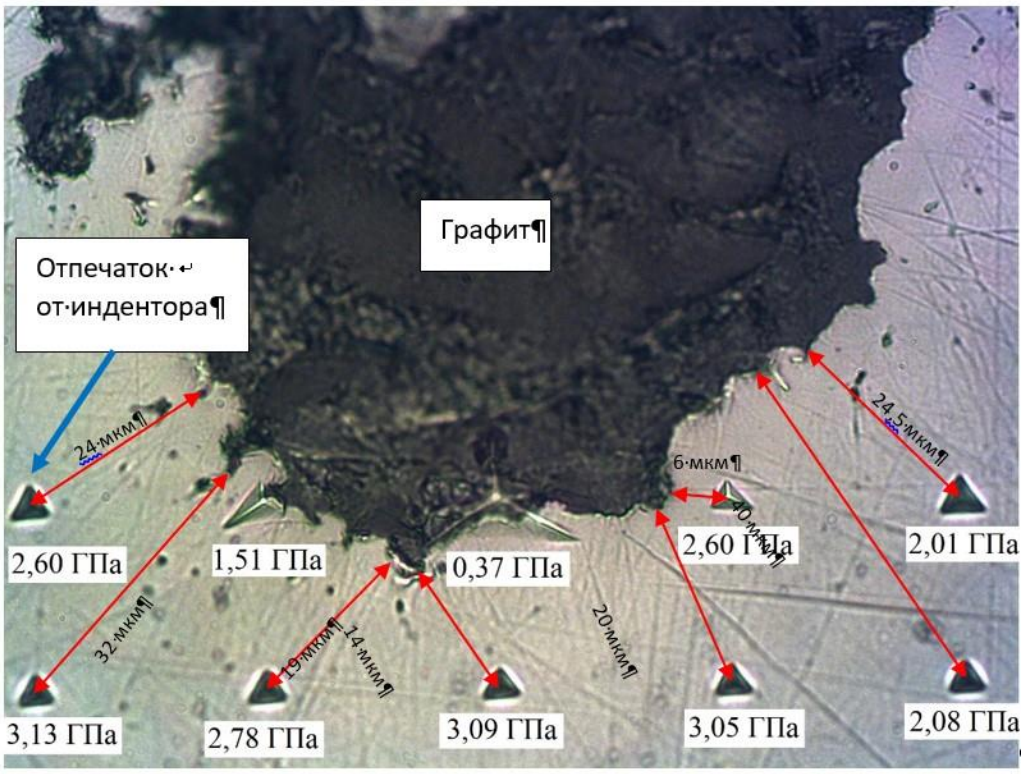


Рисунок 112 – Фотография образца Fe-Ni-Cu-X1%$C_{гр}$ с отпечатками индентора

На рисунке 113 показана диаграмма твердости в зависимости от удалённости от графитового зерна в образце Fe-Ni-Cu-X1%$C_{гр}$. Как видно, твердость фазы γ-Fe немного выше среднего значения на расстоянии, не превышающем 24 мкм от графитового зерна.

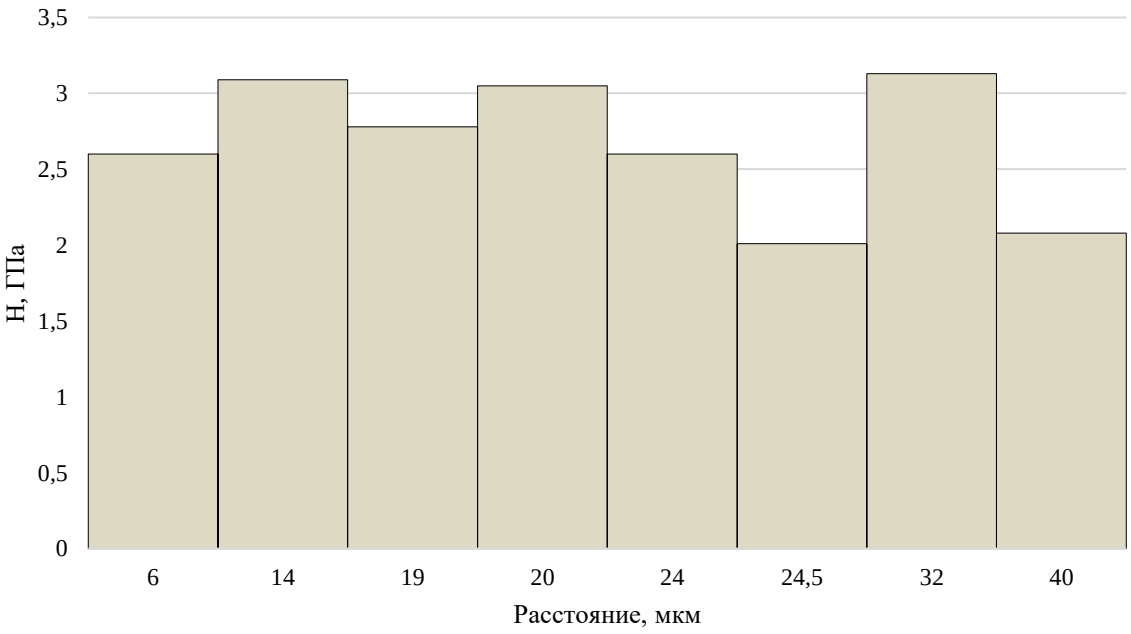
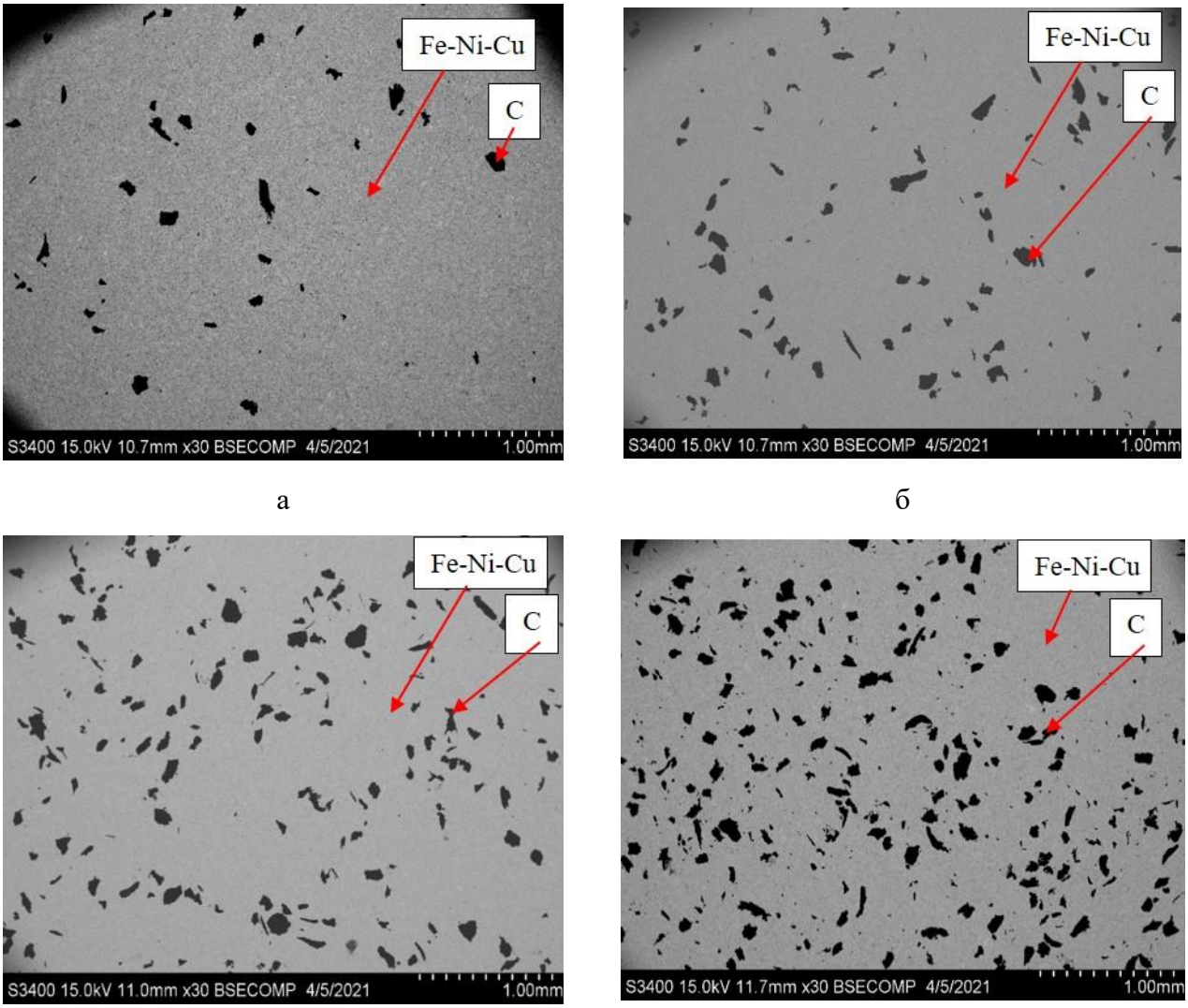


Рисунок 113 – Зависимость твердости матрицы от расстояния до графитовой частицы

На рисунке 114 представлены снимки микроструктур образцов связок Fe-Ni-Cu с различным содержанием графита.



а – Fe-Ni-Cu-X1%$C_{гр}$; б – Fe-Ni-Cu-X2%$C_{гр}$;

в – Fe-Ni-Cu-X3%$C_{гр}$; г – Fe-Ni-Cu-X4%$C_{гр.}$

Рисунок 114 – Микроструктуры образцов Fe-Ni-Cu с различным содержанием графита

По снимкам микроструктуры можно сделать вывод о том, что графит в объеме связки распределен равномерно, его частицы имеют как неравноосную (вытянутую) форму, так и равноосную (округлую).

Анализ микроструктур при большом увеличении и данные энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (рисунок 115) показывает равномерное распределение элементов в объеме материала.

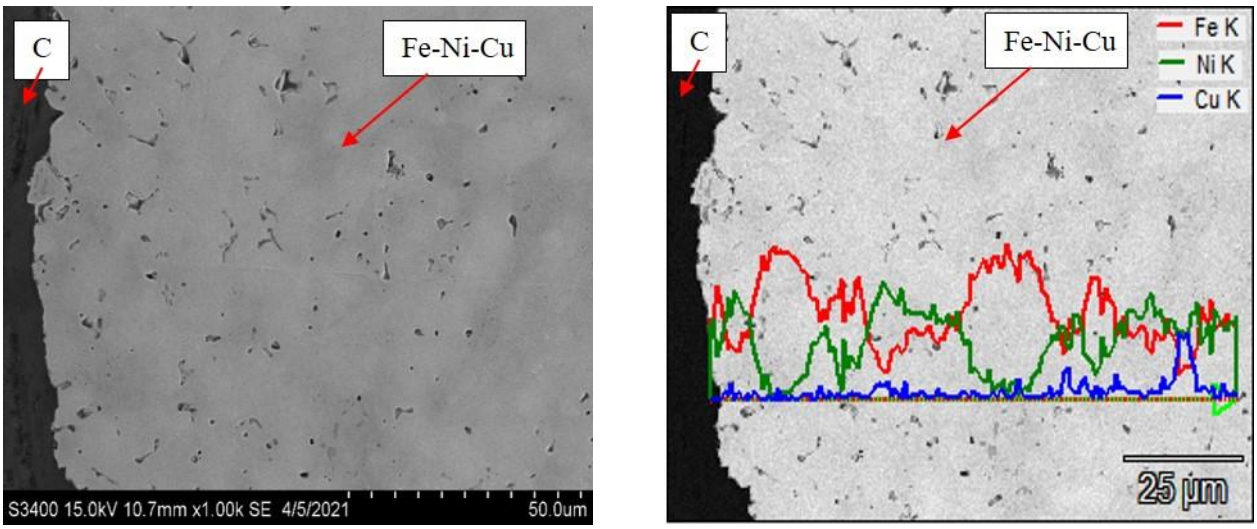


Рисунок 115 – Микроструктура и ЭДС образца Fe-Ni-Cu-X1%$C_{гр}$

Исследование рентгеновских спектров образцов с различным содержанием углерода показало, что сплавы имеют двухфазную структуру γ-Fe и свободный углерод. Наличие аустенита в данных сплавах говорит о прошедшем взаимном растворении железа и никеля, так как никель является стабилизатором аустенитной формы железа. Присутствие никеля приводит к тому, что аустенитная фаза сохраняется и при комнатной температуре. Типичные рентгенограммы представлены на рисунке 116.

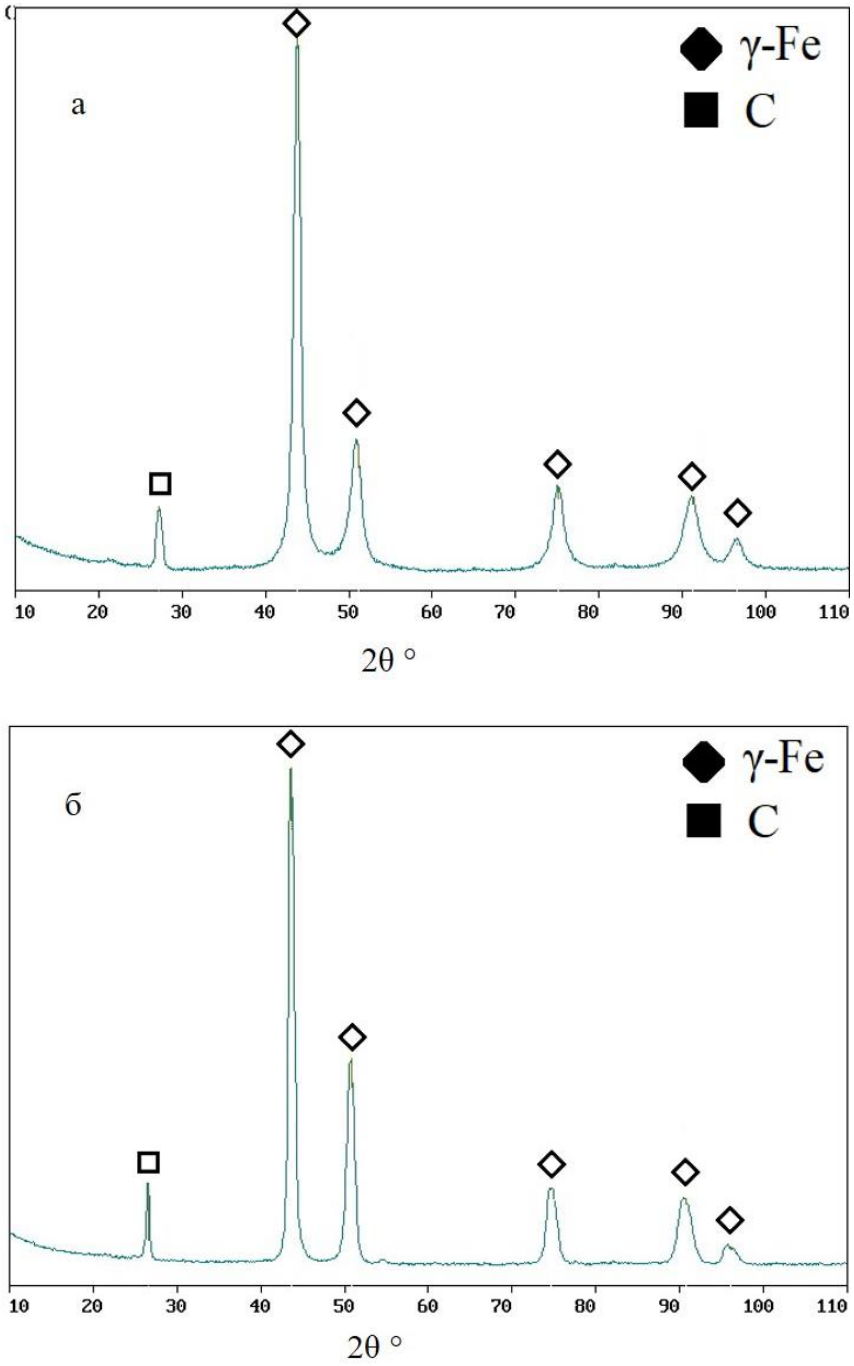


Рисунок 116 – Рентгенограммы сплавов Fe-Ni-Cu-X1%$C_{гр}$ (а) и Fe-Ni-Cu-X4%$C_{гр}$ (б)

Исходя из структурных и рентгенофазовых исследований можно сделать вывод, что графит равномерно распределен в образцах при различных концентрациях. Структура образцов равномерная с наличием крупных зерен графита. После горячего прессования сплав имеет двухфазную структуру и состоит из γ-Fe и графита. Наличие аустенита связано со стабилизирующим влиянием никеля.

6.2. Получение связок Fe-Ni-Cu, модифицированных полыми корундовыми микросферами

В качестве альтернативы графитовым гранулам в сегментах алмазных инструментов, предназначенных для «сухого» сверления железобетона, могут быть использованы полые корундовые микросферы (ПКМ). С одной стороны, ПКМ вносят в композиционный материал закрытые изолированные поры, которые при изнашивании рабочего слоя инструмента будут служить резервуарами для абразивного шлама и, таким образом, способствовать вскрытию рабочего слоя. С другой стороны, ПКМ имеют сферическую форму и не взаимодействуют с основными компонентами металлических связок. В отличие от компонентов неправильной формы, способствующих износу связки (графит, SiO_2 и т.д.), а также порообразующих компонентов, действие которых заключается в формировании пористости за счет выделения большого количества газа при нагреве (TiH_2 [255], полиметилметакрилат (ПММА) [265], гранулированный сахар [266]), влияние ПКМ на микроструктуру, механические свойства и износостойкость связок является более контролируемым. Во-первых, используя микросферы определенного гранулометрического состава, можно контролировать размер пор. Во-вторых, поры, создаваемые микросферами, всегда будут иметь правильную сферическую форму и не приведут к локализации напряжений на границе с матрицей.

В работе изучено влияние добавок различных концентраций и фракционного состава ПКМ на механические свойства и износостойкость связок. В качестве матрицы была использована связка Fe-Ni-Cu. ПКМ вводили в концентрациях X1, X2, X3, X4, причем X4>X3>X2>X1.

Получение композитов с ПКМ

Характер распределения структурных составляющих в композитах Fe-Ni-Cu, модифицированных ПКМ, оценивали методом СЭМ на полированных ГП-образцах. Как видно на рисунке 117, ПКМ распределены равномерно в объеме материала и не образуют агломератов. Использованные ПКМ имели достаточно толстые стенки, что позволяло им выдерживать нагрузки при ГП без разрушения. Средний диаметр полости ПКМ составлял 60 мкм. Прилегание матрицы к ПКМ было идеальным: на границе раздела отсутствовали крупные поры и трещины, которые могли бы повлиять на удерживание сфер в материале и, таким образом, на механические свойства композита. Компоненты связки имеют низкую смачиваемость по отношению к Al_2O_3. Однако важную роль при взаимодействии связки с ПКМ мог играть оксид железа Fe_2O_3, присутствующий в малых концентрациях (менее 1 %) в качестве примеси в порошковой смеси Fe-Ni-Cu после ее обработки в ПЦМ. Оксиды железа и алюминия обладают частичной

растворимостью при температуре 950 °С (5-7 масс. %) [267] и могут образовывать шпинель $FeAl_2O_4$, что положительно сказывается на адгезии компонентов [268].

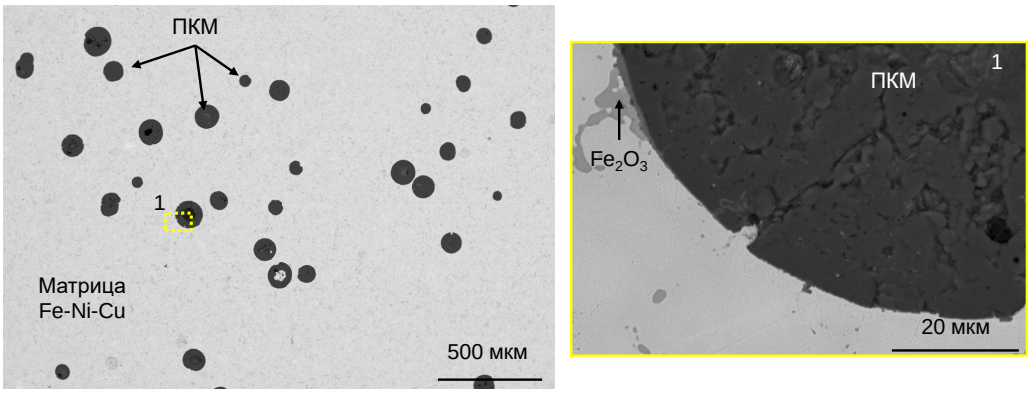


Рисунок 117 – Микроструктура полированного образца связки Fe-Ni-Cu – ПКМ и изображение границы раздела «матрица-ПКМ» [268]

Моделирование процессов деформации композитов с ПКМ

Для понимания механизмов деформации и разрушения композитов, содержащих ПКМ, была разработана компьютерная модель, связывающая концентрацию и характер распределения порообразующей добавки с механическими свойствами композитов [268]. Моделируемые композиты представлены следующими структурными составляющими: однофазная твердорастворная матрица + ПКМ.

Контролирующие износостойкость добавки представляли в виде полых сфер с толщиной стенки, составляющей 0,25% от диаметра.

Для разбиения построенной модели на тетрагональные конечно-элементные сетки использовался подход «встраиваемых разбиений» (embedded elements meshing approach) [268]. Зеренная структура генерировалась с использованием тесселяции Пуассона-Вороного [269]. На основе исследования микроструктуры композитов на основе сплава Fe-Ni-Cu была построена двухуровневая модель. Модель первого уровня (макромодель) включала в себя зерна размером от 350 нм до 12 мкм, разделенные прослойками зернограничной фазы шириной 70~100 нм, а также контролирующие износостойкость добавки (рисунок 118).

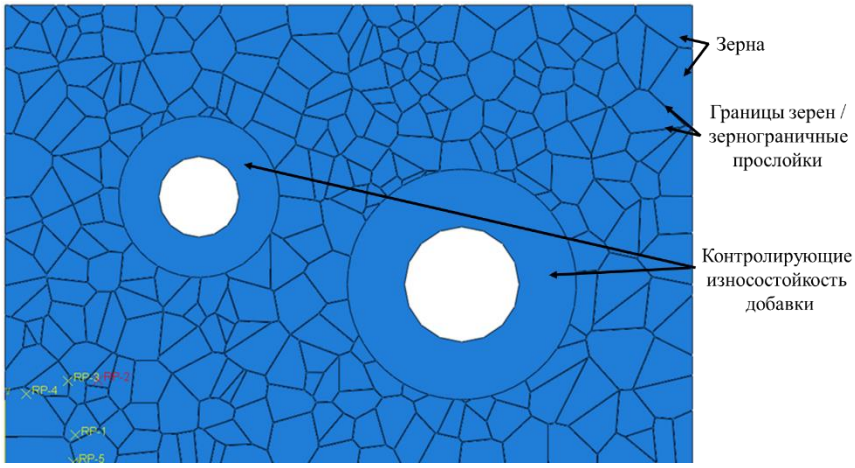


Рисунок 118 – Модель первого уровня (макромодель), содержащая зерна матрицы размером 5-10 мкм и 3% контролирующих износостойкость добавок – сфер оксида алюминия [268]

Механические свойства металлической матрицы и ПКМ, использованные для расчета, приведены в таблице 49.

Таблица 49 – Механические свойства связки Fe-Ni-Cu и ПКМ

Материал	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$, Мпа
50%Fe – 45% Ni – 5% Cu	104	256
Al_2O_3	400	-

Для анализа распределения напряжений и деформаций в материале при одноосном растягивающем нагружении к одной из поверхностей модельной ячейки прикладывали растягивающее напряжение вдоль оси Y [268]; при этом противоположная поверхность модельной ячейки была зафиксирована граничным условием YSUMM (движение вдоль оси Y ограничено). Затем проводился анализ возникающих напряжений и деформаций в различных сечениях модели. Перемещение «верхней» плоскости модельной ячейки вдоль оси Y принимали равным линейной деформации материала, а возникающие силы противодействия (Reaction force, RF) в «нижней» плоскости использовали для расчета напряжений в данном сечении материала (17).

$$S = RF/A, \quad (17)$$

где S – напряжение материала (Па);

RF – сила противодействия растяжению (Н);

A – площадь сечения модельной ячейки ($м^2$).

Известно, что в большинстве случаев добавление армирующих фаз приводит не только к росту твердости и модуля упругости, но и значительному снижению пластичности. Однако, согласно полученным экспериментальным данным, при добавлении контролирующих износостойкость добавок (микросфер) даже в значительно больших количествах (до 15%) снижения пластичности композита не происходило. Для анализа такого аномального поведения была построена конечно-элементная модель (рисунок 119), включающая в себя зеренную структуру матрицы и полые микросферы.

Компьютерные эксперименты показали, что в таких композитах области концентрации напряжений возникают не на границе между частицей и матрицей, а на внутренней поверхности полых микросфер. В объеме матрицы вокруг ПКМ, напротив, происходит релаксация напряжений и формирование «разгруженных» областей (рисунок 119 б,в,г). В случае ПКМ модуль упругости сферы значительно выше модуля упругости матрицы (таблица 49), что позволяет сфере выдерживать высокие нагрузки и обеспечивать делокализацию напряжений вплоть до разрушения [268].

Результаты, полученные при компьютерном моделировании процессов деформации композитов со связкой Fe-Ni-Cu, позволяют утверждать, что армирование добавками ПКМ представляется перспективным с точки зрения сохранения пластичности.

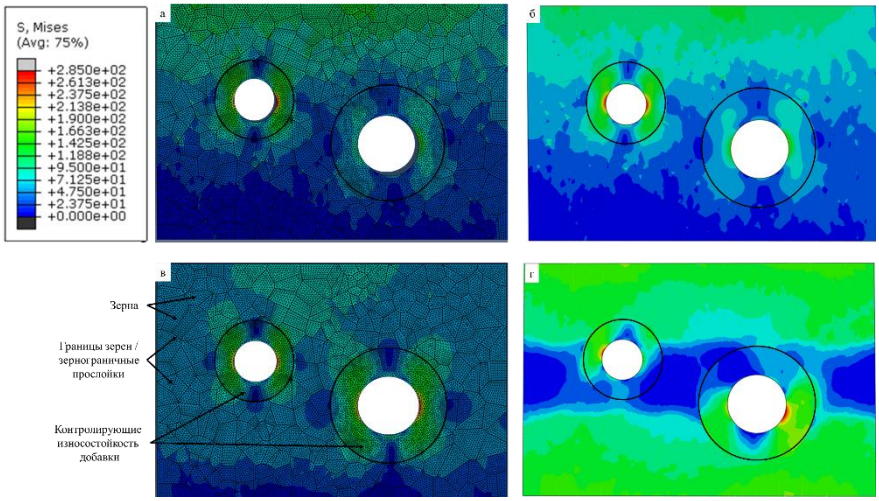


Рисунок 119 – Микроструктура композита Fe-Ni-Cu + ПКМ при степени деформации Δ=0,50% (а,б), Δ=0,69 (в), Δ=0,84% (г)

Исследование механических свойств композиционных материалов Fe-Ni-Cu-ПКМ

С целью исследования прочности композитов с ПКМ методом ГП были изготовлены ГП образцы. Установлено, что самым высоким значением предела прочности при изгибе характеризовались образцы, не содержащие ПКМ, – 1125 МПа (Рисунок 120). Введение ПКМ приводит к разупрочнению композита. Тем не менее, наблюдаемое снижение прочности не

является критичным и при максимальных концентрациях порообразующей добавки не превышает 33 % (770 – 800 МПа).

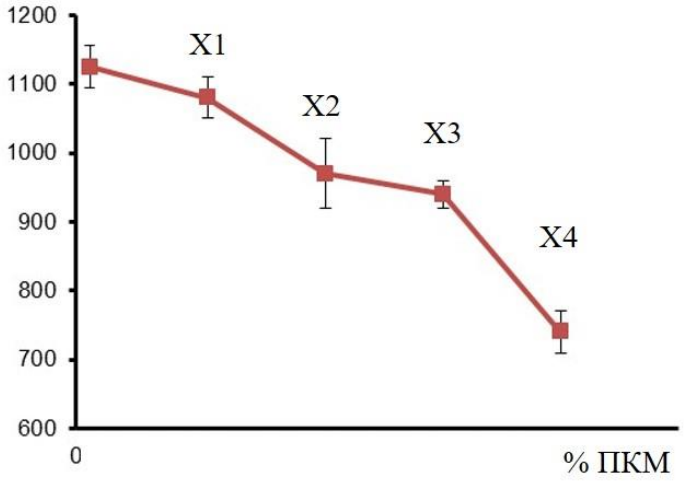


Рисунок 120 – Графики зависимостей предела прочности при изгибе композитов с матрицей Fe – Ni – Cu от концентрации ПКМ [268]

На рисунке 121 представлены деформационные кривые композитов с ПКМ. Самым высоким значением стрелы прогиба f (8 мм) в момент разрушения характеризовался базовый сплав Fe-Ni-Cu. С увеличением концентрации ПКМ пластичность композитов уменьшается. Однако, как видно по характеру кривых, разрушение всех образцов происходит после существенной пластической деформации [268].

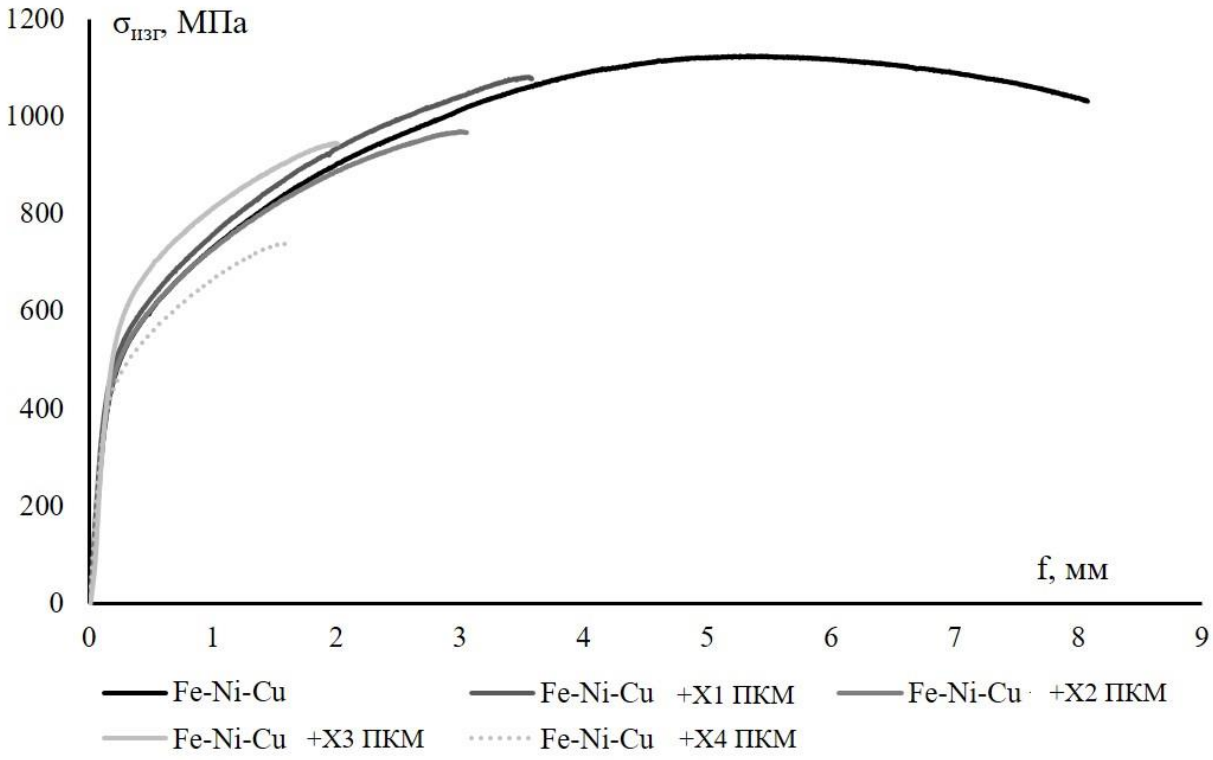


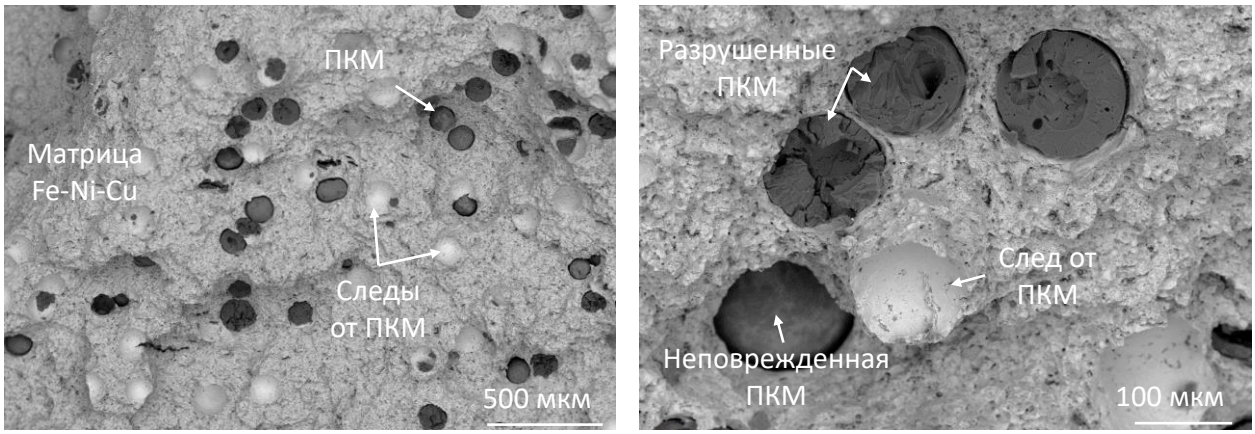
Рисунок 121 – Кривые деформации композитов с ПКМ при изгибе

С целью определения механизмов разрушения композитов и выявления роли ПКМ в этих процессах были исследованы микроструктуры изломов после испытаний на изгиб.

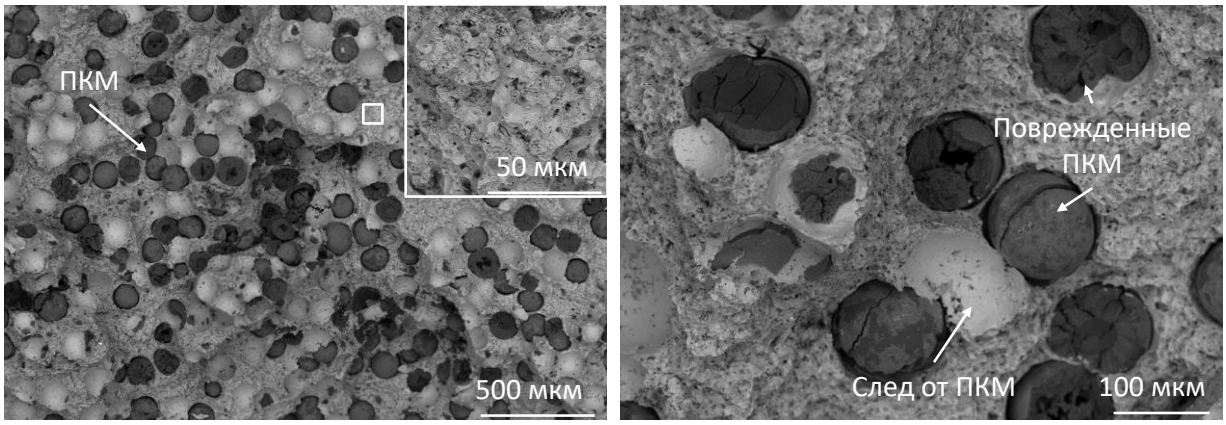
На рисунке 122 приведены снимки излома образцов Fe-Ni-Cu + X%ПКМ. Большая часть поверхности изломов имеет фасеточное строение, типичное для вязкого разрушения материалов. Незначительная часть поверхности излома имеет следы гладких сколов – углублений в форме полусфер, повторяющих геометрию ПКМ. В этих областях разрушение проходило по границе раздела «матрица-ПКМ» и имело хрупкий характер. Также на изломе можно заметить ПКМ правильной сферической формы, выступающие над поверхностью матрицы. Очевидно, наличие неповрежденных ПКМ указывает на аналогичный характер разрушения (отслоение матрицы от ПКМ).

Большая доля от общего количества ПКМ на изломе была повреждена (рисунок 122 а,б). Как правило, это были сферы, разрушенные в плоскости максимального радиуса. В центральной части таких ПКМ видны полости, а стенки имеют многочисленные радиальные трещины. В данном случае энергия, необходимая для создания микротрещины на границе раздела между матрицей и ПКМ, выше, чем энергия, необходимая для разрушения самой ПКМ. Такой характер разрушения согласуется с результатами микромеханического моделирования и свидетельствует о том, что напряжения при деформации композита преимущественно локализуются внутри микросфер.

Следует отметить, что концентрация ПКМ не влияет на вязкий характер разрушения композита при деформации [268].



а



б

Рисунок 122 – Структуры изломов композитов Fe-Ni-Cu + Х1ПКМ (а) и Fe-Ni-Cu + Х4%ПКМ (б)

Влияние ПКМ на износостойкость связок Fe-Ni-Cu

Трибологические испытания образцов связок с добавкой ПКМ были проведены по схеме «стержень – пластина» при возвратно-поступательном движении (рисунок 123) на машине трения «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария). В качестве неподвижного контртела выступали призматические образцы базовой и модифицированной ПКМ связки Fe-Ni-Cu. Подвижной частью пары трения был шлифованный образец из бетона марки М300. Испытания проводили под нагрузкой 5 Н, со скоростью 10 см/с. Суммарный пробег составил 1 км. Износ фиксировали по убыли массы контртела на весах AND (Япония) с точностью до 10^{-5} г.

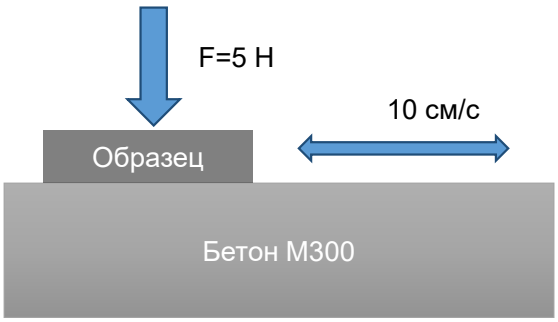


Рисунок 123 – Схема проведения трибологических испытаний

Результаты трибологических испытаний композитов с ПКМ представлены в Таблице 50. Добавка ПКМ в зависимости от концентрации приводила к увеличению износа на 50-325 % [268].

Таблица 50 – Износ композитов Fe-Ni-Cu + ПКМ после трибологических испытаний [268]

Состав	Износ Δm, г
Fe-Ni-Cu	$2{,}0*10^{-4}$
Fe – Ni – Cu + X1 % ПКМ	$3{,}0*10^{-4}$
Fe – Ni – Cu + X2 % ПКМ	$5{,}4*10^{-4}$
Fe – Ni – Cu + X3 % ПКМ	$8{,}4*10^{-4}$
Fe – Ni – Cu + X4 % ПКМ	$8{,}5*10^{-4}$

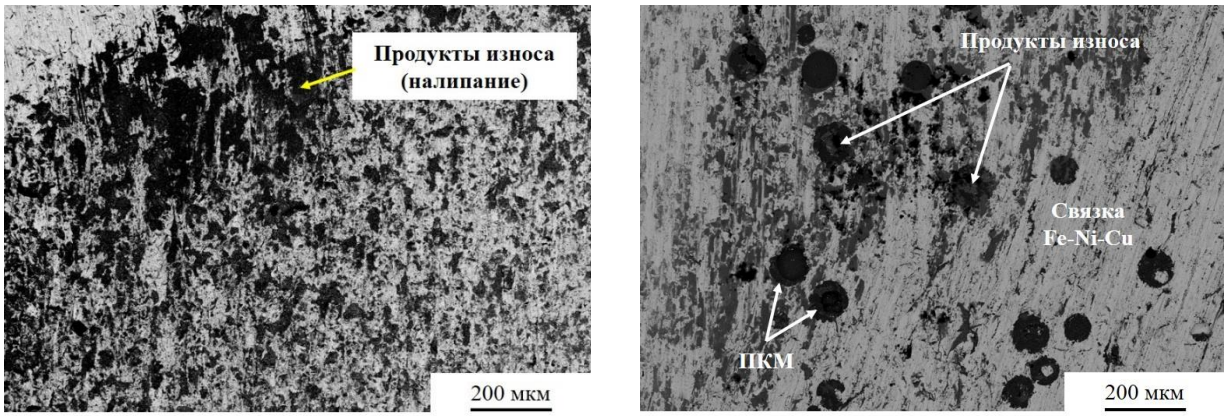
Для изучения особенностей износа образцы после испытаний были исследованы методом СЭМ. Большая часть поверхности базового образца Fe-Ni-Cu была покрыта продуктами износа контртела и бетонной пластины (рисунок 124 а). Это свидетельствует о том, что на начальной стадии происходит трение и взаимный абразивный износ пары трения. Появление продуктов износа в месте контакта в процессе испытаний приводит к формированию промежуточного трибослоя и изменению механизма износа. При увеличении продолжительности процесса трения продукты износа (преимущественно частицы бетона) налипают на контртело, что приводит к изменению состава трущихся поверхностей на «бетон / бетон» (рисунок 124 а). В этих условиях износ контртела из сплава Fe-Ni-Cu останавливается.

На рисунке 124 б представлен снимок образца Fe–Ni–Cu + ПКМ после трибологических испытаний. Большая часть поверхности матрицы не покрыта продуктами износа. Образовавшиеся борозды, направленные параллельно направлению движения в паре трения, свидетельствуют об абразивном износе контртела. Полости всех ПКМ заполнены продуктами износа (частицами бетона), что подтверждается результатами ЭДС (рисунок 124 в).

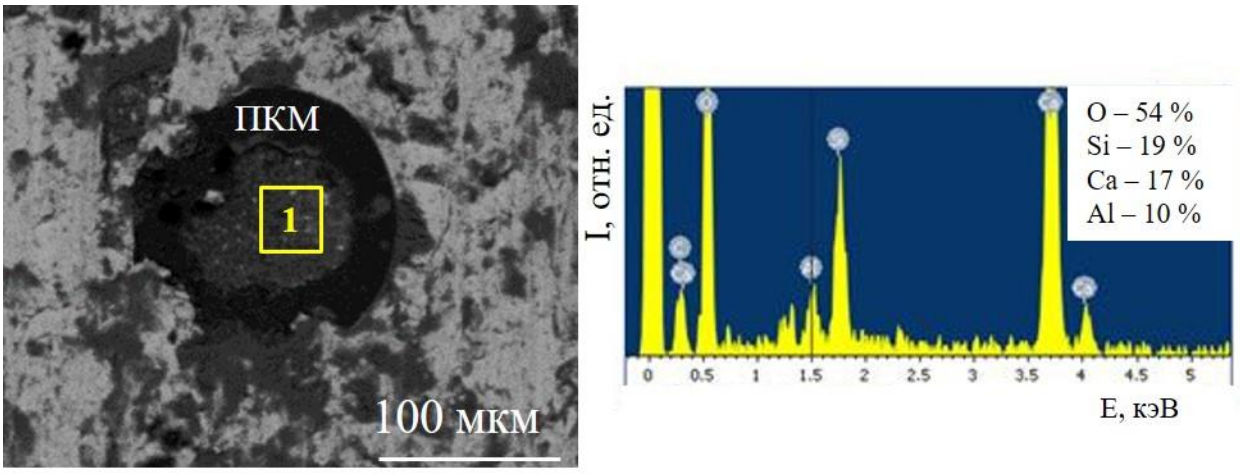
Изменение механизма и количественное увеличение износа (таблица 50) при введении ПКМ связано с их ролью резервуара для продуктов износа. Частицы бетона выводятся из области

контакта и заполняют полости ПКМ (рисунок 125). За счет этого значительная часть поверхности материала матрицы остается свободной от продуктов износа и продолжает контактировать с абразивным материалом [270]. Это приводит к интенсивному изнашиванию данных композитов, что является важным условием для их использования в качестве связок алмазного инструмента, предназначенного для сухой резки бетона и железобетона.

Данное представление о механизмах износа в исследованных парах трения подтверждается количественными данными (таблица 50), согласно которым увеличение содержания ПКМ и их среднего размера, а, следовательно, и общего объема пустот для заполнения продуктами износа, приводит к более интенсивному изнашиванию [268].

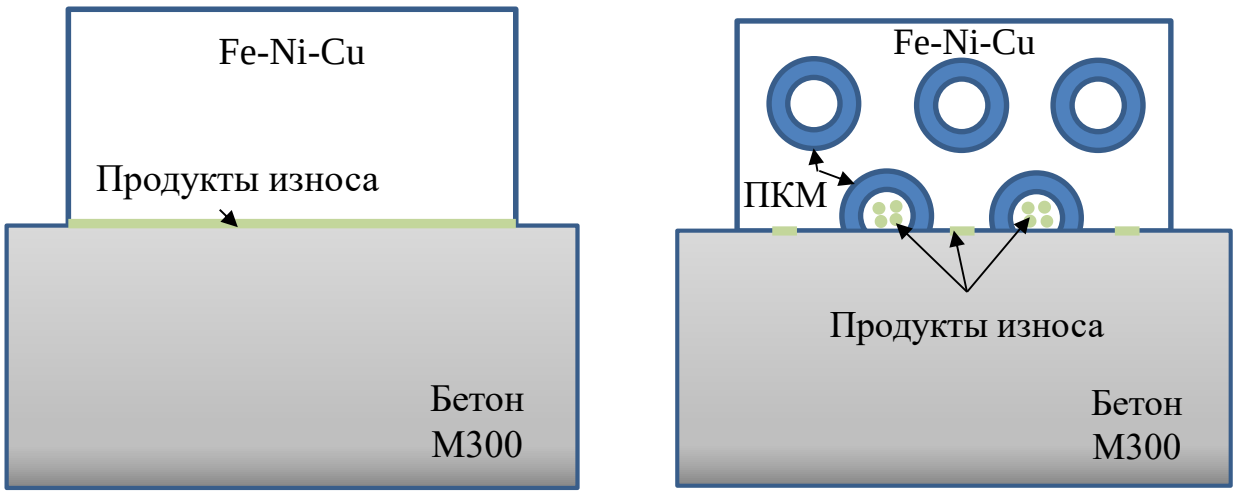


а Б



в

Рисунок 124 – Изображения поверхностей образцов Fe-Ni-Cu (а) и Fe–Ni–Cu + ПКМ (б) после трибологических испытаний и крупное изображение ПКМ, заполненной продуктами износа, со спектром ЭДС из выделенной области (в)



а б

Рисунок 125 – Схематическое изображение пар трения «Fe-Ni-Cu / бетон М300» и «Fe-Ni-Cu + ПКМ / бетон М300»

Влияние ПКМ на твердость связок Fe-Ni-Cu

Механические свойства структурных составляющих были исследованы методом измерительного наноиндентирвоания на горячепрессованных образцах связки 50% Fe – 45% Ni – 5% Cu с добавлением ПКМ. Результаты, полученные при наноиндентировании, приведены в таблице 51.

Таблица 51 – Механические свойства отдельных структурных составляющих в связках с матрицей Fe-Ni-Cu

Состав	Фаза (γ-Fe)		Al_2O_3 (корунд)	
	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа
Fe-Ni-Cu	2,5 ± 0,1	191 ± 11	-	-
Fe-Ni-Cu – X1% ПКМ	3,6 ± 0,2	190 ± 14	22,3 ± 3,5	318 ± 24
Fe-Ni-Cu – X2% ПКМ	4,0 ± 0,3	196 ± 22	26,7 ± 3,3	371 ± 28
Fe-Ni-Cu – X3% ПКМ	4,3 ± 0,3	194 ± 16	24,9 ± 2,6	333 ± 25
Fe-Ni-Cu – X4% ПКМ	5,6 ± 0,5	193 ± 14	31,8 ± 4,2	411 ± 32

Самой низкой твердостью характеризовалась связка, не содержащая ПКМ – 2,5 ГПа. Увеличение концентрации ПКМ позволяет повысить твердость с 3,6 до 5,6 ГПа. При анализе микроструктуры образцов не обнаружено изменений среднего размера зерна металлической матрицы. При любых концентрациях ПКМ он составлял 9,0 – 10,5 мкм. Следовательно, высокая твердость матрицы в присутствии микросфер может быть вызвана высокими локальными сжимающими напряжениями из-за разности КТР матрицы и корунда.

Твердость ПКМ почти на порядок превышала твердость матрицы и составляла 22,3 – 31,8 ГПа. Широкий диапазон значений твердости объясняется различной структурой стенок ПКМ, наличием пор и других дефектов.

Корунд имеет высокую температуру плавления. Его введение в связку на основе железа может привести к сохранению высокой остаточной пористости, если не производить корректировку режимов горячего прессования или спекания. Повышенное содержание пор, а также крупных объемных дефектов (трещин), может находиться в областях, прилегающих к микросферам. Для того, чтобы оценить вклад дефектов в механические свойства, было проведено наноиндентирование связки на разном удалении от ПКМ [268].

Индентирование проводили по матричной схеме. Матрица имела 14 отпечатков (7*2). По оси X индентирование проводили с шагом 20 мкм, по оси Y – 25 мкм (рисунок 126).

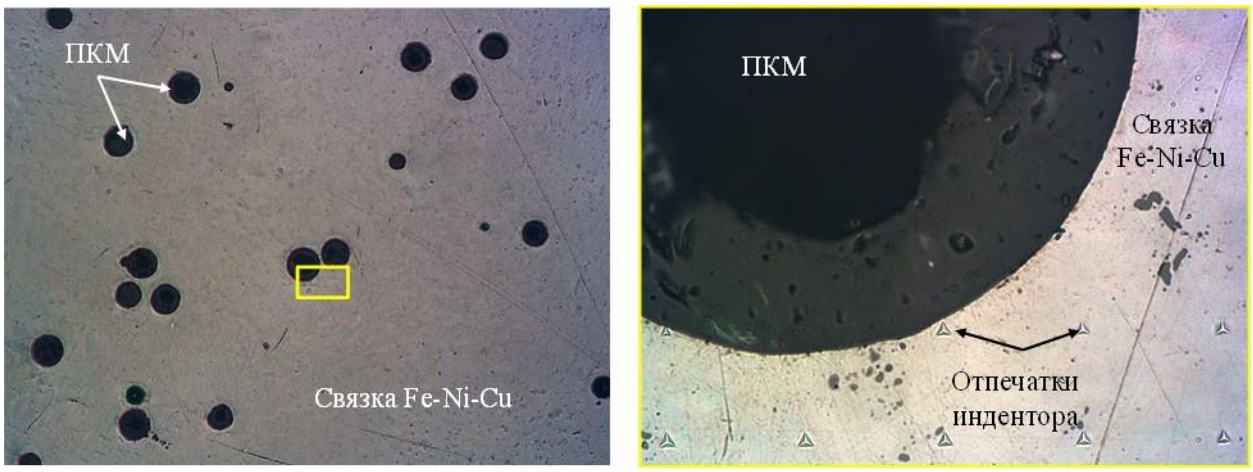


Рисунок 126 – Структура связки Fe-Ni-Cu – ПКМ и расположение отпечатков индентора после наноиндентирования

После испытаний было измерено расстояние от отпечатков в матрице до ПКМ. График зависимости твердости от удаления до ПКМ представлен на рисунке 127. Значение твердости выше среднего по образцу было обнаружено только, когда отпечаток находился максимально близко к границе (5,3 ГПа). На удалении 3 – 45 мкм от поверхности ПКМ твердость матрицы практически не изменяется и находится в диапазоне 3,4 – 3,6 ГПа.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что присутствие в связке Fe-Ni-Cu ПКМ не приводит к заметному разупрочнению областей, прилегающих к границе раздела фаз. Изображения структуры свидетельствуют о хорошей адгезии связки к микросферам [268].

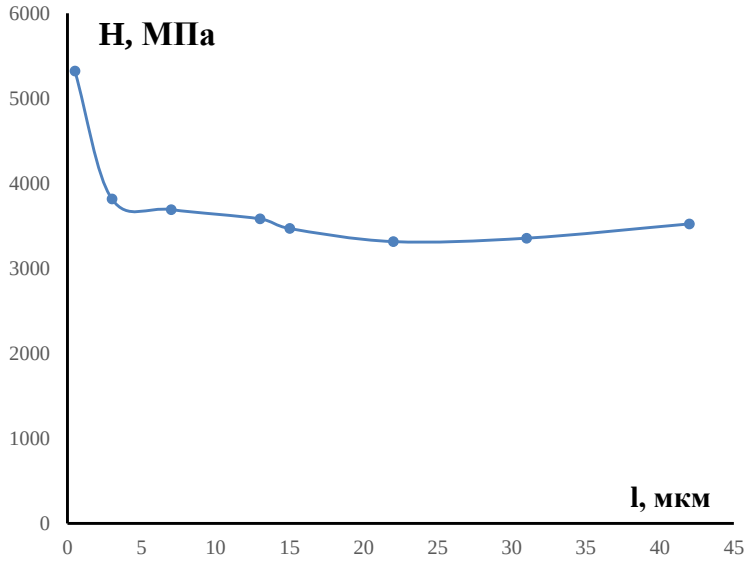


Рисунок 127 – График зависимости твердости матрицы от расстояния до ПКМ

6.3. Получение высокоэнтропийных связок в системе Co-Cr-Cu-Fe-Ni

Концепция высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) была предложена учеными Кантором [271] и Йе [112] в 2004 году и активно применяется учеными для создания материалов с высокими механическими свойствами. Возможность сочетания высокой прочности и пластичности, реализация нескольких механизмов упрочнения, формирование однородной и ультрамелкозернистой микроструктуры, характерные для ВЭС с ГЦК типом кристаллической решетки (на основе Co, Cr, Fe, Ni), выделяют их среди традиционных сплавов и делают их востребованными в производстве металлоалмазных композитов.

Одной из перспективных систем ВЭС для получения связок алмазного инструмента является система Co-Cr-Cu-Fe-Ni. Сплавы в системе Co-Cr-Cu-Fe-Ni обладают высоким уровнем механических свойств и износостойкости, являются технологичными, не требуют температур консолидации горячим прессованием выше 1000 °C, что является необходимым условием для минимальной графитизации алмаза при изготовлении металлоалмазных сегментов.

Одной из основных задач данной работы было получение ВЭС $CoCrCu_xFeNi$ с однородной структурой, то есть с полным взаимным растворением компонентов. Это не всегда удается реализовать в системе Co-Cr-Cu-Fe-Ni вследствие низкой растворимости меди в Fe, Co и Cr. Для создания высокоэнтропийной порошковой связки $CoCrCu_xFeNi$ использовали метод МЛ, который позволяет получить однородные по структуре порошки твердых растворов, несмотря на ограничения по растворимости между компонентами.

Порошковые смеси Co-Cr-Cu-Fe-Ni были получены с помощью ПЦМ «Активатор-2s» при продолжительности обработки 20 минут. Фазовый состав порошковых смесей $CoCrCu_xFeNi$ с содержанием меди от 0 до 20% был исследован методом РФА (рисунок 128).

Четырехкомпонентные порошковые смеси CoCrFeNi представляют собой твердый раствор с ГЦК кристаллической решеткой и периодом 0,3583 нм – он обозначен на рентегенограмме «FCC». Добавление меди в концентрациях 5…20 % не привело к формированию других фаз, кроме ГЦК твердого раствора. По положению пиков на рентгенограмме порошков $CoCrCu_xFeNi$ (их сдвигу в сторону меньших значений углов 2θ) было установлено, что растворение меди в матрице приводит к увеличению периода решетки до 0,3609 нм (при содержании меди 20 ат. %).

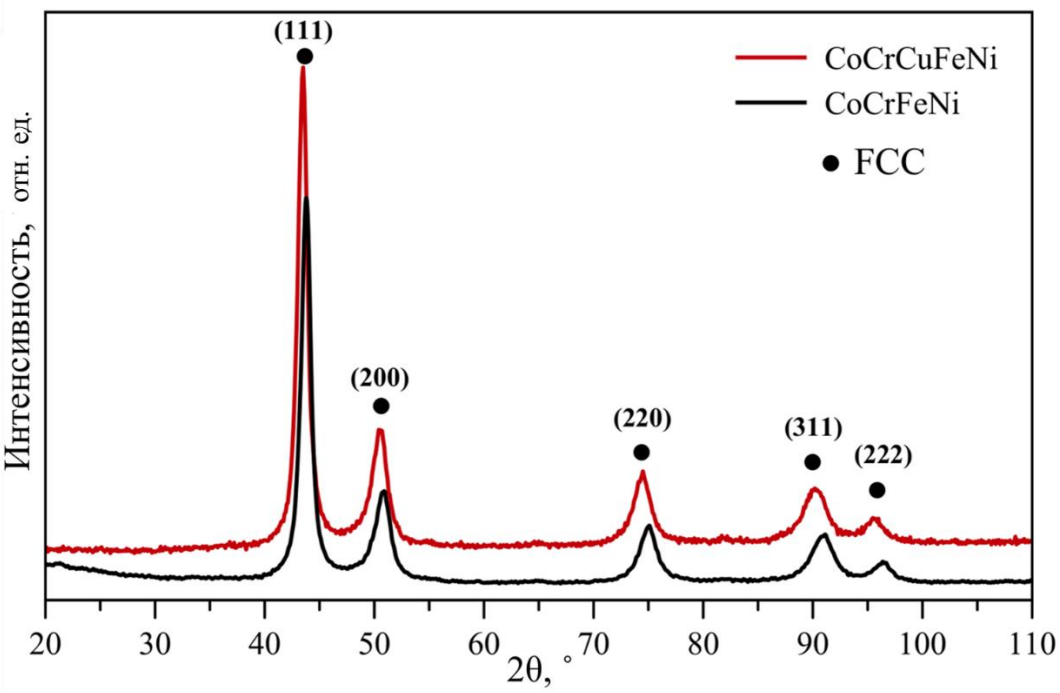


Рисунок 128 – Рентгенограммы МЛ порошковых смесей CoCrFeNi и CoCrCuFeNi

Формирование однородной структуры происходило по механизму, стандартному для многокомпонентных порошковых смесей из пластичных металлических компонентов. Полученные после длительной обработки в ПЦМ порошковые смеси CoCrCuFeNi, характеризовались однородным распределением элементов (рисунок 129).

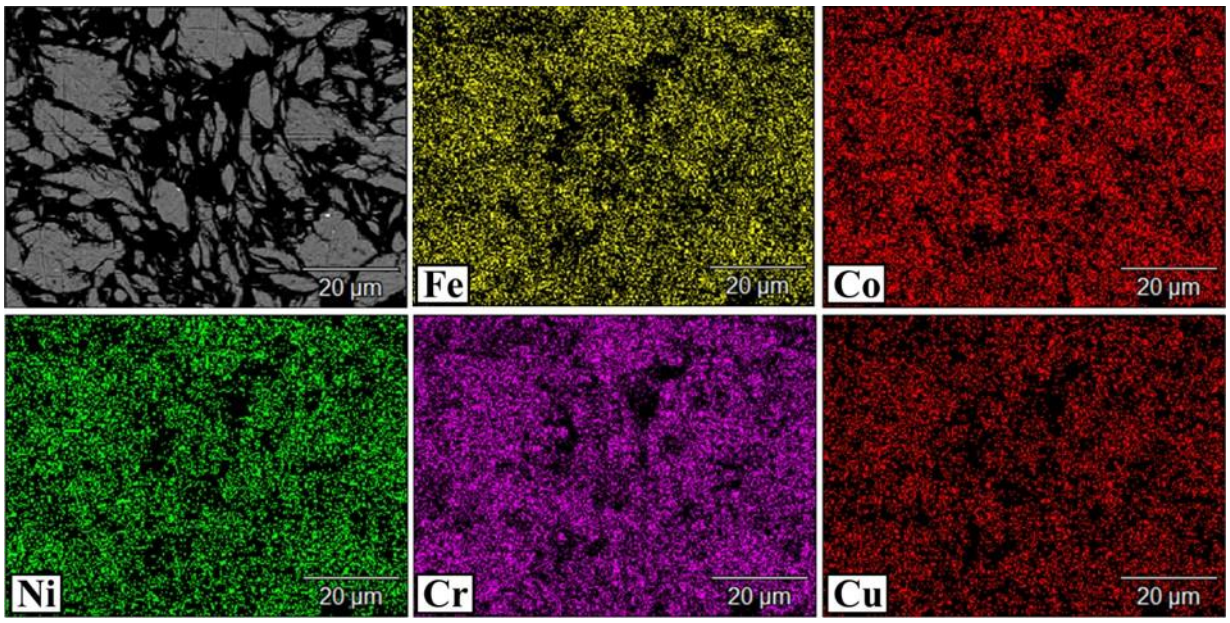


Рисунок 129 – Карты распределения элементов в МЛ порошке CoCrCuFeNi

Из МЛ порошковых смесей с различным содержанием меди методом ГП были изготовлены компактные образцы и исследована их структура. На рисунке 130 представлены снимки микроструктуры образцов ВЭС CoCrCuFeNi с содержанием меди 0, 5, 10, 15 и 20 ат.%. Базовый сплав CoCrFeNi имеет гомогенную структуру, что свидетельствует о существовании только одной фазы в сплаве. При легировании 5 ат.% Cu также наблюдается однофазная структура, что указывает на полное растворение меди в твердом растворе FCC. Увеличение содержания меди в ВЭС с 10 ат.% до 20 ат.% приводит к сегрегации изоструктурных кластеров с преобладанием в составе меди, доля которых пропорциональна содержанию меди.

Для оценки предела растворимости меди в ГЦК твердом растворе FCC методом ЭДС был исследован химический состав соответствующей структурной составляющей. В образцах с 10…20 % Cu содержание меди в данной фазе было одинаковым и составляло 9 ат. %. Постоянство химического состава фазы FCC при введении меди в количестве 10 ат. % и более, вероятно, свидетельствует о достижении предела растворимости меди в ней.

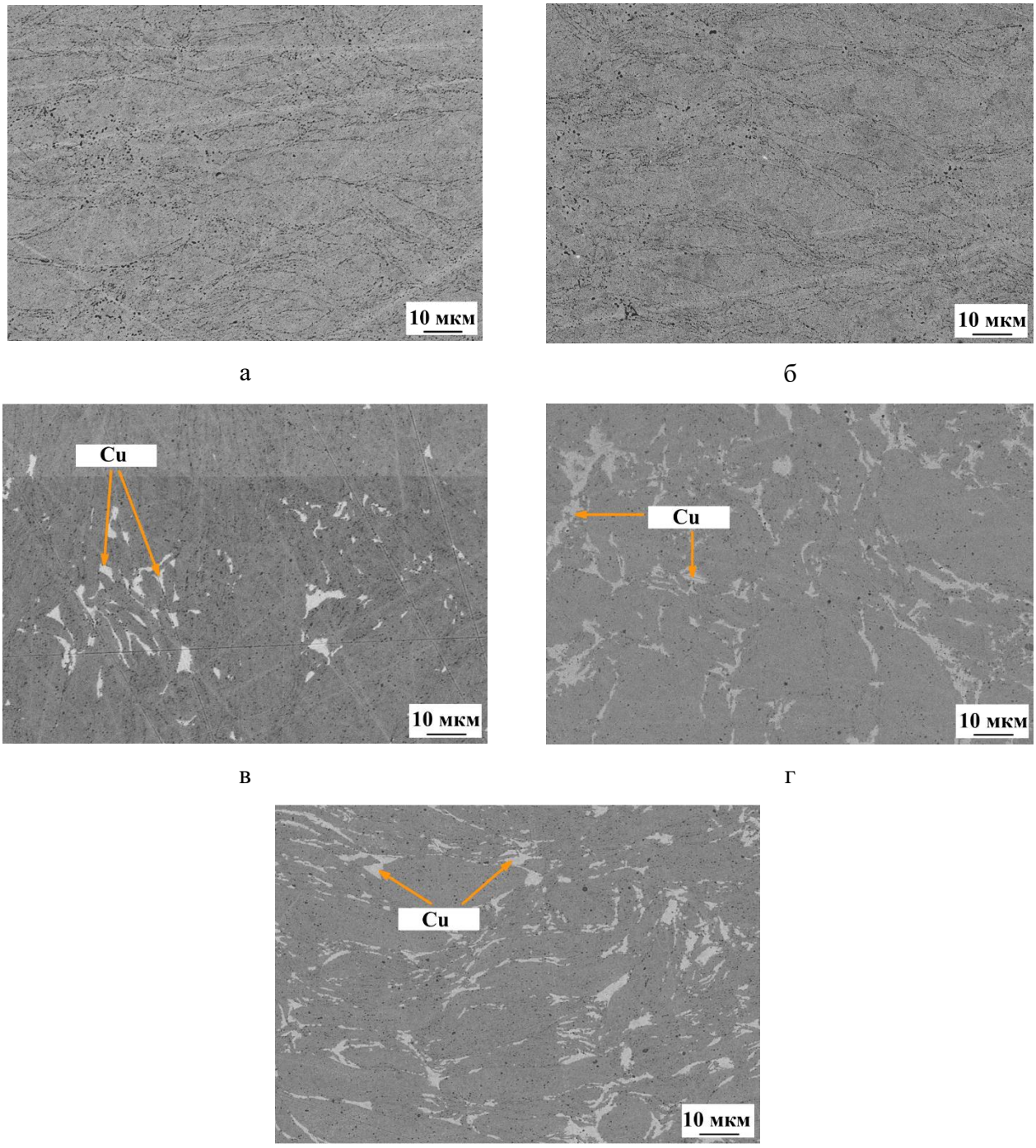


Рисунок 130 – СЭМ изображения структуры образцов: CoCrFeNi (а); $CoCrCu_{0,25}FeNi$ (б); $CoCrCu_{0,5}FeNi$ (в); $CoCrCu_{0,75}FeNi$ (г); CoCrCuFeNi (д)

На рисунке 131 представлены дифрактограммы компактных образцов CoCrCuFeNi на которых видно, что базовый сплав CoCrFeNi содержит только ГЦК твердый раствор с периодом решетки a=0,35752 нм. Это указывает на отсутствие каких-либо фазовых превращений в процессе нагрева порошковых смесей. В соответствии с представлениями о растворимости меди в FCC решетке фазовое расслоение, связанное с положительной энтальпией смешения к элементам сплава CoCrFeNi, наблюдается уже при содержании Cu более 2 ат.%. Однако

экспериментальные данные свидетельствуют, что МЛ элементных порошковых смесей и их последующие горячее прессование позволяет повысить предел растворимости Cu до 9 ат.%. В частности, при добавлении 5 ат.% Cu наблюдается ее полное растворение в матричном FCC твердом растворе, что приводит к небольшому увеличению периода решетки a = 0,35753 нм. По мере увеличения содержания Cu наблюдается расщепление дифракционных пиков. Это свидетельствует о выделении вторичной фазы FCC2 со значениями периода решетки a = 0,36325 нм, 0,36111 нм и 0,35963 нм для образцов $CoCrCu_{0,5}FeNi$, $CoCrCu_{0,75}FeNi$, CoCrCuFeNi соответственно. С увеличением концентрации меди в сплаве растет интенсивность линий, соответствующих вторичной фазе FCC2. В эквиатомном сплаве CoCrCuFeNi содержание фазы FCC2 достигает 15 вес. %. По результатам исследований методом ЭДС был установлен средний химический состав фазы FCC2 (ат.%): 90 % меди, 8% никеля, 2% - Fe, Co, Cr в равной концентрации.

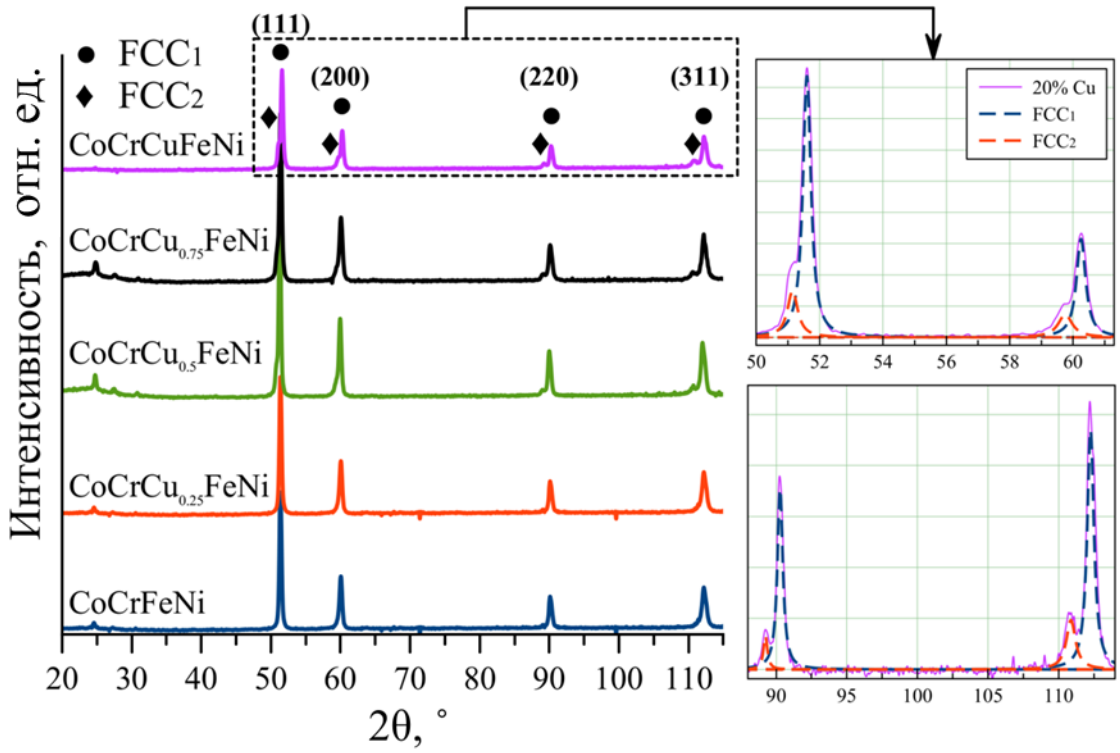


Рисунок 131 – Рентгенограммы компактных образцов $CoCrCu_xFeNi$

Испытания трибологических и механических свойств

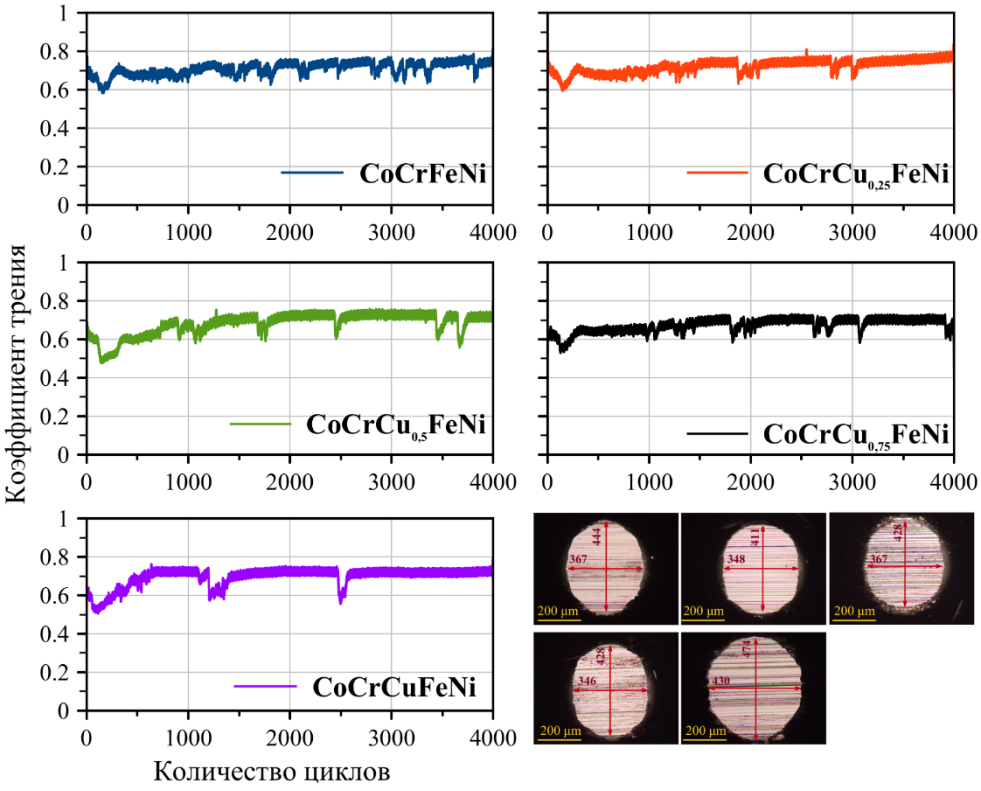
Результаты трибологических испытаний ВЭС с различным содержанием Cu представлены в таблице 52. Легирование медью в указанном диапазоне концентраций и выделение второй фазы FCC2 не приводит к изменению коэффициента трения (рисунок 132 а). На начальном этапе приработки пары трения при 250…360 циклах наблюдали понижение коэффициента трения до ~

0,4 после чего происходило его повышение до значения ~ 0,7. Эквиатомный сплав CoCrCuFeNi характеризовался более длительным периодом приработки.

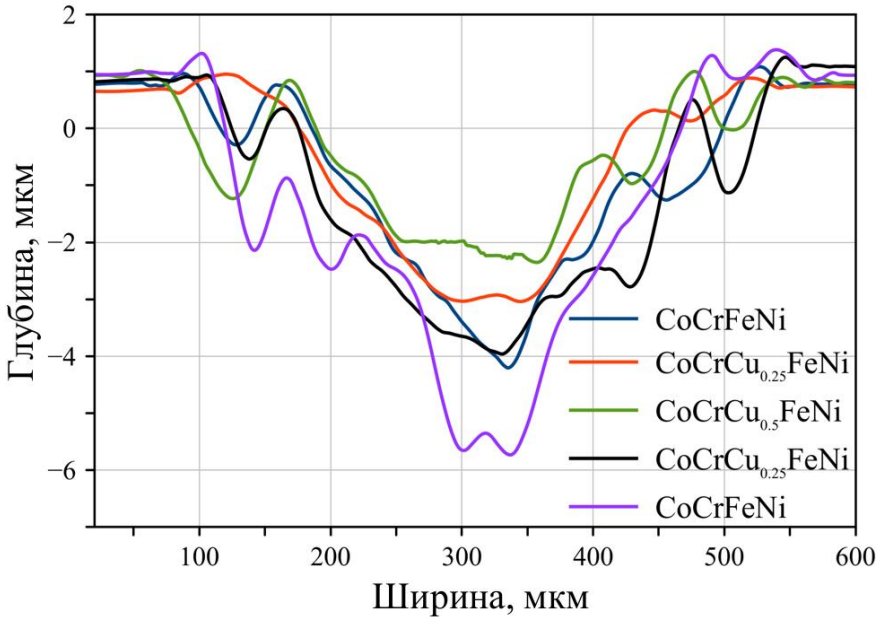
Профили дорожек износа сплава CoCrCuFeNi представлены на рисунке 132 б. Очевидно, что легирование Cu заметно повышает износостойкость CoCrFeNi (таблица 52). Зависимость приведенного износа от концентрации меди имеет экстремальный характер с минимумом при 5 ат.% Cu. По всей видимости, увеличение износостойкости сплава $CoCrCu_{0,25}FeNi$ связано с твердорастворным упрочнением, вызванным искажением кристаллической решетки исходного твердого раствора FCC. Сплав $CoCrCu_{0,5}FeNi$ также характеризуется высоким уровнем износостойкости. В данном случае на износостойкость влияют два конкурирующих процесса: увеличение механических свойств исходного твердого раствора FCC1 в результате насыщения медью до предела растворимости и выделение фазы FCC2 на основе меди с низкой твердостью, однако преобладающим, вероятно, является первый из процессов ввиду малого объёмного содержания вторичной фазы FCC2 (5 вес. %). С увеличением концентрации меди износостойкость ВЭС уменьшается. Самые низкие значения приведенного износа были у сплавов $CoCrCu_{0,75}FeNi$ и CoCrCuFeNi (8,88·и 10,54 · 10^{-5}·мм^3/Н·м соответственно), что вероятно вызвано увеличением концентрации фазы FCC2 с низкой твердостью.

Таблица 52 – Трибологические характеристики ВЭС

Образец	Приведенный износ, 10^{-5}·мм^3/Н·м		Коэффициент трения (к.т.)		
	образца	контртела	Начальный	Максимальный	Средний
CoCrFeNi	6,68	0,91	0,09	0,81	0,67
$CoCrCu_{0,25}FeNi$	5,17	0,70	0,12	0,83	0,68
$CoCrCu_{0,5}FeNi$	5,58	0,85	0,16	0,85	0,69
$CoCrCu_{0,75}FeNi$	8,88	0,79	0,29	0,81	0,68
CoCrCuFeNi	10,54	1,43	0,41	0,85	0,71



а



б

Рисунок 132 –Зависимость коэффициента от количества циклов (изображения износа контртела во вставке) (а) и профили дорожек износа $CoCrCu_xFeNi$ (б)

На рисунке 133 представлены результаты исследования влияния концентрации Cu на твердость, модуль упругости и износостойкость ВЭС. Видно, что значения твердости достаточно близко коррелируют с приведенным износом. Зависимость твердости ВЭС $CoCrCu_xFeNi$ от концентрации меди имеет максимумом при 10 ат.% (374 HV). Увеличение твердости в диапазоне

концентраций 0…10 ат. % связано с твердорастворным упрочнением основной фазы FCC1 медью. При превышении предела ее растворимости (9 ат. %) достигается максимум механических свойств (твердости и модуля упругости) фазы FCC1, а выделяющаяся пластичная фаза на основе меди FCC2 приводит к снижению данных характеристик всего сплава.

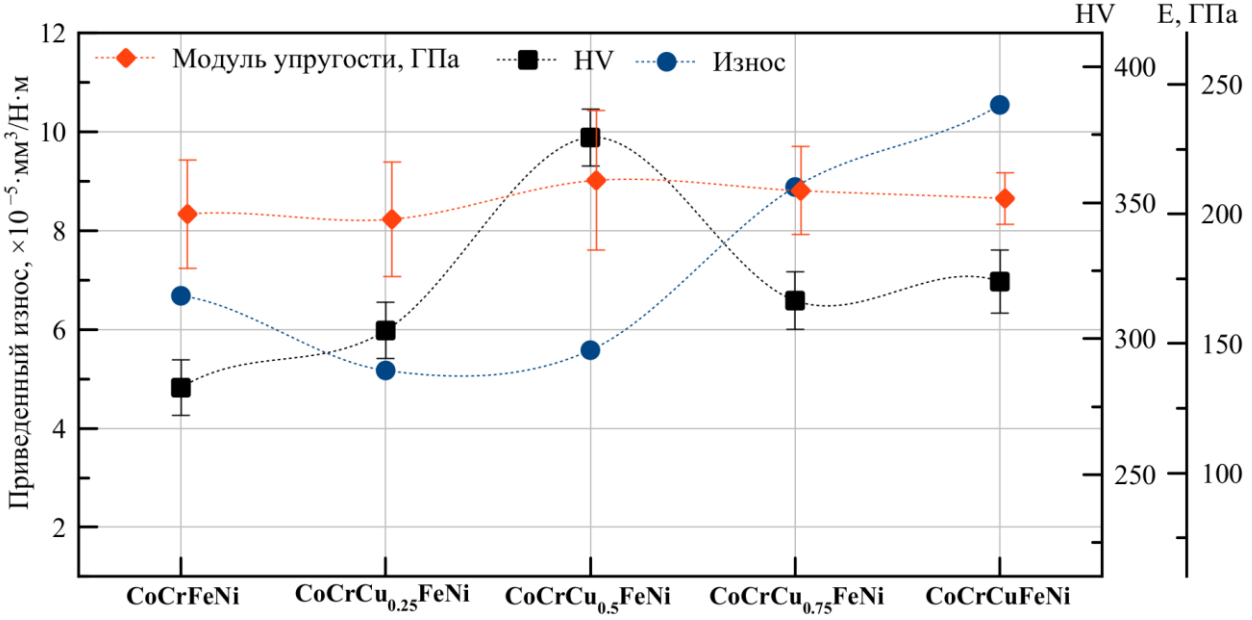


Рисунок 133 – Влияние содержания Cu на твердость (HV), модуль упругости (E, ГПа) и износ $CoCrCu_xFeNi$

На рисунке 134 показаны РЭМ изображения дорожек износа после трибологических испытаний. На всех образцах в зоне трибоконтакта обнаружены канавки, ориентированные вдоль направления движения контртела и демонстрирующие заметные признаки абразивного износа трущейся пары (рисунки 132 и 134). На поверхности дорожек износа всех ВЭС обнаружена высокая доля областей, имеющих темный контраст в режиме съемки BSE. Результаты ЭДС данных областей, представленные на рисунке 135, показывают высокую концентрацию кислорода в темных участках дорожек износа, что может свидетельствовать о протекании процессов окисления и, следовательно, о преобладании окислительного механизма износа. Частичное формирование оксидной пленки вследствие фрикционного нагрева связано со склонностью Fe, Ni, Cr и Cu к формированию быстрорастущих оксидов.

Наличие трещин в окисленных участках дорожек износа и частичное отслоение трибослоя, вероятно, связано с тем, что образующиеся в процессе испытаний оксиды являются более хрупкими и быстрее разрушаются под действием приложенной нагрузки испытаний. Дополнительном фактором отслоения окисленных участков может служить разница в коэффициенте термического расширения по сравнению с исходным FCC твердым раствором. После локального отслоения окисленных участков дорожек износа металлическая поверхность в

зоне трибоконтакта может повторно окисляться, что приводит к временному увеличению коэффициента трения и повышению износа материала.

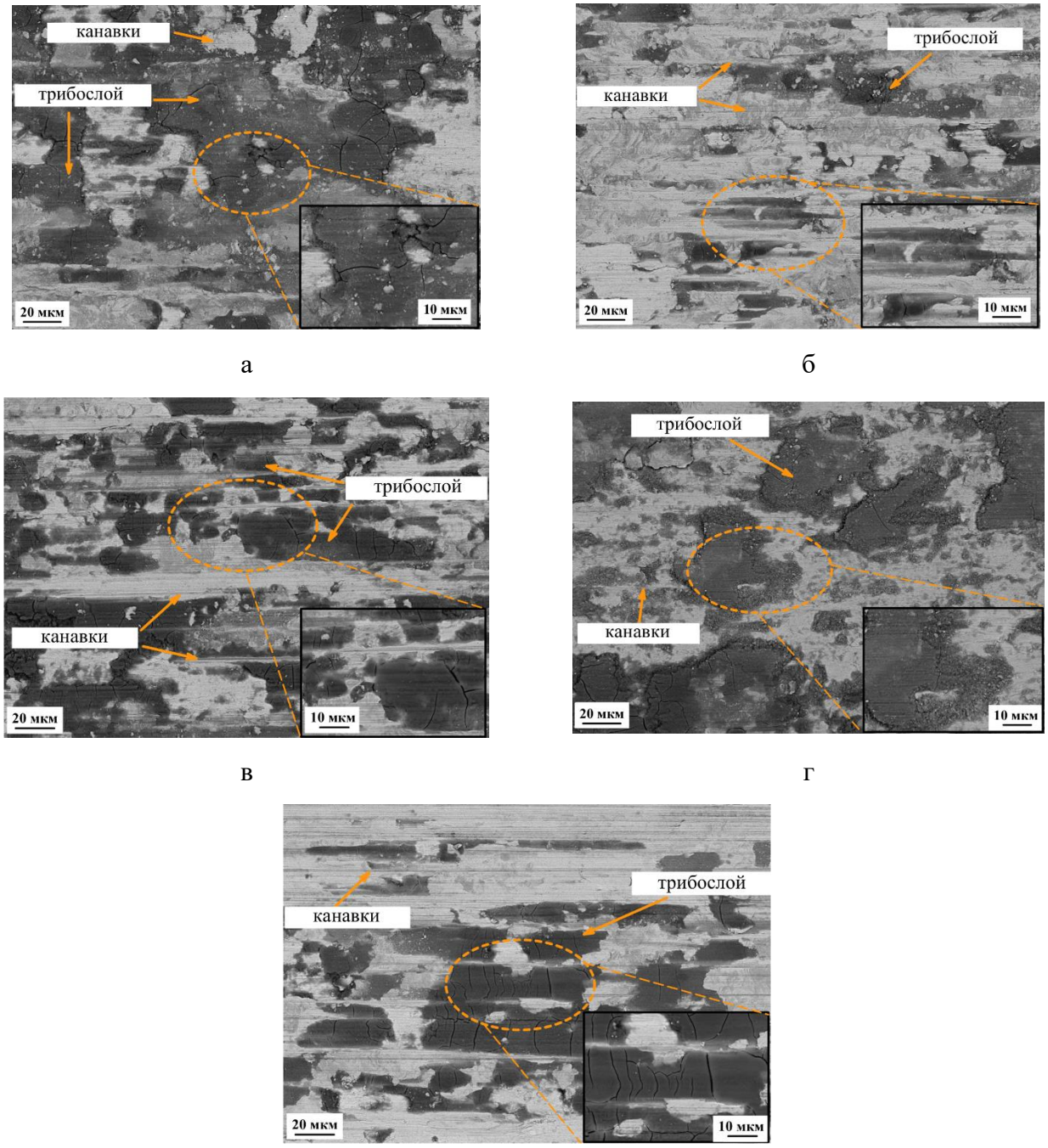
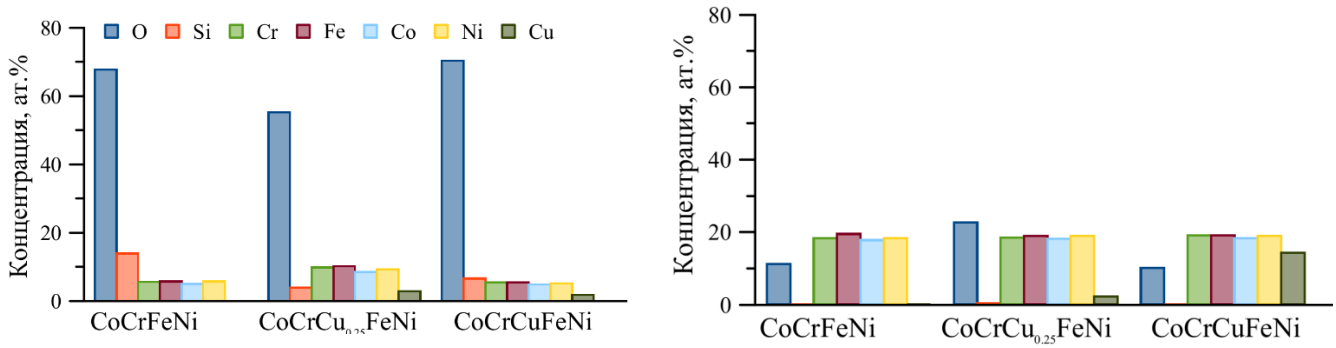


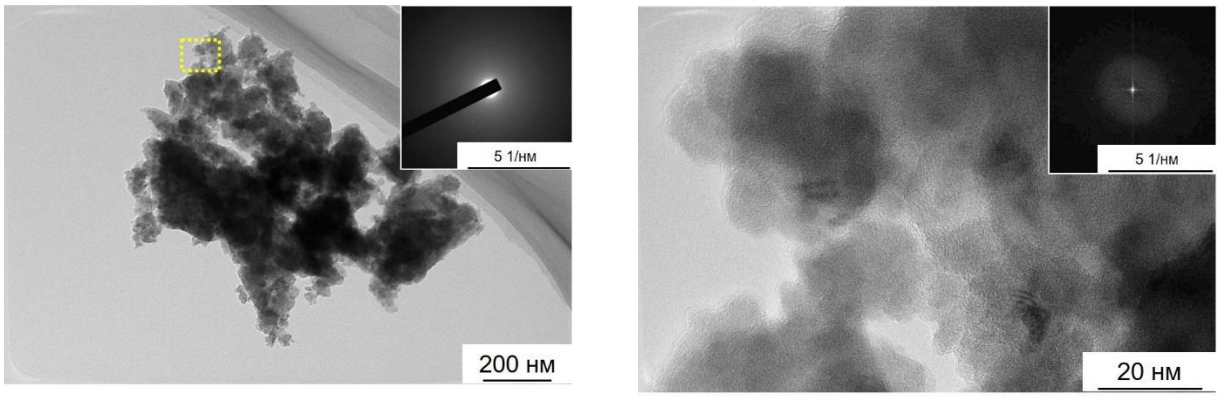
Рисунок 134 – СЭМ изображения дорожек износа образцов: CoCrFeNi (а); $CoCrCu_{0,25}FeNi$ (б); $CoCrCu_{0,5}FeNi$ (в); $CoCrCu_{0,75}FeNi$ (г); CoCrCuFeNi (д)



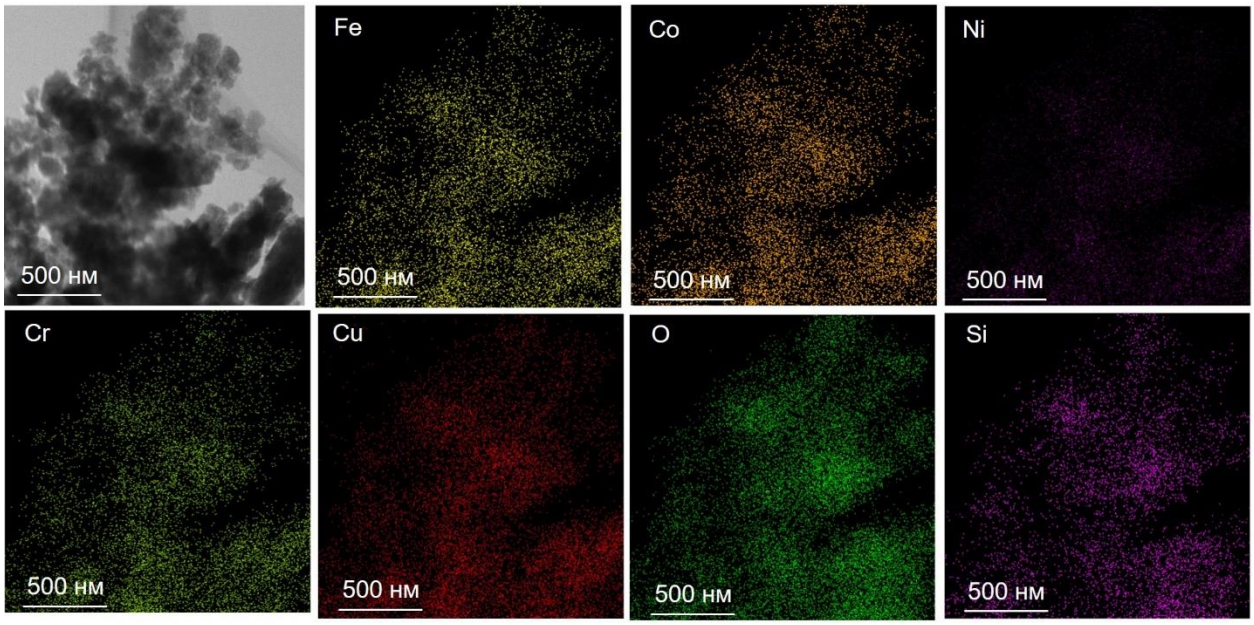
а б

Рисунок 135 – Атомная концентрация элементов в областях с преобладанием окислительного (а) и абразивного износа (б)

Детальное исследование продуктов износа было проведено методом просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Трибослой представлял собой совокупность высокодисперсных частиц (10…200 нм) хлопьевидной формы с аморфной структурой (рисунок 136). В процессе формирования трибослоя не наблюдалось селективного окисления какого-либо из компонентов CoCrCuFeNi. Методом ЭДС было установлено, что в состав трибослоя также входило 5 ат.% кремния, входящего в состав контртела. Кремний был равномерно распределен в частицах трибослоя вместе с компонентами ВЭС и кислородом (рисунок 136). Поскольку в составе продуктов износа не было обнаружено кристаллитов фазы Si_3N_4, можно сделать вывод о химическом взаимодействии ВЭС CoCrCuFeNi и материала контртела с последующим растворением кремния в процессе трибологических испытаний.



а б



в

Рисунок 136 – ПЭМ-микроструктура трибослоя с изображением электронной дифракции (а); изображение частиц трибослоя, полученное методом ПЭМВР, из области, выделенной прямоугольником (б); карты распределения элементов в агломерате частиц в составе трибослоя (в)

Механические свойства ВЭС $CoCrCu_xFeNi$, а также вклад меди как легирующего компонента и медной фазы FCC2 в деформационное поведение сплавов были исследованы по результатам классических испытаний на растяжение объемных образцов и in situ испытаний микрообразцов-ламелей в просвечивающем электронном микроскопе.

Методом ПЭМ была исследована тонкая микроструктура ВЭС $CoCrCu_xFeNi$ и определен средний размер зерна данных ВЭС. На рисунке 137 представлены типичные изображения микроструктур, полученные методом ПЭМ. Зерна фазы FCC имеют полигональную форму, а их размер сильно зависит от концентрации меди в сплаве. В частности, размер зерна фазы FCC в сплаве CoCrFeNi составляет 1,09 мкм, а в сплаве CoCrCuFeNi — 70 нм (таблица 53). Таким образом, добавки меди в сплав CoCrFeNi оказывает сильное ингибирующее действие на рост зерна при горячем прессовании.

Темные округлые частицы субмикронного размера с объемной долей менее 1% по данным ЭДС представляют собой оксид хрома Cr_2O_3. Оксидные частицы равномерно распределены в фазе FCC и не встречаются в фазе FCC2, что объясняется меньшим сродством меди к кислороду, чем у хрома, железа, кобальта или никеля. В сплавах $CoCrCu_xFeNi$ с $x>0,5$ появляется вторая структурная составляющая, представляющая собой твердый раствор на основе меди, как показано выше на рисунке 130. Фаза FCC2 выделяется в виде зерен неправильной формы со

средним диаметром Ферета от 2 до 4 мкм и фактором округлости около 0,3. Фактор округлости рассчитывался по формуле (18):

$$C = 4\pi S/P2, \quad (18)$$

где *S* и *P* — площадь и периметр зерна соответственно.

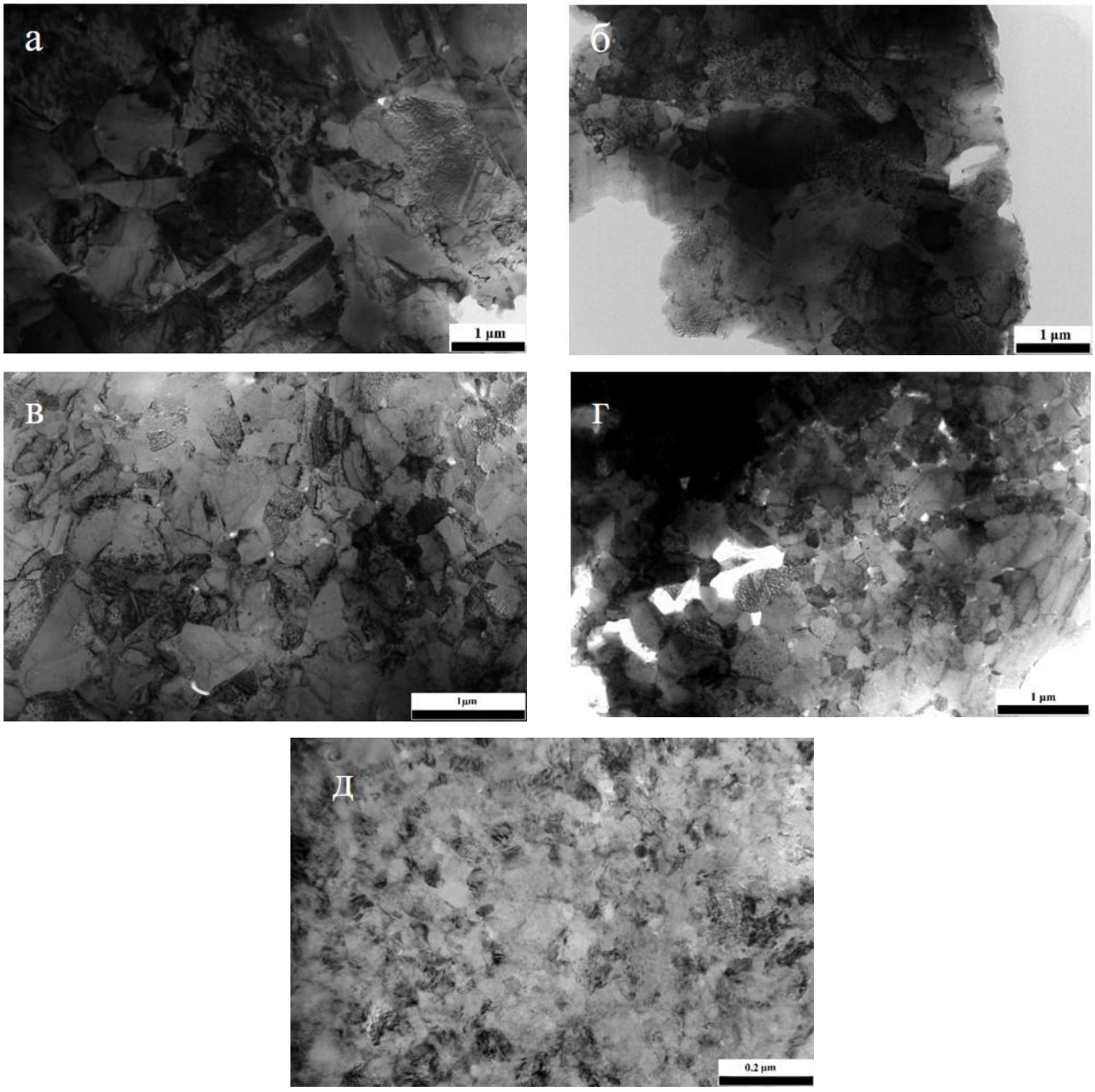


Рисунок 137 – Изображения микроструктуры ВЭС $CoCrCu_xFeNi$, полученные методом ПЭМ: CoCrFeNi (а), $CoCrCu_{0.25}FeNi$ (б), $CoCrCu_{0.5}FeNi$ (в), $CoCrCu_{0.75}FeNi$ (г), CoCrCuFeNi (д)

Таблица 53 – Средний размер зерна ВЭС $CoCrCu_xFeNi$

Состав	Фаза FCC	Фаза FCC2			Фаза Cr_2O_3		
	D*,мкм	Об. %	Circularity	D_F, мкм	Об. %	Circularity	D_F**, мкм
CoCrFeNi	1,09	-	-	-	0,7-0,9	0,64-0,71	0,4-0,6
$CoCrCu_{0.25}FeNi$	0,68	-	-	-			
$CoCrCu_{0.5}FeNi$	0,31	5,6	0,33	2,2			
$CoCrCu_{0.75}FeNi$	0,24	8,0	0,31	4,7			
CoCrCuFeNi	0,07	6,9	0,29	3,9			

*Примечание: * – Определено методом случайных секущих по снимкам, полученным методом ПЭМ.*
*** – Средний диаметр Ферета.*

Кривые напряжение-деформация объемных ВЭС $CoCrCu_xFeNi$ (рисунок 138) имеют типичный вид и содержат участки упругой и пластической деформации, без выраженного предела текучести. В объемных ВЭС $CoCrCu_xFeNi$ при изменении параметра x от 0 до 0,5 удлинение линейно уменьшается от 14,9 до 1,3% (более чем в 10 раз). Такое резкое снижение пластичности связано, прежде всего, с подавлением движения дислокаций из-за измельчения зеренной структуры сплавов за счет введения меди. При дальнейшем увеличении параметра x до 1 наблюдается незначительный рост удлинения до 2,3%. Слабый рост удлинения при x>0,5 связан с выделением фазы FCC2, в зернах которой возможна значительная пластическая деформация, а также с релаксацией напряжений в результате распада пересыщенного твердого раствора. Максимальный предел прочности при растяжении (1076 МПа) показал сплав $CoCrCu_{0.5}FeNi$ (таблица 54).

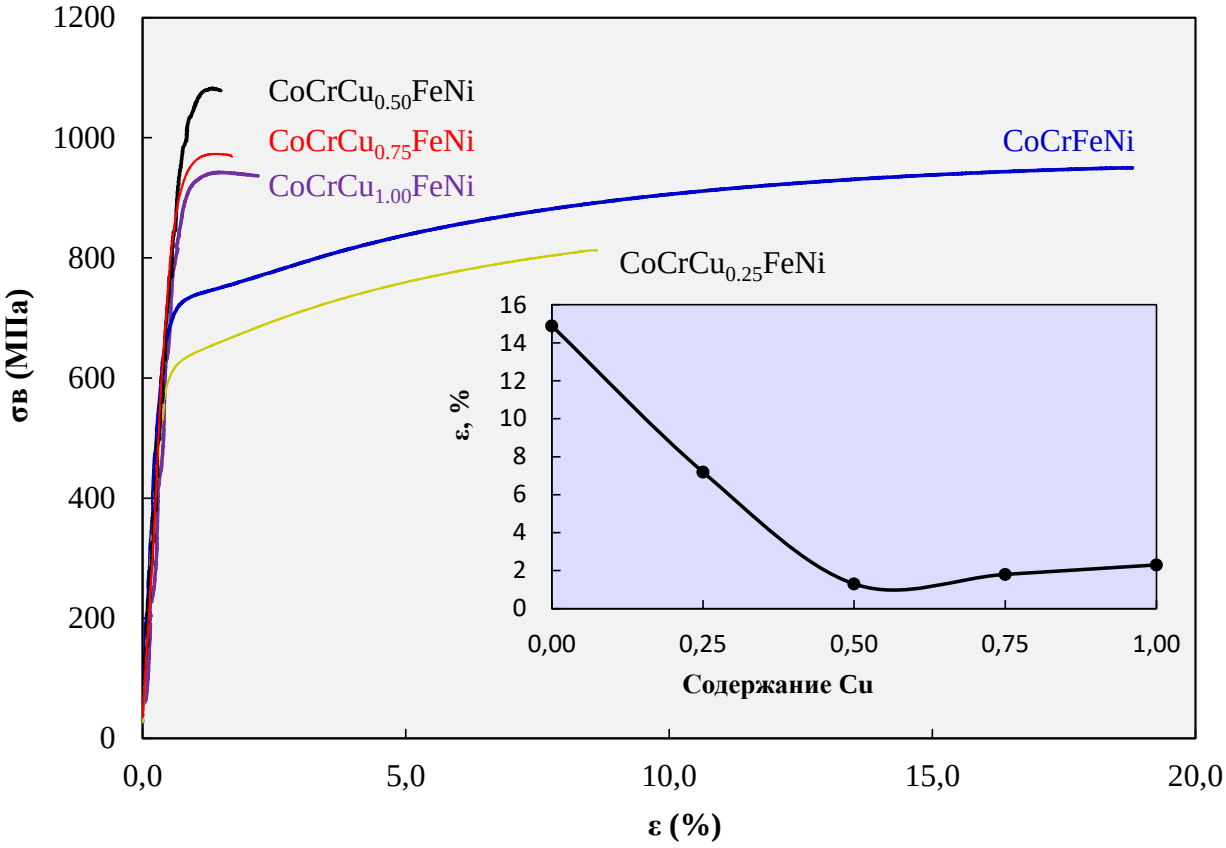


Рисунок 138 – Деформационные кривые ВЭС $CoCrCu_xFeNi$

Таблица 54 – Механические свойства ВЭС $CoCrCu_xFeNi$

Состав сплава	E, ГПа	$\sigma_в$, МПа	ε, %
CoCrFeNi	158 ± 2	927 ± 12	14,9 ± 1,8
$CoCrCu_{0.25}FeNi$	129 ± 9	794 ± 15	7,2 ± 0,3
$CoCrCu_{0.5}FeNi$	145 ± 8	1076 ± 25	1,3 ± 0,1
$CoCrCu_{0.75}FeNi$	151 ± 7	966 ± 21	1,8 ± 0,2
CoCrCuFeNi	138 ± 4	944 ± 16	2,3 ± 0,2

Результаты in situ ПЭМ испытаний

Кривые напряжение-смещение для ВЭС $CoCrCu_xFeNi$, полученные во время in situ ПЭМ испытаний на растяжение представлены на рисунке 139. Для анализа процесса видео испытаний ламелей были раскадрованы с интервалом в 1-2 секунды. Этот подход включал измерение удлинения рабочей части ламелей попиксельно. Использование этой методологии позволило нам преобразовать инженерные кривые в обычные кривые вида «напряжение-деформация». Следовательно, это позволило рассчитать различные прочностные и пластические

характеристики ламелей, которые проиллюстрированы на рисунке 139 и подробно описаны в таблице 55.

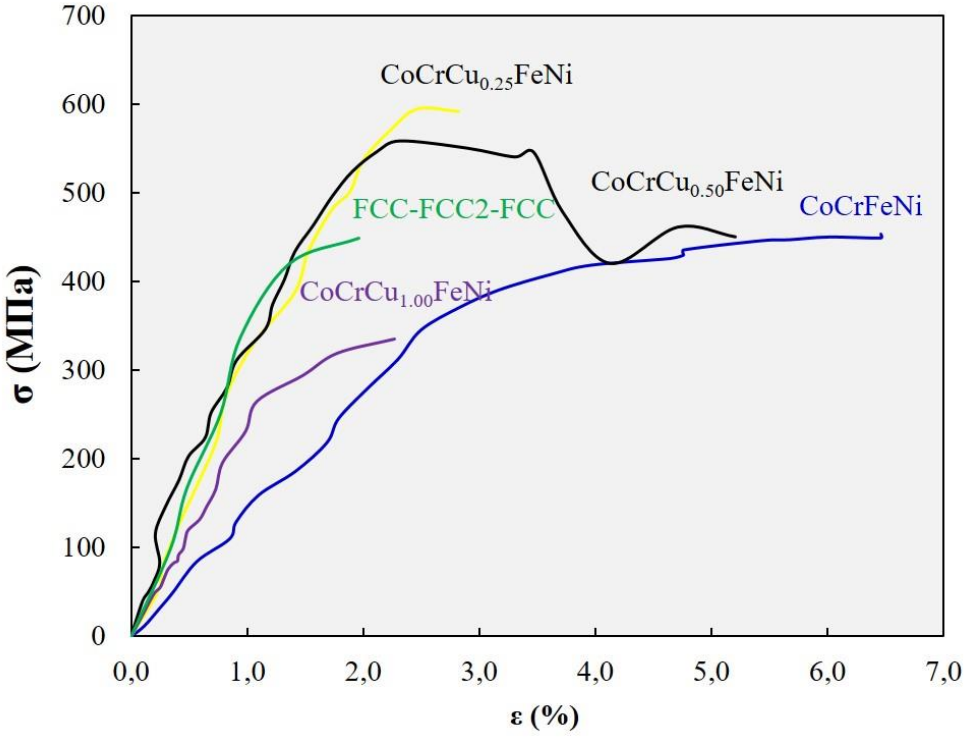


Рисунок 139 – Деформационные кривые ВЭС $CoCrCu_xFeNi$, полученные при in situ ПЭМ испытаниях на растяжение

Таблица 55 – Механические свойства ламелей $CoCrCu_xFeNi$

Состав ламели	$\varepsilon_{упр}$, %	Уравнение регрессии упругого участка	ε_{max}, %	$(\varepsilon_{max}-\varepsilon_{упр})/\varepsilon_{max}$	E, ГПа	$\sigma^{пц}$, МПа	σ^{B}, МПа
CoCrFeNi	2,50	$\sigma = 136{,}30\varepsilon$, $R^2 = 0{,}9974$	6,46	0,61	136	345	454
$CoCrCu_{0.25}FeNi$	2,00	$\sigma = 279{,}47\varepsilon$, $R^2 = 0{,}9881$	2,82	0,29	279	537	592
$CoCrCu_{0.5}FeNi$	1,41	$\sigma = 303{,}97\varepsilon$, $R^2 = 0{,}9602$	3,31*	0,57*	304	433	540
CoCrCuFeNi	1,08	$\sigma = 234{,}56\varepsilon$, $R^2 = 0{,}9935$	2,27	0,52	235	265	335
FCC-FCC2-FCC	0,94	$\sigma = 342{,}23\varepsilon$, $R^2 = 0{,}9898$	1,96	0,52	342	337	449

*Примечание: * – значения максимальной деформации не могут быть определены однозначно т.к. на участке пластической деформации происходило формирование микротрещин.*

На рисунке 140 представлены снимки ламели из сплава CoCrFeNi, демонстрирующие изменение микроструктуры в процессе in situ испытаний на растяжение и после разрушения. Ламель изготавливали из произвольного места на образце ГП сплава CoCrFeNi. В рабочую область ламели попали 3 зерна матрицы FCC (на рисунке 140 обозначены цифрами 1, 2 и 3), а также наночастицы Cr_2O_3, располагавшиеся на границах зерен матрицы.

При испытаниях ламели наблюдалась значительная пластическая деформация, что согласуется с поведением объемных образцов этого же состава. Разрушение ламели произошло в центральной ее части (по телу зерна 1) и имеет транскристаллитный характер. Излом ламели характеризуется почти плоской формой поверхности. Несмотря на большое значение относительного удлинения (6,46 %), разрушение не сопровождалось формированием явно выраженной шейки. Деформация на последней стадии испытания, предшествующей разрушению, проявлялась в виде прерывистых движений микрообластей, отличающихся по контрасту, вероятно, указывающих на скольжение дислокаций. Наиболее активное движение дислокаций наблюдалось в зернах 1 и 2.

После разрушения в трех областях ламели были обнаружены деформационные двойники, что указывает на возможность протекания деформации сплава CoCrFeNi и по механизму двойникования.

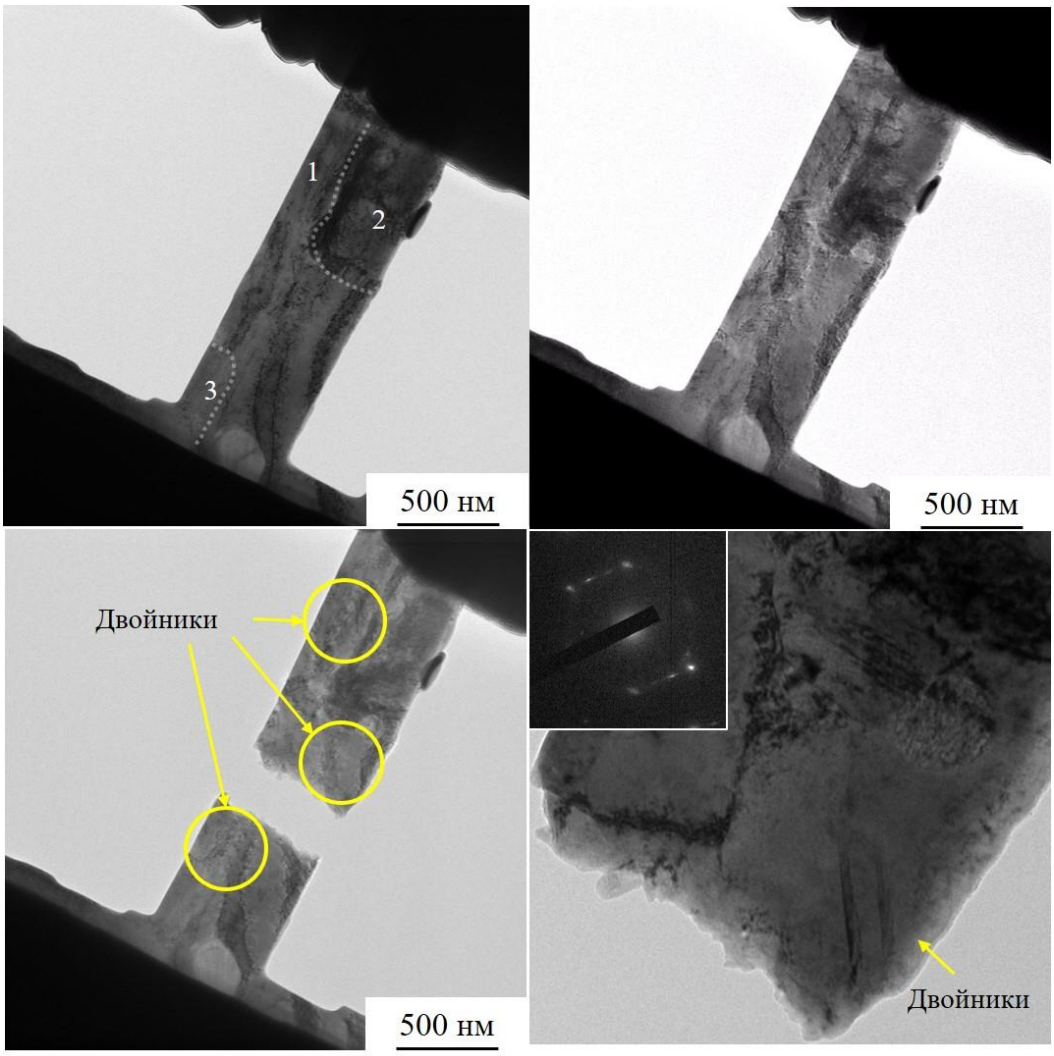


Рисунок 140 – Изменение структуры при испытаниях на растяжение ламели CoCrFeNi

Сплав $CoCrCu_{0.25}FeNi$ также является достаточно крупнозернистым. Поэтому в рабочей области ламели для in situ испытаний находилось только 2 зерна (обозначены на рисунке 141 цифрами 1 и 2). Для сплава в исходном состоянии характерно наличие большого количества двойников, они наблюдались в обоих зернах в рабочей области ламели.

Магистральная трещина проходила вдоль поверхности одного из двойников в зерне 2, поверхность излома была ровной и располагалась под углом 55° относительно направления приложения растягивающей нагрузки. Относительное удлинение ламели $CoCrCu_{0.25}FeNi$ составляло 2,82 %, что в 2,3 раза меньше, чем у сплава CoCrFeNi. Формирования явной шейки в месте разрыва не наблюдалось.

В процессе испытаниях ламели из сплава $CoCrCu_{0.25}FeNi$ новые двойники не формировались. Деформация осуществлялась только за счет дислокационных механизмов. Наиболее интенсивно движение дислокаций происходило в нижней части ламели, в пространстве между исходными двойниками. Двойниковые границы, с одной стороны, являются барьерами для движения дислокаций, с другой стороны, поверхностями, способными к осуществлению их эмиссии. Формирование большого количества дислокаций и их быстрое накопление в ограниченном пространстве между двойниками делает эти участки наиболее уязвимыми при деформации, так как затруднена релаксация высоких внутренних напряжений за счет стока или аннигиляции дислокаций.

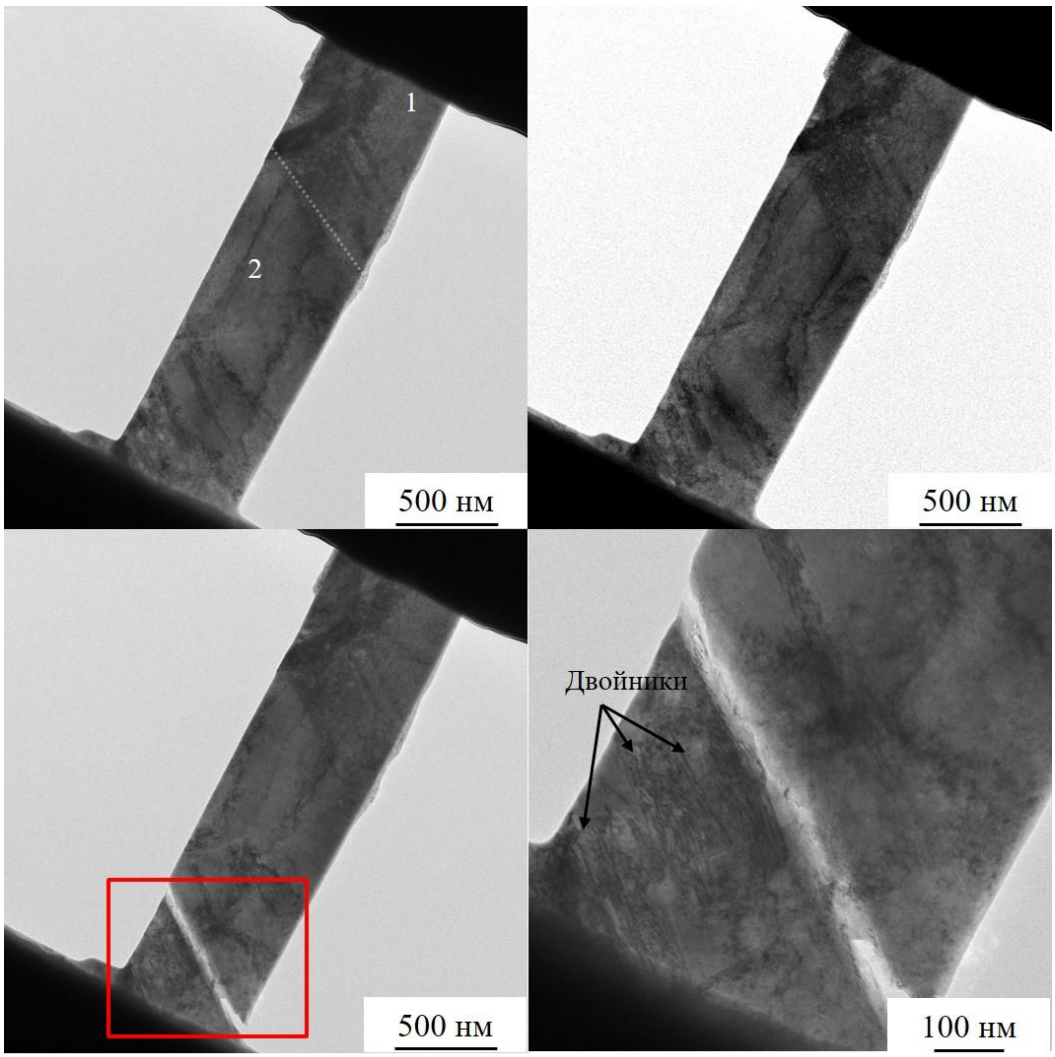


Рисунок 141 – Изменение структуры при испытаниях на растяжение ламели $CoCrCu_{0.25}FeNi$

Сплав $CoCrCu_{0.5}FeNi$ характеризовался более дисперсной микроструктурой (рисунок 142). В рабочей области ламели находилось 13 зерен матрицы FCC, поэтому для данной ламели в меньшей степени выражена анизотропия свойств. В процессе испытаний наблюдалась значительная пластическая деформация, что видно по образованию шейки в верхней части образца и подтверждается характерным видом деформационной кривой (рисунок 139). Излом представлен развитой поверхностью, что свойственно для вязкого типа разрушения.

Исследование микроструктуры областей, примыкающих к излому, где степень деформации была максимальной, показало наличие большого количества двойников (рисунок 142).

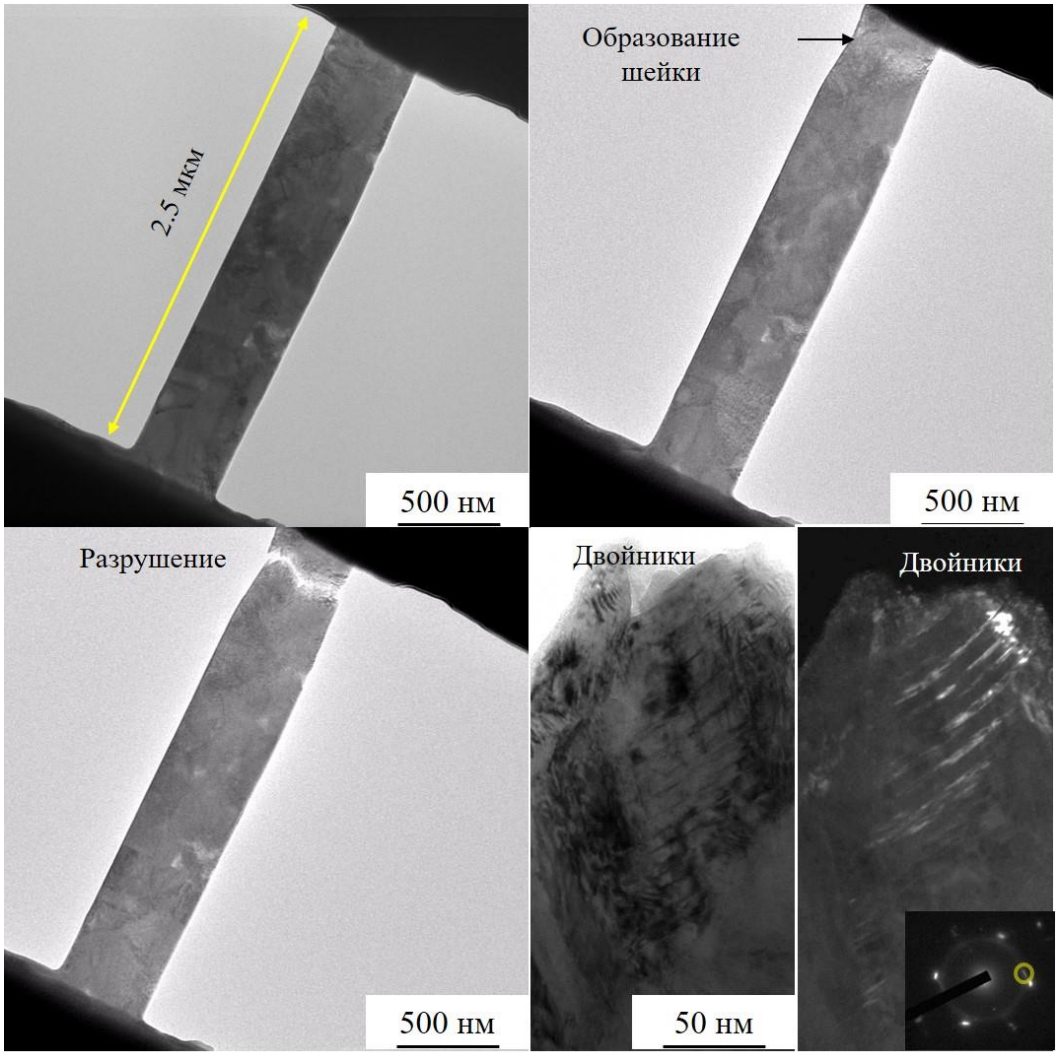


Рисунок 142 – Изменение структуры при испытаниях на растяжение ламели $CoCrCu_{0.5}FeNi$

Сплав CoCrCuFeNi характеризуется гораздо более мелкозернистой структурой. Исходя из расчетов среднего размера зерна, представленных в таблице 53, можно сделать вывод, что в рабочей области ламели CoCrCuFeNi располагалось около 300 зерен, ориентированных случайным образом. При приложении растягивающей нагрузки пластическое течение будет при малых значениях деформации наблюдаться только в той части зерен, для которых значение фактора Шмидта является максимальным. Это видно по локальному изменению контраста в зернах на начальной стадии in situ испытаний. Увеличение напряжений будет приводить к росту числа дислокаций, их скольжению в направлении границ зерен и закреплении на них, что приведет к замедлению деформации. В результате накопления внутренних напряжений деформация начинает активироваться в неблагоприятно расположенных для этого зернах. В момент, непосредственно предшествующий разрыву, видно лавинообразное нарастание движения дислокаций в центральной части ламели. Разрушение образца имеет транскристаллитный характер (рисунок 143).

Традиционно считается, что склонность к двойникованию зависит прежде всего от энергии дефектов упаковки (ЭДУ). Данный механизм деформации активируется при значениях ЭДУ в диапазоне 18-40 мДж/м^2. Среднее значение ЭДУ для эквиатомного сплава CoCrFeNi составляет 21 мДж/м^2, что укладывается в данный диапазон. Введение меди в данную композицию увеличивает ЭДУ и делает механическое двойникование менее вероятным. Для эквиатомного сплава CoCrCuFeNi среднее значение ЭДУ составляет 67,52 мДж/м^2.

Дополнительным фактором, влияющим на подавление двойникования является высокая дисперсность микроструктуры. Зависимость между размером зерен и критическим напряжением сдвига для двойникования выглядит следующим образом (формула (19)):

$$\tau_{tw} = \frac{\Gamma}{b} + \frac{k_{tw}^{H-P}}{\sqrt{d}}, \quad (19)$$

где b – вектор Бюргерса дислокации;

K_{tw}^{H-P} константа Холла-Петча для двойникующих дислокаций, равная 356 МПа мкм$^{1/2}$;

d – средний размер зерна.

Такой характер зависимости свидетельствует о том, что при уменьшении размера зерна (особенно в субмикронном диапазоне) вклад данного параметра в увеличение критического напряжения сдвига для двойникования становится даже более существенным, чем вклад ЭДУ.

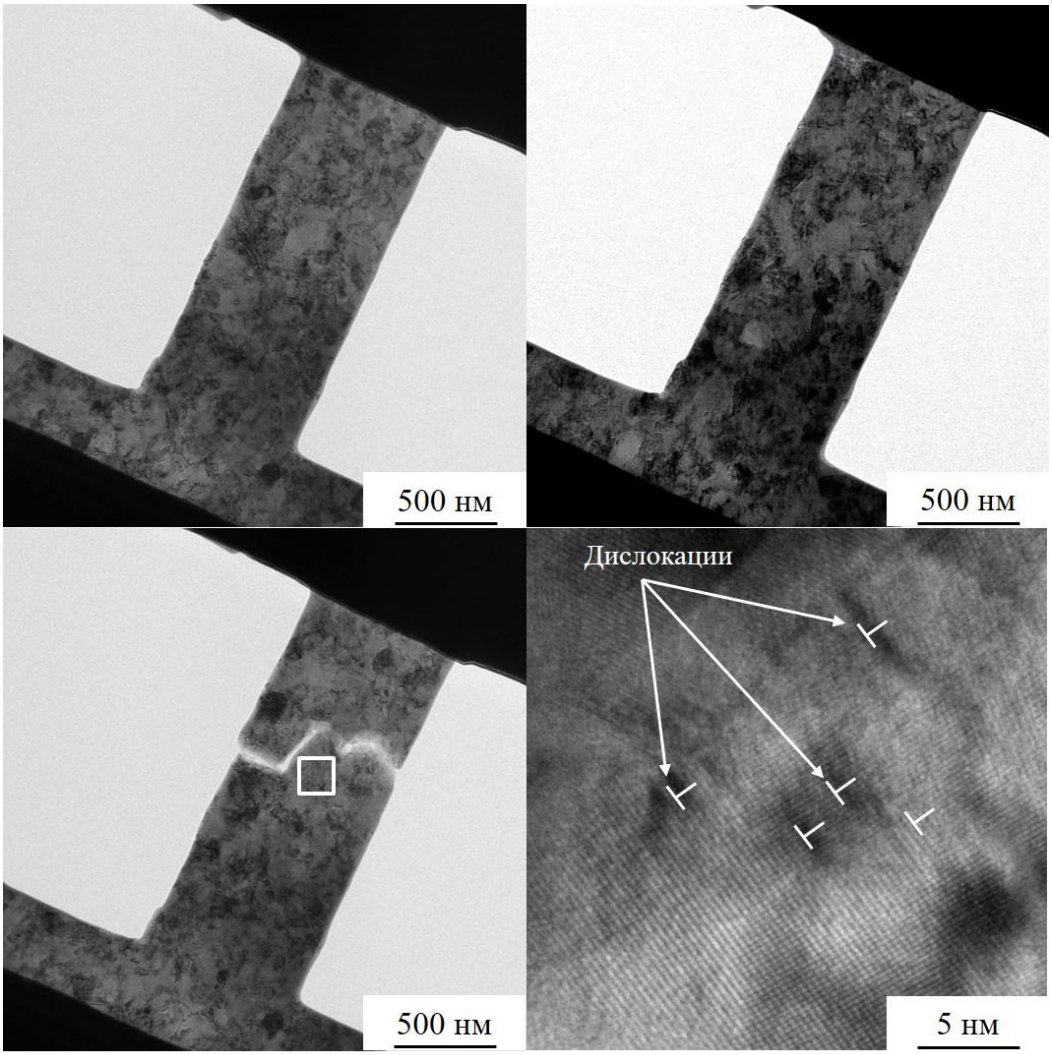


Рисунок 143 – Изменение структуры при испытаниях на растяжение ламели CoCrCuFeNi

Деформация на фазовой границе FCC–FCC2–FCC

Результаты, опубликованные в работе [272], демонстрируют, что присутствие вторичной фазы FCC2 оказывает сильное влияние на механические свойства и деформационное поведение сплавов $CoCrCu_xFeNi$ с высоким содержанием Cu. Эти сплавы значительно уступают эквиатомным сплавам CoCrFeNi по пластичности. По мере увеличения концентрации Cu наблюдалось изменение характера разрушения ВЭС от типично пластичного к хрупкому. Кроме того, наблюдалось увеличение количества включений фазы FCC2 на поверхности разрушения, что указывает на ее вклад в снижение пластичности.

Точне определение вклада фазы FCC2 в процессы деформации сплавов $CoCrCu_xFeNi$ является трудной задачей для объемных образцов. Однако методом in situ ПЭМ возможно прямое наблюдение деформационных процессов на границе раздела FCC–FCC2–FCC.

Для определения наиболее уязвимого места двухфазного эквиатомного сплава CoCrCuFeNi, а именно матрицы FCC, вторичной фазы FCC2 или их границы раздела, было проведено испытаний на растяжение ламели с архитектурой FCC–FCC2–FCC (рисунок 144).

Эта пластина была изготовлена методом FIB таким образом, что ее центральная часть состояла из прослойки фазы FCC2, а две боковые части — из матрицы FCC. Границы раздела между фазами были почти перпендикулярны направлению приложения нагрузки.

Как видно на рисунке 144, деформация во время испытания была локализована в области, прилегающей к зерну фазы FCC2. Перед разрывом в зерне FCC2 наблюдалось уменьшение толщины и образование шейки. Трещина при разрушении прошла по зерну FCC2, а поверхность разрушения не была перпендикулярна направлению приложения нагрузки и находилась далеко от границы раздела.

Таким образом, можно предположить, что именно фаза FCC2 в первую очередь ответственна за хрупкость двухфазных сплавов $CoCrCu_xFeNi$. Сама фаза FCC2, скорее всего, является пластичной, поскольку содержит более 90% Cu, что также подтверждается и ее поведением при испытаниях in situ. Однако наличие этой фазы не оказывает положительного влияния на свойства сплавов. Возможной причиной снижения прочности и пластичности является неоднородность распределения напряжений в сплаве. Локализация деформации во вторичной фазе FCC2 приводит к увеличению внутренних напряжений и повышению вероятности зарождения микротрещин в прилегающих областях сплава.

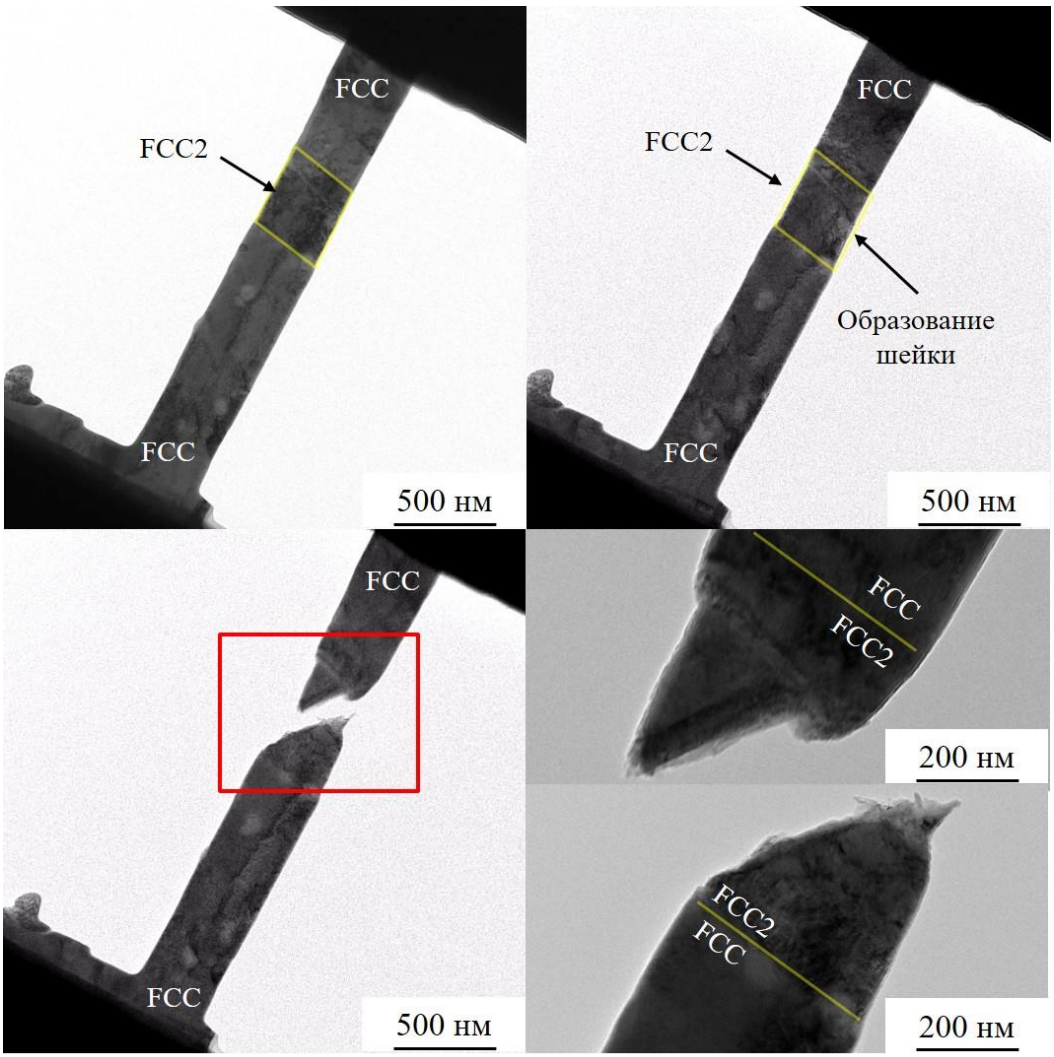


Рисунок 144 – Изменение структуры при испытаниях на растяжение ламели с архитектурой FCC–FCC2–FCC

Прочность поликристаллических ВЭС контролируется несколькими основными механизмами: твердорастворным упрочнением, зернограничным упрочнением (механизм Холла-Петча), дислокационным упрочнением, дисперсионным упрочнением.

Предел текучести можно представить как сумму вкладов каждого из этих механизмов (формула (20)):

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{GB} + \Delta\sigma_{dis} + \Delta\sigma_{Oro}, \quad (20)$$

где $\sigma_{0.2}$ – предел текучести ВЭС $CoCrCu_xFeNi$;

σ_0 – внутреннее трение в решетке фазы FCC в ВЭС $CoCrCu_xFeNi$;

$\Delta\sigma_{ss}$, $\Delta\sigma_{GB}$, $\Delta\sigma_{dis}$, $\Delta\sigma_{Oro}$ – вклады в упрочнение от механизмов твердорастворного, зернограничного, дислокационного и дисперсионного упрочнения соответственно.

Для среднеэнтропийного сплава CoCrFeNi значение σ_0 было рассчитано в работе [273] и составило 165 МПа.

Вклад твердорастворного упрочнения

Для высокоэнтропийных или комплексно легированных сплавов определение вклада твердорастворного упрочнения является сложной задачей из-за сложности таких систем. Однако для сплавов $CoCrCu_xFeNi$ такая задача может быть решена, если в качестве матрицы выбрать эквиатомный сплав CoCrFeNi и определить влияние меди, растворенной по типу замещения. Расчет вклада твердорастворного упрочнения был осуществлен по формуле, разработанной Р. Флэйшером (21) [274] и позднее усовершенствованной Р. Лабушем формуле (22) [275]:

$$\Delta\sigma ss = \frac{\mathrm{M}\mu}{\mathrm{Z}}(\eta_i'^2 + \alpha^2\delta_i^2)^{2/3}X_i^{2/3}\,, \tag{21}$$

$$\eta_i' = \frac{\eta_i}{1+0.5|\eta_i|}, \eta_i = \frac{d\mu}{dX_i}\frac{1}{\mu}, \delta_i = \frac{da}{dX_i}\frac{1}{a} \quad , \tag{22}$$

где M – это фактор Тэйлора, равен 3,06 для материалов с ГЦК решеткой;

μ – модуль сдвига;

Z – константа, равная 700;

a – параметр решетки;

η' и δ – параметры, учитывающие несовпадение параметров решетки и модуля сдвига матрицы и растворенного компонента.

При расчете $\Delta\sigma_{ss}$ учитывали, что предел растворимости меди в матрице CoCrFeNi составляет 9 ат. %. Следовательно, при концентрациях, превосходящих данный порог, дополнительное твердорастворное упрочнение не происходило. Также не учитывалось формирование вторичной фазы FCC2. Для сплава $CoCrCu_{0.25}FeNi$ вклад твердорастворного упрочнения составил 71 МПа, для остальных – 96 МПа (таблица 57).

Вклад зернограничного упрочнения

Вклад зернограничного упрочнения $\Delta\sigma_{GB}$ был определен по формуле Холла-Петча (23):

$$\Delta\sigma_{GB} = k_y / d^{1/2}, \quad (23)$$

где k_y – коэффициент Холла-Петча, равный для сплава CoCrFeNi 226 МПа/м½;

d – средний размер зерна сплава.

В соответствии с современными представлениями о зернограничном упрочнении данный механизм работает в том диапазоне d, который характерен для полученных сплавов $CoCrCu_xFeNi$ (0,07 – 1,09 мкм). Обратный закон Холла-Петча выполняется для материалов с размером зерна менее 15-30 нм, и в данном случае неприменим. Рассчитанные значения $\Delta\sigma_{GB}$ приведены в таблице 57.

Вклад дислокационного упрочнения

Вклад дислокационного упрочнения может быть рассчитан по формуле Бэйли-Хирша (24):

$$\Delta\sigma_D = M\alpha Gb\rho^{0.5}, \quad (24)$$

где M – это фактор Тэйлора, равен 3,06 для материалов с ГЦК решеткой;

α = 0,2 (константа для ГЦК-металлов);

G – модуль сдвига;

ρ – плотность дислокаций;

b – вектор Бюргерса дислокаций.

Плотность дислокаций ρ для формулы (24) рассчитывали с помощью формулы (25), связывающей данную характеристику с микронапряжениями:

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{Db}, \quad (25)$$

где ε – величина микронапряжений;

D – размер кристаллитов;

b- вектор Бюргерса дислокаций.

В соответствии с формулой Уильямсона-Холла ширина дифракционных пиков связана с микронапряжениями формулой (26):

$$\beta\sin\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta\ , \qquad (26)$$

где β – уширение дифракционного пика;

θ – Брэгговский угол анализируемого пика;

K – константа, равная 0,9;

λ – длина волны рентегновского излучения (0,179021 нм для Co K_α излучения);

ε – величина микронапряжений;

D – размер кристаллитов.

Для плоскостей (111), (220) and (311) были построены кривые в координатах $\beta sin\theta - 4sin\theta$. Зависимость микронапряжений в сплавах $CoCrCu_xFeNi$ имеет максимум при x = 0,25 (таблица 56). Можно предположить, что при распаде пересыщенного твердого раствора ГЦК происходит релаксация его внутренних напряжений. Плотность дислокаций и вклад дислокационного упрочнения монотонно возрастают с ростом параметра x, что обусловлено, прежде всего, измельчением зеренной структуры ГЦК фазы.

Таблица 56 – Расчет вклада дислокационного упрочнения

Состав сплава	D, мкм	ε	$\rho\cdot10^{-14}$, $м^{-2}$	$\Delta\sigma_D$, МПа
CoCrFeNi	1.09	0.0376	4.72	284
$CoCrCu_{0.25}FeNi$	0.68	0.0449	9.04	379
$CoCrCu_{0.50}FeNi$	0.31	0.0370	16.33	493
$CoCrCu_{0.75}FeNi$	0.24	0.0353	20.14	527
$CoCrCu_{1.00}FeNi$	0.07	0.0314	61.45	886

Вклад дисперсного упрочнения

Несмотря на то, что сплавы $CoCrCu_xFeNi$ не относятся к дисперсно-упрочняемым, механизм Орована следует учитывать, так как из-за особенностей технологии получения в них присутствует небольшое количество дисперсных частиц Cr_2O_3 (размером 60-80 нм). Вклад механизма Орована $\Delta\sigma_{Oro}$ в прочность сплава может быть рассчитан по формуле (27):

$$\sigma_{Oro} = 0.84 \frac{MGb}{2\pi r\sqrt{1-\nu}\left(\sqrt{\frac{3\pi}{2f}} - \pi/4\right)} \ln(\frac{\pi r}{4b}) \quad (27)$$

,

где M – фактор Тэйлора, равный 3,06 для ГЦК решетки;

G – модуль сдвига;

b – вектор Бюргерса (√2/2a для ГЦК решетки);

v – коэффициент Пуассона (0,28 для сплавов семейства CoCrFeNi);

r и f – средние радиус и объемная доля упрочняющей фазы.

В зависимости от состава сплава вклад механизма Орована в прочность составляет 300-390 МПа (таблица 57).

В соответствии с вышеприведенными расчетами, были определены теоретические значения предела текучести сплавов $CoCrCu_xFeNi$ и приведены на диаграмме (рисунок 145) вместе с экспериментальными значениями $\sigma_{0.2}$. Как правило, теоретические значения предела текучести существенно выше экспериментальных. Данная закономерность несоблюдается только в случае эквиатомного сплава CoCrCuFeNi. В данном случае несоответствие объясняется тем, что механизм зернограничного упрочнения матрицы FCC компенсируется негативным влиянием вторичной фазы FCC2, в которой, как показано выше, локализуется деформация. Тем не менее, сплав CoCrCuFeNi обладает большим потенциалом прочности. И в том случае, если подавить выделение вторичной фазы FCC2, например, применив закалку или высокоскоростные методы консолидации, такие как высокоскоростное спекание (флэш-спекание), возможно достижение прочности на уровне лучших FCC высокоэнтропийных сплавов.

Таблица 57 – Вклад основных механизмов упрочнения в прочность ВЭС $CoCrCu_xFeNi$

Состав	$\Delta\sigma_{ss}$, МПа	$\Delta\sigma_{GB}$, МПа	$\Delta\sigma_{dis}$, МПа	$\Delta\sigma_{Oro}$, МПа
CoCrFeNi	0	216	284	390
$CoCrCu_{0.25}FeNi$	71	274	379	333
$CoCrCu_{0.50}FeNi$	96	406	493	307
$CoCrCu_{0.75}FeNi$	96	461	527	307
$CoCrCu_{1.00}FeNi$	96	854	886	300

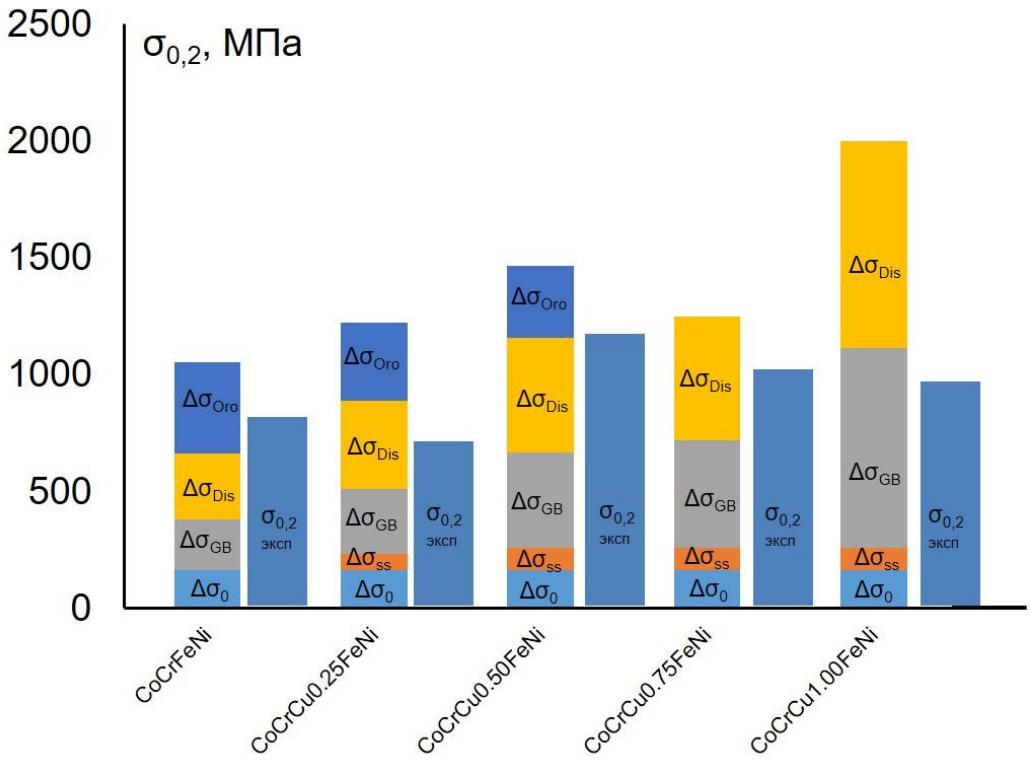


Рисунок 145 – Рассчитанные вклады различных механизмов упрочнения в прочность ВЭС $CoCrCu_xFeNi$

Получение металлоалмазных композитов со связками CoCrCuFeNi

Металлоалмазные композиты были изготовлены из порошков эквиатомных ВЭС CoCrFeNi и CoCrCuFeNi. Адгезию матрицы к алмазному монокристаллу и влияние меди оценивали по характеру изломов и химическому составу областей металлической матрицы, оставшейся на поверхности алмаза после разрушения образцов.

В соответствии с традиционными представлениями о разрушении композиционных материалов при деформации магистральная трещина должна проходить по наименее прочной структурной составляющей или межфазной границе.

Металлоалмазные композиты характеризовались высоким уровнем адгезии матрицы к алмазному монокристаллу при использовании ВЭС обоих составов. Как видно на рисунках 146 и 147, путь магистральной трещины проходил не только по межфазной границе «металл-алмаз», которая представляется наиболее уязвимым местом композита, но и по телу зерна некоторых монокристаллов. Кроме того, матрица плотно, без зазоров, прилегает к алмазному монокристаллу (рисунок 146 б). Это свидетельствует о том, что адгезия на границе «металл-алмаз», складывающаяся из сил Ван-дер-Ваальса и химического взаимодействия между структурными составляющими соизмерима с прочностью алмазного монокристалла.

При исследовании методом ЭДС поверхности алмаза на изломе установлено преобладание хрома в областях налипшей матрицы (рисунок 146 б,в). Это свидетельствует о формировании промежуточного слоя на основе карбида Cr_3C_2.

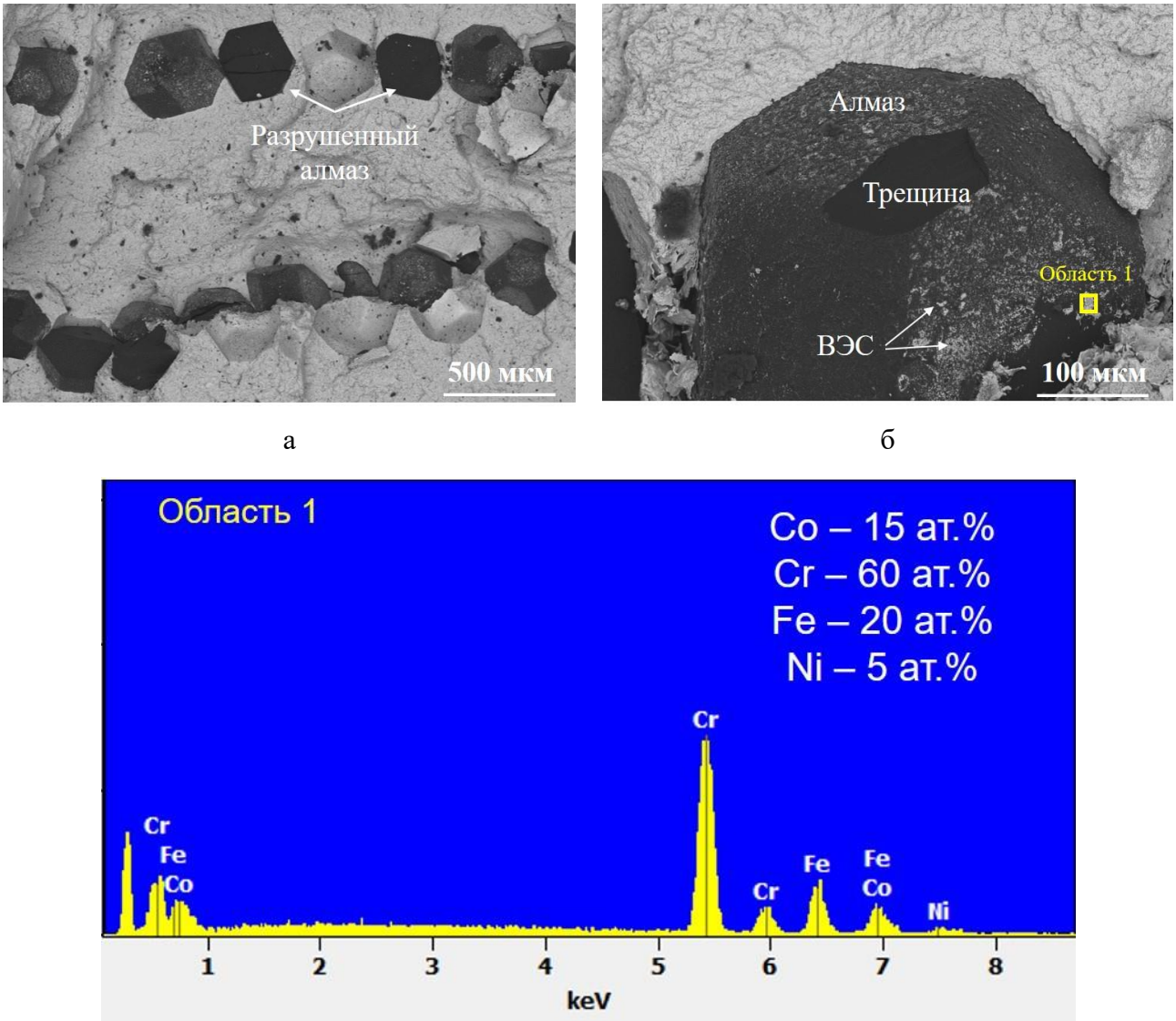


Рисунок 146 – Изображение излома металлоалмазного композита с матрицей CoCrFeNi (а), изображение поверхности алмазного монокристалла (б) и спектр, снятый с области, выделенной прямоугольником (в). Химический состав приведен после вычитания сигнала от углерода

Разрушение композитов на основе пятикомпонентного ВЭС CoCrCuFeNi происходило по аналогичному механизму. Преимущественно транскристаллитное разрушение алмазов свидетельствует о хорошей адгезии прочности на границе «металл-алмаз» (рисунок 147 а). При более детальном исследовании границы раздела были обнаружены отслоения матрицы от алмаза.

Их появление связано с низкой пластичностью ВЭС CoCrCuFeNi и малой остаточной деформацией перед разрушением (рисунок 147 б).

На поверхности неразрушенных алмазов были обнаружены многочисленные области с остатками материала матрицы размерами около 10 мкм. При анализе ЭДС-спектров, снятых с данных областей, было обнаружено высокое содержание не только хрома, но и меди (рисунок 147 в). Наличие меди в областях, прилегающих к алмазу, было неожиданным, так как медь не имеет взаимной растворимости с углеродом, хромом и карбидом хрома Cr_3C_2.

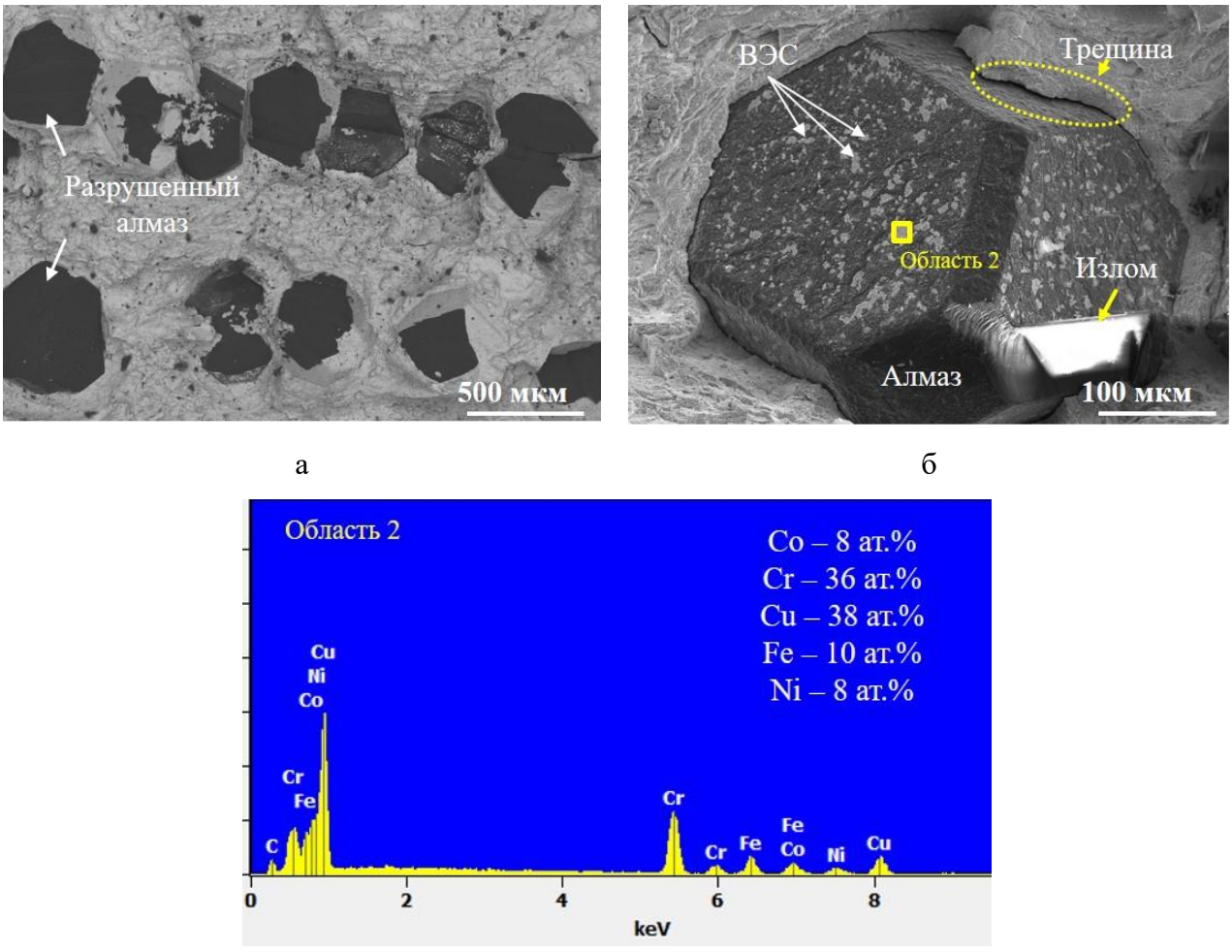


Рисунок 147 – Изображение излома металлоалмазного композита с матрицей CoCrCuFeNi (а), изображение поверхности алмазного монокристалла (б) и спектр, снятый с области, выделенной прямоугольником (в). Химический состав приведен после вычитания сигнала от углерода

Наиболее вероятной причиной повышенного содержания меди в участках матрицы на поверхности алмаза является особенность траектории магистральной трещины при разрушении двухфазных ВЭС CoCrCuFeNi. Как было установлено ранее при in situ испытаниях на растяжение

ламелей CoCrCuFeNi-алмаз, трещина является транскристаллитной и проходит по телу зерна фазы FCC2 (раздел 3.4, рисунок 20). Этот механизм разрушения остается преобладающим и при разрушении объемных композиционных материалов. Повышенное содержание меди в участках налипшей матрицы на алмазе наблюдается в том случае, когда трещина проходит через зерно фазы FCC2 (рисунок 148). Другое объяснение повышенного содержания меди на поверхности алмазных зерен может быть связано с особенностями распределения структурных составляющих в металлоалмазном композите. Формирование фазы FCC2 происходит в результате распада пересыщенного твердого раствора FCC в процессе ГП, и происходит преимущественно по границам зерна исходных композитных частиц сплава CoCrCuFeNi, полученных МЛ. Таким образом, межфазная граница «связка-алмаз» также является местом преимущественного выделения фазы на основе меди FCC2, что и объясняет повышенное содержание меди на поверхности алмазных зерен изломов металлоалмазного композита.

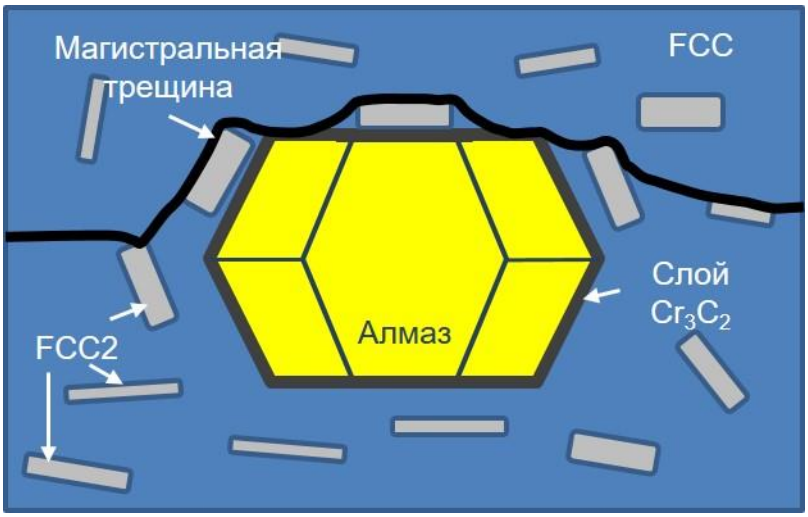


Рисунок 148 – Схематическое изображение траектории трещины в металлоалмазном композите со связкой CoCrCuFeNi

6.4. Испытания кольцевых сверл по сухой резке железобетона

Компактные алмазосодержащие образцы в виде сегментов для сверл диаметром 52 мм были изготовлены в соотвествии с разработанной ТИ 02-02066500-2024 (Приложение Б) на оборудовании ЗАО «Кермет» (г. Москва). В качестве связок для рабочей части алмазного инструмента были использованы следующие составы: базовый 50% Fe – 45 % Ni – 5 % Cu (далее Fe-Ni-Cu), а также модифицированные добавками, контролирующими износ (графит, ПКМ) – Fe-Ni-Cu – X% Cгр и Fe-Ni-Cu – X% ПКМ.

На рисунке 149 представлены алмазные сегменты с разными типами связок (базовой и модифицированными частицами графита и ПКМ), а также сверло диаметром 52 мм, готовое для проведения стендовых испытаний.

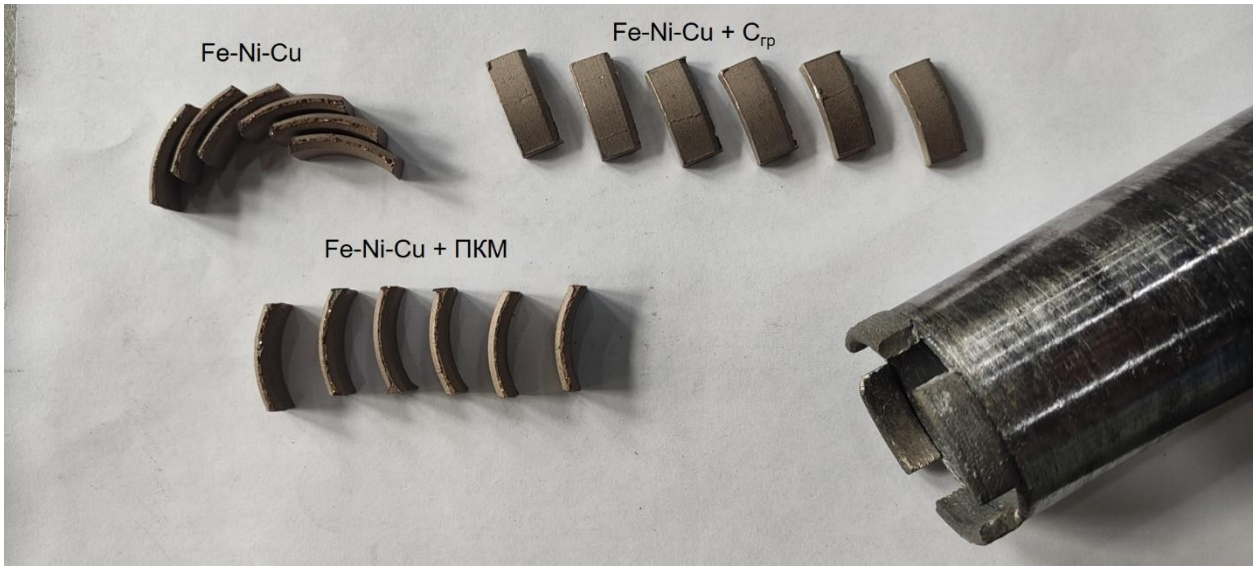


Рисунок 149 – Алмазные сегменты с разными типами связок и рабочая часть алмазного сверла

Изломы алмазосодержащих сегментов были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 150). Частицы графита и ПКМ были равномерно распределены в объеме сегментов и не приводили к формированию крупных пор и других дефектов. Несмотря на наличие большого количества неметаллических компонентов (алмаз, графит, ПКМ), нерастворимых и слабо взаимодействующих с матрицей, сегменты разрушались после значительной пластической деформации, излом данных образцов имел вязкую природу. Таким образом, введение модификаторов (графит, ПКМ) не требует корректировки режимов горячего прессования алмазных сегментов.

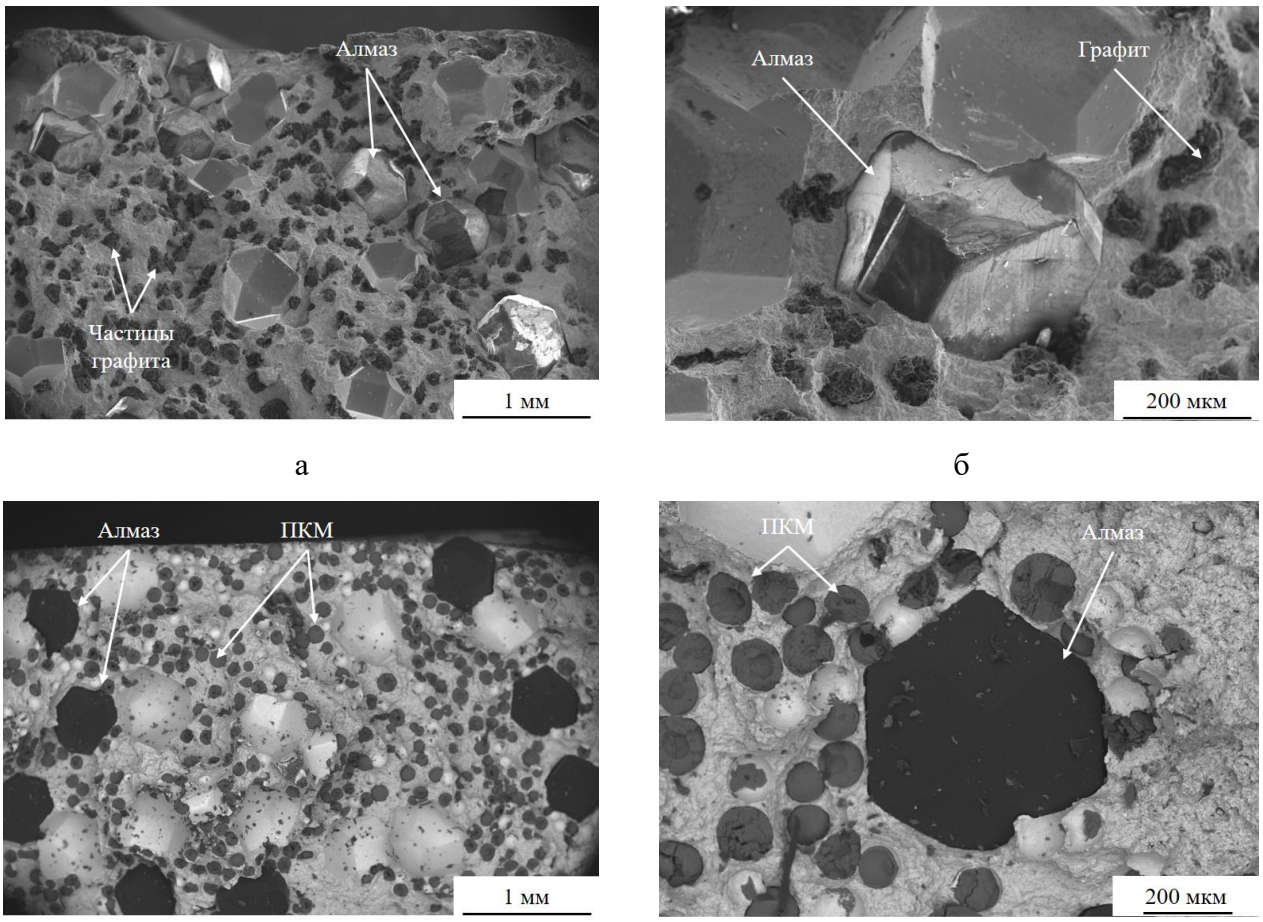


Рисунок 150 – Микроструктуры изломов алмазных сегментов со связками Fe-Ni-Cu + Сгр (а,б) и Fe-Ni-Cu + ПКМ (в,г)

На начальной стадии испытаний инструменты со всеми типами связок характеризовались одинаковым уровнем скорости сверления – 0,06 – 0,08 м/мин (рисунок 151). При сверлении первых 0,5 м железобетона происходила приработка сверл. Производительность всех инструментов была достаточно высокой, так как в процесс сверления были вовлечены «свежие» зерна алмазов, высоко выступающие над поверхностью связки после вскрытия рабочего слоя.

С увеличением продолжительности испытаний разница в эксплуатационных характеристиках инструментов с различными типами связок стала очевидной. Скорость сверления инструментом с базовой связкой Fe-Ni-Cu линейно уменьшалась на протяжении испытаний. Это объясняется деградацией алмазных зерен в рабочем слое и крайне низкой скоростью износа связки (рисунок 152). Суммарный износ сегментов со связкой Fe-Ni-Cu составил 0,38 мм и почти перестал изменяться после прохождения 2 м железобетона. Так как суммарный износ сегментов соизмерим со средним размером алмазных зерен, можно сделать вывод, что данный инструмент работает в режиме самозатачивания. Однако он будет обладать низкой производительностью из-за высокой износостойкости связки.

Добавки модификаторов в связку позволили существенно повысить ее износ в процессе испытаний, что положительно повлияло на производительность инструмента. Инструменты с добавкой графита обладали постоянной скоростью сверления 0,10-0,11 м/мин после стадии приработки.

Добавки разных концентраций ПКМ в меньшей степени влияли на скорость сверления и износ сегментов (рисунки 151, 152). Средняя скорость сверления после прохождения стадии приработки составляла 0,09 и 0,1 м/мин, а общий износ 1,4 мм. Инструменты со связкой, модифицированной ПКМ, работали в режиме «самозатачивания» и имели стабильную производительность в процессе испытаний.

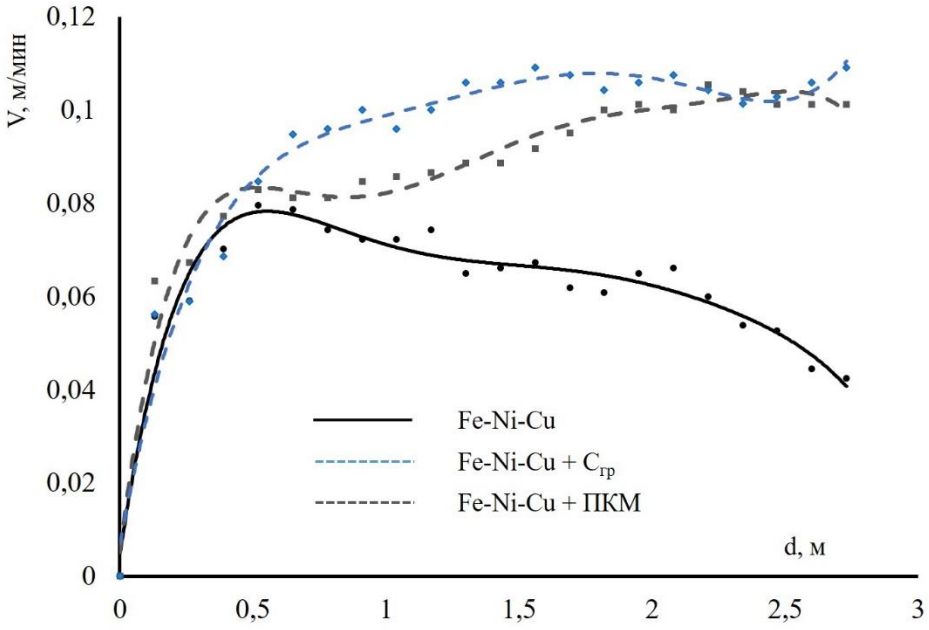


Рисунок 151 – Графики зависимости скорости сверления от глубины

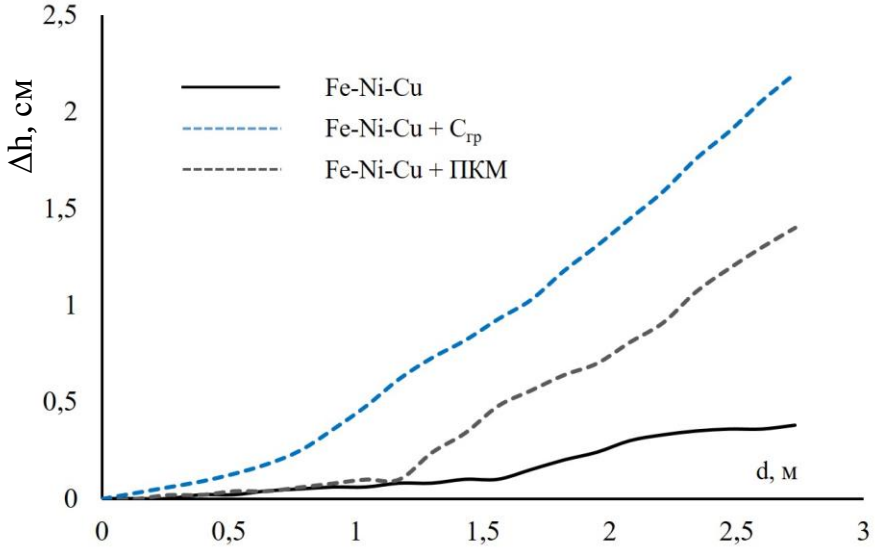
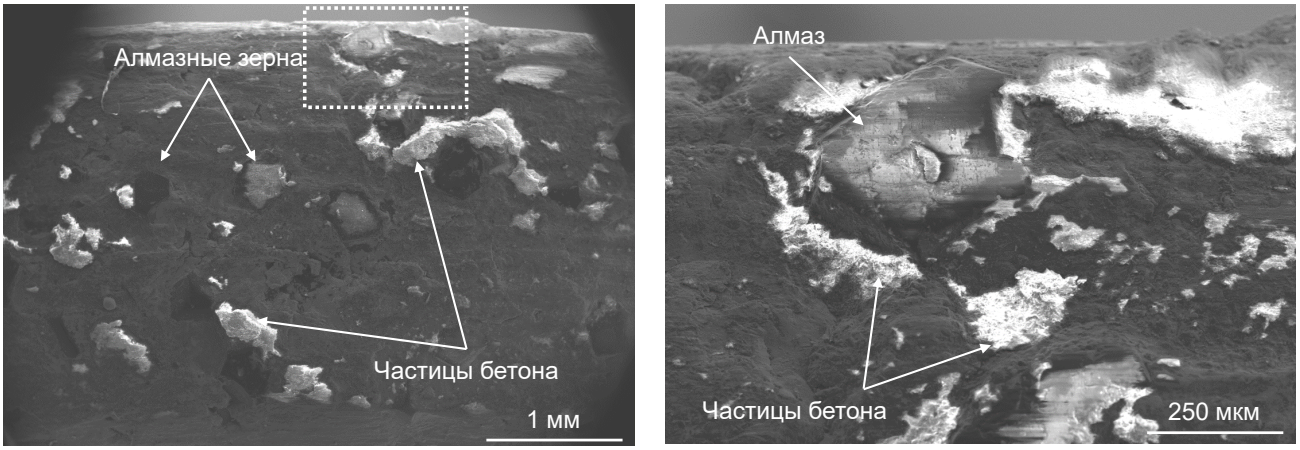


Рисунок 152 – Графики зависимости износа сегментов от глубины сверления

О склонности к заполировыванию инструмента со связкой Fe-Ni-Cu свидетельствует сильный износ алмазных зерен на поверхности сегментов и большое количество налипших частиц бетона (рисунок 153 а). Как показано на рисунке 153 б, алмазные зерна почти не выступают над связкой и имеют следы абразивного износа в виде борозд, параллельных направлению движения инструмента. Частицы бетона приводят к формированию пары трения «бетон-бетон» в месте контакта инструмента с обрабатываемым материалом и препятствуют абразивному износу связки и вскрытию сверла.



а б

Рисунок 153 – Снимок поверхности алмазного сегмента со связкой Fe-Ni-Cu после испытаний по сухому сверлению железобетона (а) и увеличенное изображение области, выделенной пунктирной линией (б)

Добавка частиц графита в связку Fe-Ni-Cu снижает износостойкость связки, благодаря чему происходит выпадение изношенных алмазных зерен и появление на поверхности новых зерен. Как видно на рисунке 154 алмазы на поверхности имеют огранку, характерную для исходных частиц, и выступают над связкой. На сегментах после испытаний в большом количестве присутствуют кратеры – впадины, образованные в результате выпадения алмазных зерен. В данном случае наличие кратеров не является недостатком, так как свидетельствует не о слабой адгезии связки к алмазному монокристаллу, а о высокой степени ее износа, что и являлось целью введения модификаторов.

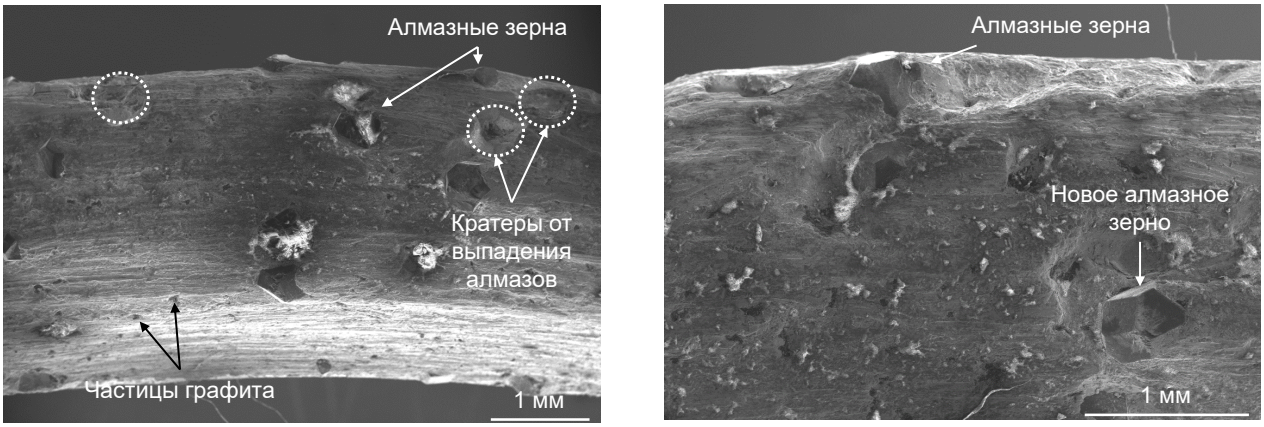


Рисунок 154 – Снимки поверхности алмазных сегментов со связками Fe-Ni-Cu + $C_{гр}$

Алмазные зерна на поверхности сегментов со связками Fe-Ni-Cu + % ПКМ также имеют ярко выраженную огранку (рисунок 155), что свидетельствует о постепенном обновлении рабочего слоя во время использования инструмента. Увеличение содержания ПКМ в связке не приводит к существенному изменению структуры материала и износа инструмента.

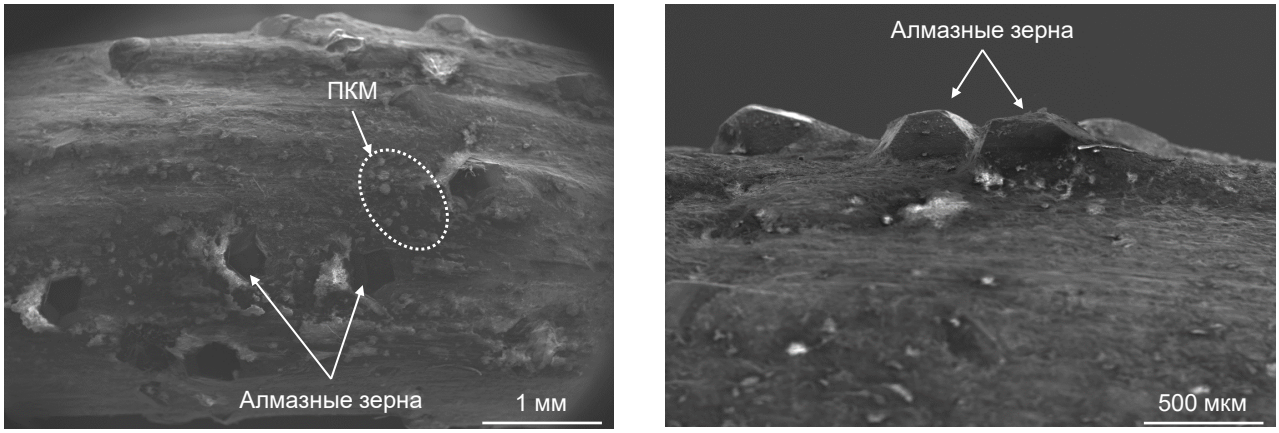


Рисунок 155 – Снимки поверхности алмазных сегментов со связками Fe-Ni-Cu + ПКМ

Исследовано влияние ПКМ на эксплуатационные характеристики кольцевых алмазных сверл со связкой на основе ВЭС CoCrCuFeNi.

Для проведения сравнительных стендовых испытаний в соотвествии с разработанной ТИ 02-02066500-2024 (Приложение Б) были изготовлены экспериментальные образцы алмазных сверл диаметром 52 мм с сегментами на основе связок CoCrCuFeNi и CoCrCuCFeNi + ПКМ. По результатам испытаний был подготовлен отчет (Приложение Д).

Модифицирование связки введением ПКМ позволяет достичь постоянной скорости сверления железобетона (0,07-0,08 м/мин) (рисунок 156). В процессе испытаний было установлено, что рабочий слой инструмента со связкой CoCrCuFeNi заполировывается. Суммарный износ сегментов не превышал размера алмазного зерна (рисунок 157). Добавка ПКМ

обеспечивает равномерный износ связки и устойчивую работу инструмента в режиме самозатачивания.

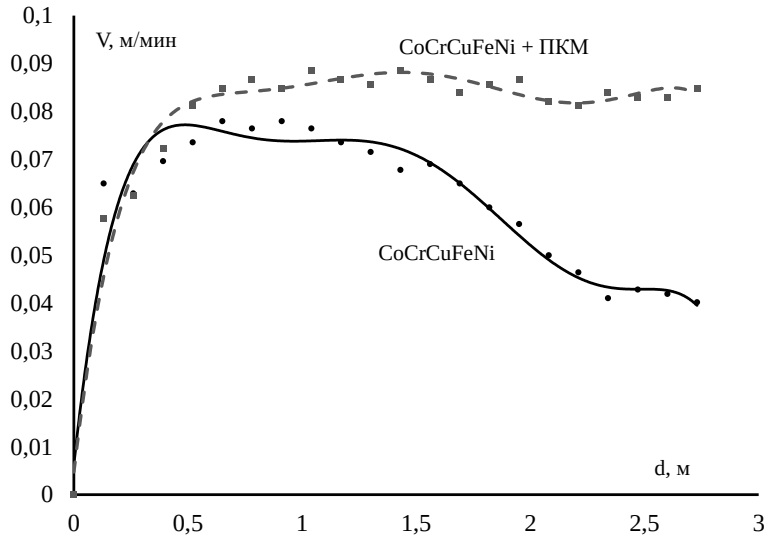


Рисунок 156 – Графики зависимости скорости сверления от глубины при испытаниях кольцевых сверл со связками CoCrCuFeNi и CoCrCuCFeNi + ПКМ

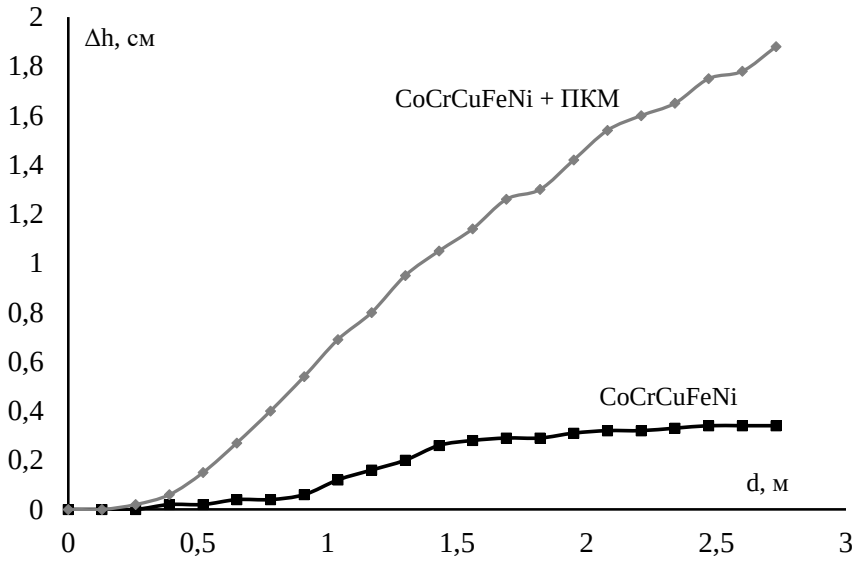


Рисунок 157 – Графики зависимости износа сегментов от глубины сверления при испытаниях кольцевых сверл со связками CoCrCuFeNi и CoCrCuCFeNi + ПКМ

По результатам проведенных испытаний порошковые высокоэнтропийные связки CoCrCuFeNi с добавками графита и полых корундовых микросфер были внедрены в технологический процесс производства в ООО «ТД Кермет» (Приложение Е).

Сегменты со связкой на основе ВЭС CoCrCuCFeNi, модифицированного добавкой ПКМ, также были использованы для изготовления АОСК диаметром 400 мм. Данные АОСК проходили

сравнительные испытания по резке труб из стали марки 13Cr диаметром 113 мм с толщиной стенки 8,56 мм на предприятии АО «Таганрогский металлургический завод». По результатам испытаний установлено, что АОСК с разработанной связкой обеспечивают скорость резания 560 см2/ч, что на 25 % превосходит применяющуюся на предприятии маятниковую пилу ТА 400 и обеспечивает высокое качество поверхности обрабатываемого материала. ПО результатам испытаний оформлен акт (Приложение Ж).

6.5. Выводы по Главе 6

1. Установлено влияние порообразующих добавок (ПКМ, графитовые гранулы) на механические свойства и износостойкость связок Fe-Ni-Cu для алмазного инструмента, предназначенного для сухой резки железобетона. Показано, что введение данных добавок в количестве, не превышающем 10 %, почти не оказывает влияние на механические свойства связок, однако в 4 раза повышает износ при трении о бетон. Эффективность подхода, заключающегося в модифицировании связок порообразующими добавками подтверждена результатами стендовых испытаний кольцевых алмазных сверл. При отсутствии охлаждающей жидкости инструмент с базовой связкой работал с низкой производительностью из-за заполировывания рабочего слоя. Добавки ПКМ и графитовых гранул провоцировали повышенный износ инструмента, благодаря чему была возможна экспозиция новых алмазов в рабочем слое и работа инструмента с постоянной скоростью сверления.

2. Разработаны связки на основе ВЭС $CoCrCu_xFeNi$ для алмазного инструмента, предназначенного для сухого сверления железобетона. Исследовано влияние меди на фазовый состав, структуру, механические свойства и механизмы деформации ВЭС $CoCrCu_xFeNi$, заключающиеся в формировании двухфазной структуры на основе твердых растворов с ГЦК кристаллической решеткой при концентрации меди выше 9 ат. %; подавлении рекристаллизационных процессов, приводящих к снижению среднего размера зерна с 1,07 мкм до 0,07 мкм. По результатам in situ ПЭМ механических испытаний ламелей из сплавов $CoCrCu_xFeNi$ установлено, что с ростом концентрации меди уменьшается склонность к деформации двойникованием. Деформация при растяжении ВЭС локализуется в фазе твердого раствора на основе меди.

3. Разработана технологическая инструкция ТИ 02-02066500-2024 на процесс производства сегментов со связкой из высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNi, модифицированного полыми корундовыми микросферами, для алмазного инструмента, предназначенного для сверления армированного бетона без подачи охлаждающей жидкости в режиме воздушного охлаждения. По результатам испытаний кольцевых алмазных сверл по обработке армированного бетона (в ООО «ТД Кермет», г. Москва) установлено, что данная

связка обеспечивает эффективную работу инструмента в режиме самозатачивания. Ожидаемый экономический эффект от применения созданных в работе технических решений и новых составов связок составляет 4 800 000 руб/год от использования 22000 единиц (сегментов) инструмента для сухой резки железобетона (предприятия - ООО «Автотехстрой», г. Москва, ООО «Арсенал», г. Санкт-Петербург).

Заключение

1. Разработана методика количественного измерения прочности сцепления металлических матриц с алмазным монокристаллом, основанная на in situ испытаниях на растяжение в колонне ПЭМ микрообразцов-ламелей со структурой «металл-алмаз». Установлено влияние состава связки на прочность сцепления с алмазным монокристаллом. Связки на основе железа характеризуются прочностью сцепления с алмазом в интервале значений σ=50-110 МПа, повышение σ до 200 МПа достигается плакированием алмаза карбидом вольфрама, а до σ = 460 МПа – легированием высокоэнтропийной связки карбидообразующими элементами (хромом и титаном).

2. Найдено оптимальное соотношение алмаза и кубического нитрида бора cBN, равное 3:1, в рабочем слое инструмента, предназначенного для обработки чугуна, при котором достигается прирост скорости резания на 15 %. При данном соотношении повышается сохранность зерен сверхтвердого материала в рабочем слое и более интенсивный износ обрабатываемого материала, благодаря удерживанию cBN в связке и образованию большого количества острых граней при разрушении. Установлено, что легирование связки на основе сплава Next100 (Cu-Fe-Co) никелем в количестве 30 % позволяет повысить ударную вязкость связки в 2,5 раза – до 5,0 Дж/мм^2. За счет модифицирования наночастицами WC, ZrO_2 и h-BN была увеличена прочность при изгибе связки Next100+30%Ni на 180 МПа. Канатные пилы и АОСК со связками, модифицированными наночастицами характеризовались на 20-100 % большей скоростью при резании стали и чугуна.

3. Разработаны связки Fe-Ni-Mo и Fe-Co-Ni для алмазного инструмента, предназначенного для обработки железобетона. В системе Fe-Ni-Mo оптимизировано содержание молибдена в сплаве, обеспечивающее сочетание высокой прочности и износостойкости. Рассмотрено влияние различных наномодификаторов (WC, ZrO_2, Al_2O_3, *h*-BN, $K_2O*nTiO_2$, углеродных нанотрубок) на механические свойства связок Fe-Ni-Mo. Определены оптимальные концентрации наномодификаторов, обеспечивающие повышение прочности на 10 % и износостойкости в 3 раза. Комплексное наномодифицирование продемонстрировало наибольшую эффективность, так как при этом одновременно реализуется упрочнение по механизмам Орована и Холла-Петча, а также уменьшается износ при трении.

4. Проведены сравнительные испытания по сверлению железобетона кольцевыми алмазными сверлами со связками на основе сплава Fe-Ni-Mo, в том числе с комплексным наномодифицированием. Установлено, что наличие наночастиц в связке позволяет уменьшить износ инструмента в 3,5 раза. При этом инструмент работал в режиме самозатачивания. Наличие наночастиц WC положительно влияет на адгезию связки к алмазу благодаря формированию на алмазе покрытия на основе WC.

5. На примере системы Fe-Co-Ni показано, что проведение предварительной ВЭМО порошковой смеси и формирование однофазной структуры на основе твердого раствора с ОЦК кристаллической решеткой и однородным распределением компонентов позволяет повысить твердость сплава на 20 % (до 108 HRB) и предел прочности при изгибе на 55 % (до 2000 МПа). Установлено влияние комплексного наномодифицирования и легирующих добавок титана и хрома на механические свойства связок Fe-Co-Ni. Добавка наночастиц WC, *h*-BN и углеродных нанотрубок позволила повысить прочность связки на 10 % и износостойкость в 2 раза. Легирование связки титаном и хромом продемонстрировало большую эффективность для повышения механических свойств и износостойкости. Введение в связку титана в составе гидрида и хрома обеспечило повышение предела прочности при изгибе до 2900-3200 МПа и износостойкости на порядок. Данные добавки оказывали положительное влияние на адгезию связки к алмазу, так как способствовали образованию промежуточных слоев на основе карбидов TiC и Cr_3C_2 на границе раздела с алмазом даже при легировании связки малыми концентрациями (3 и 7 % соответственно).

6. Проведены сравнительные испытания по резке железобетона с использованием АОСК со связками на основе сплава Fe-Co-Ni, в том числе модифицированными наночастицами и адгезионно-активным компонентом. АОСК со связкой Fe-Co-Ni+h-BN+УНТ+WC продемонстрировали наиболее стабильный износ и высокую скорость резания в процессе испытаний. Это было реализовано благодаря повышению надежности удержания алмазов в рабочем слое. Алмазные отрезные сегментные круги со связками Fe-Co-Ni имеют высокую скорость резания армированного бетона, а модифицирование связок наночастицами повышает производительность на 84 %.

7. Разработана технологическая инструкция ТИ 01-02066500-2024 на процесс производства сегментов со связками Fe-Ni-Mo и Fe-Co-Ni, комплексно модифицированных углеродными нанотрубками, наночастицами гексагонального нитрида бора и карбида вольфрама, для алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых для резания и сверления бетона и железобетона.

8. Установлено влияние порообразующих добавок (ПКМ, графитовые гранулы) на механические свойства и износостойкость связок Fe-Ni-Cu для алмазного инструмента, предназначенного для сухой резки железобетона. Показано, что введение данных добавок в количестве, не превышающем 10 %, почти не оказывает влияние на механические свойства связок, однако в 4 раза повышает износ при трении о бетон. Эффективность подхода, заключающегося в модифицировании связок порообразующими добавками подтверждена результатами стендовых испытаний кольцевых алмазных сверл. При отсутствии охлаждающей жидкости инструмент с базовой связкой работал с низкой производительностью из-за

заполировывания рабочего слоя. Добавки ПКМ и графитовых гранул провоцировали повышенный износ инструмента, благодаря чему была возможна экспозиция новых алмазов в рабочем слое и работа инструмента с постоянной скоростью сверления.

9. Разработаны связки на основе ВЭС $CoCrCu_xFeNi$ для алмазного инструмента, предназначенного для сухого сверления железобетона. Исследовано влияние меди на фазовый состав, структуру, механические свойства и механизмы деформации ВЭС $CoCrCu_xFeNi$, заключающиеся в формировании двухфазной структуры на основе твердых растворов с ГЦК кристаллической решеткой при концентрации меди выше 9 ат. %; подавлении рекристаллизационных процессов, приводящих к снижению среднего размера зерна с 1,07 мкм до 0,07 мкм. По результатам in situ ПЭМ механических испытаний ламелей из сплавов $CoCrCu_xFeNi$ установлено, что с ростом концентрации меди уменьшается склонность к деформации двойникованием. Деформация при растяжении ВЭС локализуется в фазе твердого раствора на основе меди.

10. Разработана технологическая инструкция ТИ 02-02066500-2024 на процесс производства сегментов со связкой из высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNi, модифицированного полыми корундовыми микросферами, для алмазного инструмента, предназначенного для сверления армированного бетона без подачи охлаждающей жидкости в режиме воздушного охлаждения.

11. Результаты диссертационной работы прошли апробацию и внедрены в технологический процесс производства алмазного инструмента в ООО «ТД Кермет». Проведена замена импортных порошковых связок из предсплавов Next100, Keen20 (Umicore, Франция) на многокомпонентные наномодифицированные связки из порошков отечественного производства. Нашли применение и высокоэнтропийные связки CoCrCuFeNi с добавками графита и полых корундовых микросфер в инструменте, предназначенном для обработки высокоармированного железобетона без охлаждающей жидкости. Технологический процесс производства дополнен операцией высокоэнергетической механической обработки порошковой шихты в планетарной центробежной мельнице для повышения ее технологических свойств и расширения номенклатуры используемых порошков и составов сплавов.

Список использованных источников

1. Katzman, H. Sintered Diamond Compacts with a Cobalt Binder / H. Katzman, W.F. Libby // Science. – 1971. – Vol. 172. – P. 1132–1134.
2. Konstanty, J. Powder Metallurgy Diamond Tools / J. Konstanty – Elsevier Science, 2005. – 152 p.
3. Liao, Y.S. Effects of matrix characteristics on diamond composites / Y.S. Liao, S.Y. Luo // J. Mater. Sci. – 1993. – Vol. 28. – P. 1245–1251.
4. Dwan, J.D. Manufacture of diamond impregnated metal matrixes / J.D. Dwan // Mater. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 14. – P. 896–900.
5. Molinari, A. Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools / A. Molinari, F. Marchetti, S. Gialanella, P. Scardi, A. Tiziani // Mater. Sci. Eng. A. – 1990. – Vol. 130. – P. 257–262.
6. Romanski, A. Phase transformation in hot pressed cobalt and cobalt–diamond materials / A. Romanski // Powder Metall. – 2007. – Vol. 50. – P. 115–119.
7. del Villar, M. Consolidation of diamond tools using Cu–Co–Fe based alloys as metallic binders / M. del Villar, P. Muro, J.M. Sánchez, I. Iturriza, F. Castro // Powder Metall. – 2001. – Vol. 44. – P. 82–90.
8. Tillmann, W. Influence of chromium as carbide forming doping element on the diamond retention in diamond tools / W. Tillmann, M. Tolan, N.F. Lopes-Dias, M. Zimpel, M. Ferreira, M. Paulus // International Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), 02-03 November 2015. – Bochum, 2015. – Vol. 3. – P. 21–30.
9. Levin, E. Solid-state bonding of diamond to Nichrome and Co-20wt% W alloys / E. Levin, E.Y. Gutmanas // J. Mater. Sci. Lett. – 1900. – Vol. 9. – P. 726–730.
10. Tillmann, W. Trends and market perspectives for diamond tools in the construction industry / W. Tillmann // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2000. – Vol. 18. – P. 301–306.
11. Konstanty, J. Sintered diamond tools: trends, challenges and prospects / J. Konstanty // Powder Metall. – 2013. – Vol. 56. – P. 184–188.
12. Ersoy, A. Wear characteristics of circular diamond saws in the cutting of different hard abrasive rocks / A. Ersoy, S. Buyuksagic, U. Atici // Wear. – 2005. – Vol. 258. – P. 1422–1436.
13. Oliveira, F.A.C. PM materials selection: The key for improved performance of diamond tools / F.A.C. Oliveira, C.A. Anjinho, A. Coelho, P.M. Amaral, M. Coelho // Met. Powder Rep. – 2017. – Vol. 72. – P. 339–344. https://doi.org/10.1016/J.MPRP.2016.04.002
14. Romański, A. Factors affecting diamond retention in powder metallurgy diamond tools / A. Romański // Arch. Metall. Mater. – 2010. – Vol. 55. – P. 1073–1081.
15. Barceloux, D.G. Cobalt / D.G. Barceloux, D.D. Barceloux // J. Toxicol. Clin. Toxicol. – 1999. –

Vol. 37. – P. 201–216.

16. Kamphuis, B. Cobalt and nickel free bond powder for diamond tools: Cobalite® CNF / B. Kamphuis, A. Serneels // Ind. Diam. Rev. – 2004. – Vol. 64. – P. 26–32.

17. Clark, I.E. Cobalite HDR: a new prealloyed matrix powder for diamond construction tools / I.E. Clark, B.-J. Kamphuis // Ind. Diam. Rev. – 2002. – Vol. 62. – P. 177.

18. de Chalus, P.A. Eurotungstene introduces the NEXT step / P.A. de Chalus // Met. Powder Rep. – 1998. – Vol. 53. – P. 22–25.

19. Sista, K.S. Carbonyl iron powders as absorption material for microwave interference shielding: A review / K.S. Sista, S. Dwarapudi, D. Kumar, G.R. Sinha, A.P. Moon // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 853. – #. 157251.

20. Tillmann, W. Carbon reactivity of binder metals in diamond–metal composites – characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction / W. Tillmann, M. Ferreira, A. Steffen, K. Rüster, J. Möller, S. Bieder, M. Paulus, M. Tolan // Diam. Relat. Mater. – 2013. – Vol. 38. – P. 118–123.

21. Tao, H. Effect of Fe: Cu ratio on microstructure and mechanical properties of Fe-Co-Cu-based diamond tools / H. Tao, Y. Ma, L. Yang, W. Liu // J. Mater. Res. Technol. – 2024. – Vol. 29. – P. 258–264.

22. Luno-Bilbao, C. About the relationship of the processing conditions, mechanical properties, and microstructure of a co-precipitated Fe/Cu prealloyed powder / C. Luno-Bilbao, N. Vielma, A. Veiga, S. Ausejo, G. Peña, I. Iturriza // Heliyon. – 2023. – Vol. 9. – #. e13931.

23. Tao, H. Effects of CuSn on the diamond particle holding force of pressureless sintered FeCuCo-based diamond tools / H. Tao, Y. Ma, S. Du, Y. Chen, H. Zhou, Y. Li, Y. Yin, F. Luo // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2023. – Vol. 111. – #. 106082.

24. Chen, Y. Effect of Cu-15Sn on the microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Fe-Co-Cu alloy / Y. Chen, H. Tao, H. Zhou, Y. Li, Y. Yin, F. Luo // J. Alloys Compd. – 2023. – Vol. 939. – #. 168814.

25. Hu, H. Effect of matrix composition on the performance of Fe-based diamond bits for reinforced concrete structure drilling / H. Hu, W. Chen, C. Deng, J. Yang // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2021. – Vol. 95. – #. 105419.

26. Su, Z. Effect of nickel-plated graphite on microstructure and properties of matrix for Fe-based diamond tools / Z. Su, S. Zhang, J. Wu // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2022. – Vol. 32. – P. 1575–1588.

27. Han, Y. Effect of nano-vanadium nitride on microstructure and properties of sintered Fe-Cu-based diamond composites / Y. Han, S. Zhang, R. Bai, H. Zhou, Z. Su, J. Wu, J. Wang // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 91. – #. 105256.

28. Barbosa, A. de P. Structure, microstructure and mechanical properties of PM Fe–Cu–Co alloys /

A. de P. Barbosa, G.S. Bobrovnitchii, A.L.D. Skury, R. da S. Guimarães, M. Filgueira // Mater. Des. – 2010. – Vol. 31. – P. 522–526.

29. Su, Z. Cutting performance evaluation of nickel-plated graphite Fe-based diamond saw blades / Z. Su, S. Zhang, J. Wu, L. Liu // Diam. Relat. Mater. – 2021. – Vol. 114. – #. 108344.

30. Mechnik, V.A. A study of microstructure of Fe-Cu-Ni-Sn and Fe-Cu-Ni-Sn-VN metal matrix for diamond containing composites / V.A. Mechnik, N.A. Bondarenko, S.N. Dub, V.M. Kolodnitskyi, Y.V. Nesterenko, N.O. Kuzin, I.M. Zakiev, E.S. Gevorkyan // Mater. Charact. – 2018. – Vol. 146. – P. 209–216.

31. Mechnik, V.A. Influence of diamond–matrix transition zone structure on mechanical properties and wear of sintered diamond-containing composites based on Fe–Cu–Ni–Sn matrix with varying CrB2 content / V.A. Mechnik, M.O. Bondarenko, V.M. Kolodnitskyi, V.I. Zakiev, I.M. Zakiev, M. Kuzin, E.S. Gevorkyan // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2021. – Vol. 100. – #. 105655.

32. Borowiecka-Jamrozek, J. Microstructure and Mechanical Properties of Powder Metallurgy Fe-Cu-Sn-Ni Alloys / J. Borowiecka-Jamrozek, J. Lachowski // Mater. Res. Proc. – 2022. – Vol. 24. – P. 148–153.

33. Loladze, N.T. Features of the Sintering of Fe–Cu–Sn–Ni and Cu–Ti–Sn–Ni Powders during Hot Pressing / N.T. Loladze, M.P. Tserodze, Z.A. Avalishvili, I.G. Dzidzishvili // Powder Metall. Met. Ceram. – 2021. – Vol. 60. – P. 377–384.

34. Mechnyk, V.A. Diamond-Fe-Cu-Ni-Sn composite materials with predictable stable characteristics / V.A. Mechnyk // Mater. Sci. – 2013. – Vol. 48. – P. 591–600.

35. Dai, W. Effects of Sintering Parameters and WC Addition on Properties of Iron-Nickel Pre-Alloy Matrix Diamond Composites / W. Dai, S. Zhang, Y. Zhu, S. Wang, K. Bi, B. Liu // Mater. Sci. Forum. – 2020. – Vol. 993. – P. 739–746.

36. Mao, X. Mo2C interface layer: effect on the interface strength and cutting performance of diamond/Fe-Ni-WC composites / X. Mao, Q. Meng, M. Yuan, S. Wang, S. Huang, B. Liu // J. Mater. Res. Technol. – 2023. – Vol. 25. – P. 2029–2039.

37. Sun, Y. Influence of B4C coating on graphitization for diamond/WC-Fe-Ni composite / Y. Sun, J. Wu, L. He, B. Liu, C. Zhang, Q. Meng, X. Zhang // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 88. – #. 105208.

38. Mao, X. Wear performance of the Fe-Ni-WC-based impregnated diamond bit with Mo2C-coated diamonds: Effect of the interface layer / X. Mao, Q. Meng, M. Yuan, S. Wang, J. Wang, S. Huang, B. Liu, K. Gao // Wear. – 2023. – Vol. 522. – # 204683.

39. Wu, Y. Wear characteristics of Fe-based diamond composites with cerium oxide (CeO_2) reinforcements / Y. Wu, Q. Yan, X. Zhang // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 86. – #. 105093.

40. Li, C. Effect of CaF2 and hBN on the mechanical and tribological properties of Fe-based impregnated diamond bit matrix / C. Li, L. Duan, S. Tan, W. Zhang, B. Pan // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2018. – Vol. 75. – P. 118–125.

41. Egwuonwu, E.M. Research on Fe-based impregnated diamond drill bits strengthened by Nano-NbC and Nano-WC / E.M. Egwuonwu, U.E. Nnanwuba, S. Chang, L. Duan, F. Ning, B. Liu // Glob. Geol. – 2023. – Vol. 26. – P. 21–30.

42. Li, M. Fabrication and performance evaluation of metal bond diamond tools based on aluminothermic reaction / M. Li, F. Zhang, J. Chen, M. Zhai, M. Zhu, Y. Zhou, F. Chen, Z. Yan // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 92. – #. 105293.

43. Huang, Y. Fabrication and evaluation of high-entropy alloy reinforced Fe bond diamond tool / Y. Huang, F. Zhang, X. Pan, P. Gao, C. Zheng, Y. Zhou, H. Li // J. Mater. Process. Technol. – 2024. – Vol. 328. – #. 118419.

44. Kareem, S.A. Design and selection of metal matrix composites reinforced with high entropy alloys – Functionality appraisal and applicability in service: A critical review / S.A. Kareem, J.U. Anaele, E.O. Aikulola, T.A. Adewole, M.O. Bodunrin, K.K. Alaneme // J. Alloy. Metall. Syst. – 2024. – Vol. 5. – #. 100057.

45. Silvain, J.F. A review of processing of Cu/C base plate composites for interfacial control and improved properties / J.F. Silvain, J.M. Heintz, A. Veillere, L. Constantin, Y.F. Lu // Int. J. Extrem. Manuf. – 2020. – Vol. 2. – #. 012002.

46. Синтетические сверхтвердые материалы: в 3 т. / Акад. наук УССР. Институт сверхтвёрдых материалов имени В. Н. Бакуля; Гл. ред. Н.В. Новиков. – К.: Наукова Думка, 1986. – Т. 2: Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы. – 1986. – 264 с.

47. Kizikov, E.D. Investigation of Cu-Sn-Ti alloys used for bonding diamond abrasive tools / E.D. Kizikov, I.A. Lavrinenko // Met. Sci. Heat Treat. – 1975. – Vol. 17. – P. 61–65.

48. Cui, B. The abrasion resistance of brazed diamond using Cu–Sn–Ti composite alloys reinforced with boron carbide / B. Cui, W. Zhao, R. Zuo, Y. Cheng, S. Zhong, H. Li, W. Li, Y. Fu, D. Xu // Diam. Relat. Mater. – 2022. – Vol. 124. – #. 108926.

49. Zhang, Z.Y. Investigation on the brazing mechanism and machining performance of diamond wire saw based on Cu-Sn-Ti alloy / Z.Y. Zhang, B. Xiao, D.Z. Duan, B. Wang, S.X. Liu // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2017. – Vol. 66. – P. 211–219.

50. Kizikov, E.D. Microadditions to alloys of the system Cu-Sn-Ti / E.D. Kizikov, V.P. Kebko // Met. Sci. Heat Treat. – 1987. – Vol. 29. – P. 68–71.

51. Chen, Y. Investigation of Interface Microstructure of Diamond and Ti Coated Diamond Brazed with Cu-Sn-Ti Alloy / Y. Chen, H.H. Su, Y.C. Fu, Z.C. Guo // Key Eng. Mater. – 2011. – Vol. 487. – P. 199–203.

52. Gan, J. Simulation, forming process and mechanical property of Cu-Sn-Ti/diamond composites fabricated by selective laser melting / J. Gan, H. Gao, S. Wen, Y. Zhou, S. Tan, L. Duan // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 87. – #. 105144.

53. Pereira, E.R.P.D.S. Efeito da adição de óxidos em matriz metálica diamantada para aplicação em serra de corte de rochas ornamentais: Thesis Ph.D. / Emilene Rita Pimentel da Silva Pereira. – Campos dos Goytacazes, 2016. – 133 p. (in Portugal.)

54. Озолин, А.В. Влияние механической активации порошка вольфрама на структуру и свойства спеченного материала Sn-Cu-Co-W / А.В. Озолин, Е.Г. Соколов // Обработка металлов. – 2022. – Т. 24. – С. 48–60.

55. Соколов, Е.Г. Растворение–осаждение и рост зерна кобальта при жидкофазном спекании порошковых материалов Cu–Sn–Co и Cu–Sn–Co–W / Е.Г. Соколов, А.В. Озолин, Э.Э. Бобылев, Д.А. Голиус, С.А. Арефьева // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2024. – Т.18. – С. 26–34.

56. Smirnov, V.M. Physical and mechanical properties and structure of copper-based composite materials for diamond tools binder / V.M. Smirnov, E.P. Shalunov, I.S. Golyushov // Journal of Physics: Conference Series. VIII International Conference "Deformation and fracture of materials and nanomaterials" 19–22 November 2019. – Moscow, 2019. – Vol. 1431. – #. 012054.

57. Lin, C.R. Improvement of mechanical properties of electroplated diamond tools by microwave plasma CVD diamond process / C.R. Lin, C.T. Kuo // Surf. Coatings Technol. – 1998. – Vol. 110. – P. 19–23.

58. Cheng, A.Y. Evaluation of Ni–B alloy electroplated with different anionic groups / A.Y. Cheng, N.W. Pu, Y.M. Liu, M.S. Hsieh, M. Der Ger // J. Mater. Res. Technol. – 2023. – Vol. 27. – P. 8360–8371.

59. Huang, C.A. Grinding performances of electroplated Ni–B-diamond tools prepared through composite electroplating with intermittent stirring / C.A. Huang, C.H. Shen, C.J. Lee, H. Wang, P.L. Lai // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2023. – Vol. 124. – P. 1891–1903.

60. Zhang, L. Preparation and performance study of electroplated Ni–W/diamond ultrathin dicing blades / L. Zhang, H. Yu, H. Ma // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2024. – Vol. 175. – #. 108280.

61. Li, Y. Matrix microstructure deteriorations resulting from diamond incorporation in electroplated metal–diamond composites / Y. Li, A. Zhao, B. Wang, J. Li, F. Wu // Surf. Coatings Technol. – 2008. – Vol. 202. – P. 1357–1363.

62. Suzuki, T. Improvement in tool life of electroplated diamond tools by Ni-based carbon nanotube composite coatings / T. Suzuki, T. Konno // Precis. Eng. – 2014. – Vol. 38. – P. 659–665.

63. Ma, K. Preparation and interface mechanical performance of Ni-graphene-diamond dicing blade considering noncoherent phase boundary effects / K. Ma, L. Zhang, H. Ma, N. Li // Diam. Relat. Mater.

– 2024. – Vol. 142. – #. 110830.

64. Akbarpour, M.R. Pulse-reverse electrodeposition of Ni-Co/graphene composite films with high hardness and electrochemical behaviour / M.R. Akbarpour, F. Gharibi Asl, H. Rashedi // Diam. Relat. Mater. – 2023. – Vol. 133. – #. 109720.

65. Polushin, N.I. The Use of Alumina Nanoparticles as Modifiers of Galvanic Binder of Diamond Tools / N.I. Polushin, M.S. Ovchinnikovaa, A.L. Maslov // Adv. Mater. Res. – 2014. – Vol. 1040. – P. 199–201.

66. Su, S. Ti-coated diamond micro-powder for the manufacture of the electroplated diamond wire saw / S. Su, J. Zang, Y. Zhou, X. Zhang, W. Liu, Z. Wang, M. Zhao, Y. Wang // Diam. Relat. Mater. – 2024. – Vol. 147. – #. 111273.

67. Su, S. Efficient manufacture of high-performance electroplated diamond wires utilizing Cr-coated diamond micro-powder / S. Su, J. Zang, Y. Zhou, W. Liu, X. Zhang, M. Zhao, Y. Wang // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2024. – Vol. 179. – #. 108511.

68. Chiba, Y. Development of a High-Speed Manufacturing Method for Electroplated Diamond Wire Tools / Y. Chiba, Y. Tani, T. Enomoto, H. Sato // CIRP Ann. – 2003. – Vol. 52. – P. 281–284.

69. Tao, Y. Effects of Ni–Cr–Mo–Si–B prealloy additives on the properties of Fe-based diamond composites / Y. Tao, Z. Wang, X. Wang, W. Zhang, X. Fang, Y. Zhou, L. Duan, S. Wen // Diam. Relat. Mater. – 2024. – Vol. 148. – #. 111482.

70. Liu, S. Influence of brazing atmosphere on the characteristics, mechanical and thermal stress damage properties of diamond interface by molten Ni-Cr filler alloy / S. Liu, M. Liu, T. Liu, Z. Zhang, E. Lu // Vacuum. – 2023. – Vol. 216. – #. 112456.

71. Chen, J. Interfacial microstructure and mechanical properties of synthetic diamond brazed by Ni-Cr-P filler alloy / J. Chen, D. Mu, X. Liao, G. Huang, H. Huang, X. Xu, H. Huang // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2018. – Vol. 74. – P. 52–60.

72. Chen, Z. Fabrication and performance of brazing diamond using large size NiCr alloy as a bonding agent / Z. Chen, B. Xiao, B. Wang // Diam. Relat. Mater. – 2021. – Vol. 115. – #. 108352.

73. Li, K. Active laser brazing of diamond onto 45 steel: Diamond flow behavior, microstructure and bonding strength / K. Li, M. Zhang, C. Mao, E. Hu, J. Zhang, Y. Hu, K. Tang, W. Tang, Z. Bi, Y. Huang // Diam. Relat. Mater. – 2022. – Vol. 129. – #. 109330.

74. Cui, B. Adding Zr element to improve the strength and mechanical properties of diamond vacuum-brazed with Ni-Cr boron-free filler alloy / B. Cui, P. Wang, W. Zhao, Z. Ding, R. Zuo, L. Zhang, Y. Jiu, Z. Cheng, J. Qin, Y. Fu, D. Xu // Diam. Relat. Mater. – 2023. – Vol. 133. – #. 109722.

75. Wang, P. Effect of Y on interface characteristics and mechanical properties of brazed diamond with NiCr filler alloy / P. Wang, L. Zhang, Z. Cheng, H. Xiong, R. Zuo, Y. Jiu, J. Qin, D. Xu // Diam. Relat. Mater. – 2023. – Vol. 132. – #. 109645.

76. Dwan, J.D. Production of Diamond Impregnated Cutting Tools / J.D. Dwan // Powder Metallurgy. – 1998. – Vol. 41. – P. 84–86.

77. Wang, L. Microwave sintering behavior of FeCuCo based metallic powder for diamond alloy tool bit / L. Wang, S. Guo, J. Gao, L. Yang, T. Hu, J. Peng, M. Hou, C. Jiang // J. Alloys Compd. – 2017. – Vol. 727. – P. 94–99.

78. Hou, M. Synthesis of diamond composites via microwave sintering and the improvement of mechanical properties induced by in-situ decomposition of Ti3AlC2 / M. Hou, J. Gao, H. Yang, L. Yang, S. Guo, Y. Li // Ceram. Int. – 2021. – Vol. 47. – P. 13199–13206.

79. Hou, M. The role of pre-alloyed powder combined with pressure-less microwave sintering on performance of superhard materials / M. Hou, J. Gao, L. Yang, E. Ullah, T. Hu, S. Guo, L. Hu, Y. Li // J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 831. – #. 154744.

80. Guo, S. Fabrication of Cu Based Metallic Binder for Diamond Tools by Microwave Pressureless Sintering / S. Guo, X. Ye, L. Wang, S. Koppala, L. Yang, T. Hu, J. Gao, M. Hou, L. Hu // Mater. – 2018. – Vol. 11. – #. 1453.

81. Bykov, Y.V. Evidence for microwave enhanced mass transport in the annealing of nanoporous alumina membranes / Y.V. Bykov, S.V. Egorov, A.G. Eremeev, K.I. Rybakov, V.E. Semenov, A.A. Sorokin, S.A. Gusev // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36. – P. 131–136.

82. Demirskyi, D. Initial stage sintering of binderless tungsten carbide powder under microwave radiation / D. Demirskyi, A. Ragulya, D. Agrawal // Ceram. Int. – 2011. – Vol. 37. – P. 505–512.

83. Booske, J.H. Microwave enhanced reaction kinetics in ceramics / J.H. Booske // Mater. Res. Innov. – 1997. – Vol. 1. – P. 77–84.

84. Konstanty, J. Easily Sinterable Low-Alloy Steel Powders for P/M Diamond Tools / J. Konstanty, D. Tyrala // Met. – 2021. – Vol. 11. – #. 1204.

85. Tyrala, D. A Newly Developed Easily Sinterable Low-Alloy Steel Powder / D. Tyrala, J. Konstanty, I. Kalemba-Rec // Mater. – 2021. – Vol. 14. – #. 406.

86. Luno-Bilbao, C. New strategies based on liquid phase sintering for manufacturing of diamond impregnated bits / C. Luno-Bilbao, N.G. Polvorosa, A. Veiga, I. Iturriza // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2024. – Vol. 119. – #. 106540.

87. Sokolov, E.G. Interaction of Sn-Cu-Co powder materials with diamond in liquid-phase sintering / E.G. Sokolov, A.V Ozolin, S.A. Gaponenko, S.A. Arefieva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Material science and innovative technology “International Scientific Conference CAMSTech-2020: Advances in Material Science and Technology” 31 July 2020. – Krasnoyarsk, 2020. – #. 022045. https://doi.org/10.1088/1757-899X/919/2/022045.

88. Zhang, L. Filler metals, brazing processing and reliability for diamond tools brazing: A review / L. Zhang // J. Manuf. Process. – 2021. – Vol. 66. – P. 651–668.

89. Shen, J. Interfacial characteristics of titanium coated micro-powder diamond abrasive tools fabricated by electroforming-brazing composite process / J. Shen, L. Li, X. Wu, H. Chen, W. Huang, D. Mu // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2019. – Vol. 84. – #. 104973.
90. Long, F. Research and Development of Powder Brazing Filler Metals for Diamond Tools: A Review / F. Long, P. He, D.P. Sekulic // Met. – 2018. – Vol. 8. – #. 315.
91. Cui, B. Comparative analysis of the brazing mechanism and wear characteristics of brazed diamond abrasive with Zr-alloyed Cu-based filler metals / B. Cui, P. Yan, Q. Du, X. Jiang, L. Zhang, B. Tong // Diam. Relat. Mater. – 2024. – Vol. 141. – #. 110708.
92. Wang, S. Microstructure and mechanical properties of the diamond/1045 steel joint brazed using Ni-Cr + Mo composite filler / S. Wang, B. Xiao, H.Z. Xiao, X. Meng // Diam. Relat. Mater. – 2023. – Vol. 133. – #. 109691.
93. Ma, B. Rod-like brazed diamond tool fabricated by supersonic-frequency induction brazing with Cu-based brazing alloy / B. Ma, Q. Pang, J. Lou // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2014. – Vol. 43. – P. 25–29.
94. Jin, T. Comparative study on induction brazing of diamond with rare earth Nd-doped crystalline and amorphous Ni-based filler alloy / T. Jin, C. Zhang, S. Zhong, H. Sun, Z. Yan, G. Wen, D. Xu // J. Mater. Res. Technol. – 2024. – Vol. 28. – P. 1084–1093.
95. Li, S. Crack characteristics of pulsed laser brazed diamond grinding wheel / S. Li, H. Yan, G. Xiao, Q. He, J. Li, M. Zou, Q. Yang // Opt. Laser Technol. – 2025. – Vol. 181. – #. 111830.
96. Zhang, M. Microstructure and properties at bonds of diamond grains and NiCr filler alloy by fiber laser brazing / M. Zhang, X. Li, C. Mao, Y. Hu, K. Li, J. Zhang, K. Tang, Z. Bi // Diam. Relat. Mater. – 2022. – Vol. 125. – #. 108969.
97. Kong, X. Development and properties evaluation of diamond-containing metal composites for fused filament fabrication of diamond tool / X. Kong, Z. Su, T. He, J. Wu, D. Wu, S. Zhang // Diam. Relat. Mater. – 2022. – Vol. 130. – #. 109423.
98. Wang, R. Additive manufacturing of high-quality NiCu/diamond composites through powder bed fusion / R. Wang, R. Zhou, J. Zhou, J. Chen, H. Li, W. He, W. Zhang, L. Wang, Y. Lu, Y. Liu // Addit. Manuf. – 2024. – Vol. 89. – #. 104288. https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2024.104288.
99. He, T. Influence of diamond parameters on microstructure and properties of copper-based diamond composites manufactured by Fused Deposition Modeling and Sintering (FDMS) / T. He, S. Zhang, X. Kong, J. Wu, L. lei Liu, D. Wu, Z. Su // J. Alloys Compd. – 2023. – Vol. 931. – #. 167492.
100. Ma, Q. Quantitative investigation of thermal evolution and graphitisation of diamond abrasives in powder bed fusion-laser beam of metal-matrix diamond composites / Q. Ma, Y. Peng, Y. Chen, Y. Gao, S. Zhang, X. Wu, J. Zheng, H. Wu, L. Huang, Y. Liu, W. Zhang // Virtual Phys. Prototyp. – 2023. – Vol. 18. – #. e2121224.

101. Li, K. Selective laser melting and mechanical behavior of Mo-coated diamond particle reinforced metal matrix composites / K. Li, Z. Hu, W. Yang, W. Duan, X. Ni, Z. Hu, W. He, Z. Cai, Y. Liu, Z. Zhao, X. Deng, J. Liu, Z. Qu, F. Jin // Diam. Relat. Mater. – 2024. – Vol. 144. – #. 110952.
102. Deja, M. Applications of Additively Manufactured Tools in Abrasive Machining—A Literature Review / M. Deja, D. Zieliński, A.Z.A. Kadir, S.N. Humaira // Mater. – 2021. – Vol. 14. – #. 1318.
103. Tian, C. The effect of porosity on the mechanical property of metal-bonded diamond grinding wheel fabricated by selective laser melting (SLM) / C. Tian, X. Li, H. Li, G. Guo, L. Wang, Y. Rong // Mater. Sci. Eng. A. – 2019. – Vol. 743. – P. 697–706.
104. Tian, C. Porous structure design and fabrication of metal-bonded diamond grinding wheel based on selective laser melting (SLM) / C. Tian, X. Li, S. Zhang, G. Guo, S. Ziegler, J.H. Schleifenbaum, L. Wang, Y. Rong // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2019. – Vol. 100. – P 1451–1462.
105. Denkena, B. Additive manufacturing of metal-bonded grinding tools / B. Denkena, A. Krödel, J. Harmes, F. Kempf, T. Griemsmann, C. Hoff, J. Hermsdorf, S. Kaierle // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2020. – Vol. 107. – P. 2387–2395.
106. Qiu, Y. Research on the fabrication and grinding performance of 3-dimensional controllable abrasive arrangement wheels / Y. Qiu, H. Huang // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2019. – Vol. 104. – P. 1839–1853.
107. Lyu, J.J. A miniature nickel-diamond electroplated wheel for grinding of the arterial calcified plaque / J.J. Lyu, X. Wu, Y. Liu, Y. Liu, A.D.R. Li, Y. Zheng, A. Shih // Procedia Manuf. – 2019. – Vol. 34. – P. 222–227.
108. Feng, C. Electroplating technology of suspended diamond particles surface based on rotating electrode / C. Feng, Z. Cui, Y. Zhang, T. Yang // Diam. Relat. Mater. – 2022. – Vol. 128. – #. 109270.
109. Su, S. Preparation of the Ni/Ti-coated diamond micro-powder for electroplated diamond wire saws using vacuum slow evaporation technology combined with the palladium-free electroless plating / S. Su, Y. Wang, Y. Zhou, M. Zhao, Y. Yuan, J. Zang // Sustain. Mater. Technol. – 2024. – Vol. 39. – #. e00869.
110. Shen, X. Fabrication and evaluation of monolayer diamond grinding tools by hot filament chemical vapor deposition method / X. Shen, X. Wang, F. Sun // J. Mater. Process. Technol. – 2019. – Vol. 265. – P. 1–11.
111. Wang, J. Quality Evaluation System of Monolayer Brazed Diamond Tools: A Brief Review / J. Wang, Y. Mao, M. Zhang, N. Ye, S. Dai, L. Zhu // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – #. 565.
112. Yeh, J.W. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang // Adv. Eng. Mater. – 2004. – Vol. 6. – P. 299–303.
113. Huang, C.A. Effect of fabrication parameters on grinding performances of electroplated Ni-B-

diamond tools with D150-diamond particles / C.A. Huang, C.H. Shen, P.Y. Li, P.L. Lai // J. Manuf. Process. – 2022. – Vol. 80. – P. 374–381.

114. Monteiro, O.R. Electroplated Ni–B films and Ni–B metal matrix diamond nanocomposite coatings / O.R. Monteiro, S. Murugesan, V. Khabashesku // Surf. Coatings Technol. – 2015. – Vol. 272. – P. 291–297.

115. Huang, C.A. Fabrication and evaluation of electroplated Ni–diamond and Ni–B–diamond milling tools with a high density of diamond particles / C.A. Huang, S.W. Yang, C.H. Shen, K.C. Cheng, H. Wang, P.L. Lai // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2019. – Vol. 104. – P. 2981–2989.

116. Bajaj, N.S. Energy materials: synthesis and characterization techniques / N.S. Bajaj, R.A. Joshi // In: S.J. Dhoble, N.Thejo Kalyani, B. Vengadaesvaran, Abdul Kariem Arof (Eds.) Energy Materials, Fundamentals to Applications, Elsevier, 2021. – Pp. 61–82.

117. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Prog. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 46. – P. 1–184.

118. Suryanarayana, C. The science and technology of mechanical alloying / C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V. Boldyrev // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 304–306. – P. 151–158.

119. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А. П. Баринова, Н.З. Ляхов, Е. Г. Аввакумов. Новосибирск: Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2008. – 309 с.

120. Benjamin, J.S. The mechanism of mechanical alloying. / J.S. Benjamin, T.E. Volin // Met. Trans. – 1974. – Vol. 5. – P. 1929–1934.

121. Sun, C. Mechanical alloying of the immiscible Cu-60wt%Cr alloy: Phase transitions, microstructure, and thermodynamic characteristics / C. Sun, S. Xi, J. Li, Z. Yang, Y. Guo, H. Wu // Mater. Today Commun. – 2021. – Vol. 27. – #. 102436.

122. Ibrahim, N. Mechanical alloying via high-pressure torsion of the immiscible Cu50Ta50 system / N. Ibrahim, M. Peterlechner, F. Emeis, M. Wegner, S. V. Divinski, G. Wilde // Mater. Sci. Eng. A. – 2017. – Vol. 685. – P. 19–30.

123. Kumar, A. Mechanical alloying and properties of immiscible Cu-20 wt.% Mo alloy / A. Kumar, K. Jayasankar, M. Debata, A. Mandal // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 647. – P. 1040–1047.

124. Ягудин, Т.Г. Закономерности влияния способа получения связующего компонента на структуру и свойства алмазосодержащего композиционного материала: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Ягудин Тимофей Генрихович. – М., 2004. – 148 с.

125. Smirnov, V.M. The Possibilities of Creation and the Prospects of Application of a Binder with the Matrix-Filled Structure «Tin Bronze – the Mechanically Alloyed Granules» for Production of Diamond Tools / V.M. Smirnov, E.P. Shalunov // Mater. Today Proc. – 2019. – Vol. 11. – P. 270–275.

126. Konstanty, J. New Nanocrystalline Matrix Materials for Sintered Diamond Tools / J. Konstanty,

A. Romanski, J. Konstanty, A. Romanski // Mater. Sci. Appl. – 2012. – Vol. 3. – P. 779–783.

127. Кадушкин, С.Н. Разработка механолегированной связки алмазного инструмента на основе системы Cu-Al-C-O-Zn / С.Н. Кадушкин, И.С. Голюшов, В.М. Смирнов // Современные технологии: проблемы и перспективы: Сборник статей всероссийской научно-практической конференции для аспирантов, студентов и молодых учёных 19–22 мая 2020 г. – Севастополь, 2020. – С. 18–22.

128. Vityaz, P. Mechanical Alloying of Copper- or Iron-Based Metallic Binders for Diamond Tools / P. Vityaz, S. Kovaliova, V. Zhornik, T. Grigoreva, N. Lyakhov // Powders. – 2023. – Vol. 2. – P. 403–420.

129. Tillmann, W. Modification of 316L steel powders with bronze using high energy ball milling for use as a binder component in PBF-LB/M printing of diamond-metal matrix composites / W. Tillmann, M. Pinho Ferreira // Discov. Mech. Eng. 2023. – Vol. 2. – #. 17. https://doi.org/10.1007/S44245-023-00024-5.

130. Xu, H. Design and application of a novel water-atomized pre-alloyed powder for diamond wire saw / H. Xu, S. Sun, C. Qiao, H. Feng, Y. Liu, X. Dong, Q. Tao, L. Jiang, P. Zhu, S. Dong // Diam. Relat. Mater. – 2021. – Vol. 116. – #. 108439.

131. Chu, Z. Application of pre-alloyed powders for diamond tools by ultrahigh pressure water atomization / Z. Chu, X. Guo, D. Liu, Y. Tan, D. Li, Q. Tian // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2016. – Vol. 26. – P. 2665–2671.

132. Pu, J. The Influence of Ni-Added Fe-Based Pre-Alloy on Microstructure Evolution and Lifetime Extension of Diamond Tools / J. Pu, Y. Sun, W. Long, M. Wu, D. Liu, S. Zhong, S. Xue // Cryst. – 2021. – Vol. 11. – #. 1427.

133. Zhou, L. A review of diamond interfacial modification and its effect on the properties of diamond/Cu matrix composites / L. Zhou, J. Liu, R. Ding, J. Cao, K. Zhan, B. Zhao // Surf. Interfaces. – 2023. – Vol. 40. – #. 103143.

134. Denkena, B. Fabrication and use of Cu-Cr-diamond composites for the application in deep feed grinding of tungsten carbide / B. Denkena, A. Krödel, R. Lang // Diam. Relat. Mater. – 2021. – Vol. 120. – #. 108668.

135. Ma, J.N. Effect of hot forging temperature and diamond volume fraction on TiC interface evolution and thermal conductivity of hot-forged Ti-coated diamond/Cu composites / J.N. Ma, R. Torrens, L. Bolzoni, F. Yang // Diam. Relat. Mater. – 2024. – Vol. 146. – #. 111159.

136. Jacobson, P. Thermal expansion coefficient of diamond in a wide temperature range / P. Jacobson, S. Stoupin // Diam. Relat. Mater. – 2019. – Vol. 97. – #. 107469.

137. Zweben, C. Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging / C. Zweben // JOM. – 1998. – Vol. 50. – P. 47–51.

138. Moore, M.H. The linear thermal expansion coefficient of iron in the temperature range of 130–1180 K / M.H. Moore, R.F. Ferrante, W.J. Moore, Y.M. Kozlovskii, S. V Stankus // Journal of Physics: Conference Series, “XXXV Siberian Thermophysical Seminar” 27–29 August 2019, Novosibirsk, 2019. – Vol. 1382. – #. 012181.

139. Sha, X., Enhanced oxidation and graphitization resistance of polycrystalline diamond sintered with Ti-coated diamond powders / X. Sha, W. Yue, H. Zhang, W. Qin, D. She, C. Wang // J. Mater. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 43. – P. 64–73.

140. Webb, S.W. Diamond retention in sintered cobalt bonds for stone cutting and drilling / S.W. Webb // Diam. Relat. Mater. – 1999. – Vol. 8. – P. 2043–2052.

141. Gu, Q. Preparation of Ti-coated diamond/WC-Co-based cemented carbide composites by microwave-evaporation titanium-plating of diamond particles and microwave hot-press sintering / Q. Gu, Z. Han, L. Xu, S. Wei // Ceram. Int. – 2023. – Vol. 49. – P. 10139–10150.

142. Zhang, S. Laser powder bed fusion of diamond/N6 MMCs enabled by Ni-Ti coated diamond particles / S. Zhang, M. Ding, L. Wang, W. Ge, W. Yan // Mater. Des. – 2022. – Vol. 217. – #. 110635.

143. Ma, J.N. Interface manipulation and its effects on the resultant thermal conductivity of hot-forged copper/Ti-coated diamond composites / J.N. Ma, L. Bolzoni, F. Yang // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 868. – #. 159182.

144. Liu, X.Y. Effect of nanometer TiC coated diamond on the strength and thermal conductivity of diamond/Al composites / X.Y. Liu, W.G. Wang, D. Wang, D.R. Ni, L.Q. Chen, Z.Y. Ma // Mater. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 182. – P. 256–262.

145. Li, H. Thermal properties of diamond/Cu composites enhanced by TiC plating with molten salts containing fluoride and electroless-plated Cu on diamond particles / H. Li, Y. Xie, L. Zhang, H. Wang // Diam. Relat. Mater. – 2022. – Vol. 129. – #. 109337.

146. Wang, S. Interface microstructure and bonding performance of brazed W-coated diamonds using Ni–Cr alloy / S. Wang, B. Xiao, H.Z. Xiao, X. Meng // Ceram. Int. – 2022. – Vol. 48. – P. 9864–9872.

147. Wang, S.Y. Interfacial characteristics and thermal damage of brazed W-coated diamond with Ni-based filler alloy / S.Y. Wang, B. Xiao, S.C. Su, J.L. Wang, Y. Xiao // Diam. Relat. Mater. – 2021. – Vol. 116. – #. 108401.

148. Chen, W. Thermal properties of tungsten/tungsten carbide-coated double-size diamond/copper composite / W. Chen, J. Qian, S. Peng, L. Fan, H. Zheng, Z. Zhang, P. Zheng, L. Zheng, Y. Zhang // Diam. Relat. Mater. – 2023. – Vol. 135. – #. 109818.

149. Ciupiński, Ł. Design of interfacial Cr_3C_2 carbide layer via optimization of sintering parameters used to fabricate copper/diamond composites for thermal management applications / Ł. Ciupiński, M.J. Kruszewski, J. Grzonka, M. Chmielewski, R. Zielińsk, D. Moszczyńska, A. Michalski // Mater. Des. – 2017. – Vol. 120. – P. 170–185.

150. Cao, Z. Effect of Si-coated diamond on the relative density and thermal conductivity of diamond/W composites prepared by SPS / Z. Cao, S. Chen, Z. Jiang, H. Chen, J. Sun, K. Jing, Q. Huang, J. Huang // Vacuum. – 2023. – Vol. 209. – #. 111728.

151. Ahn, J.G. Improving the adhesion of electroless-nickel coating layer on diamond powder / J.G. Ahn, D.J. Kim, J.R. Lee, H.S. Chung, C.O. Kim, H.T. Hai // Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 3793–3796. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2006.05.029.

152. Tao, Y. Effect of Cu-coated diamond on the formation of Cu–Sn-based diamond composites fabricated by laser-powder bed fusion / Y. Tao, W. Sun, J. Gan, X. Wang, Y. Zhou, L. Duan, S. Wen, Y. Shi // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2024. – Vol. 119. – #. 106526.

153. Yang, W. Additive manufacturing of Al2O3 coated diamond-resin composites via digital light processing / W. Yang, X. Meng, P. Ni, Z. Zhao, X. Deng, S. Wu, Z. Qu, F. Jin // Ceram. Int. – 2023. – Vol. 49. – P. 16891–16900.

154. Xu, Y. Study on material removal mechanism of sapphire wafer with CeO_2 coated diamond composite abrasives via green polishing / Y. Xu, G. Zhao, Q. Wang, Y. Zhan, B. Chen // J. Manuf. Process. – 2023. – Vol. 92. – P. 412–421.

155. Zhang, J. A review of diamond synthesis, modification technology, and cutting tool application in ultra-precision machining / J. Zhang, J. Wang, G. Zhang, Z. Huo, Z. Huang, L. Wu // Mater. Des. – 2024. – Vol. 237. – #. 112577.

156. Pan, Y. High thermal conductivity of diamond/copper composites produced with Cu–ZrC double-layer coated diamond particles / Y. Pan, X. He, S. Ren, M. Wu, X. Qu // J. Mater. Sci. – 2018. – Vol. 53. – P. 8978–8988.

157. Wei, C. Facile electroless copper plating on diamond particles without conventional sensitization and activation / C. Wei, J. Cheng, P. Chen, B. Wei, D. Gao, D. Xu // Adv. Powder Technol. – 2019. – Vol. 30. – P. 2751–2758.

158. Wang, C. Microstructure and thermo-physical properties of CuTi double-layer coated diamond/Cu composites fabricated by spark plasma sintering / C. Wang, H. Li, M. Chen, Z. Li, L. Tang // Diam. Relat. Mater. – 2020. – Vol. 109. – #. 108041.

159. Sharin, P.P. Structural and phase characteristics of the diamond/matrix interfacial zone in high-resistant diamond composites / P.P. Sharin, S.P. Yakovleva, S.N. Makharova, M.I. Vasilieva, V.I. Popov // Compos. Interfaces. – 2019. – Vol. 26. – P. 53–65.

160. Sharin, P.P. Correlation of the Diamond/Matrix Interphase Zone Structure with Tool Efficiency Obtained by Technology Combining Metallization of Diamonds with Matrix Sintering / P.P. Sharin, M.P. Akimova, V.I. Popov // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2019. – Vol. 10. – P. 1348–1356.

161. Gu, Q. Preparation of Ti-coated diamond particles by microwave heating / Q. Gu, J. Peng, L. Xu, C. Srinivasakannan, L. Zhang, Y. Xia, Q. Wu, H. Xia // Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 390. – P. 909–

916.

162. Ukhina, A.V. Effect of the Surface Modification of Synthetic Diamond with Nickel or Tungsten on the Properties of Copper–Diamond Composites / A. V. Ukhina, D. V. Dudina, D.A. Samoshkin, E.N. Galashov, I.N. Skovorodin, B.B. Bokhonov // Inorg. Mater. – 2018. – Vol. 54. – P. 426–433.

163. Tillmann, W. New materials and methods beckon for diamond tools / W. Tillmann, M. Gathen, E. Vogli, C. Kronholz // Met. Powder Rep. – 2007. – Vol. 62. – P. 43–48.

164. Kumar, D. Iron Powder-based Metal Matrix for Diamond Cutting Tools: A Review / D. Kumar, S. Dwarapudi, K.S. Sista, G.R. Sinha // ISIJ Int. – 2020. – Vol. 60. – P. 1571–1576.

165. Tulić, S. Catalytic graphitization of single-crystal diamond / S. Tulić, T. Waitz, M. Čaplovičová, G. Habler, V. Vretenár, T. Susi, V. Skákalová // Carbon. – 2021. – Vol. 185. – P. 300–313.

166. Liu, Z. Growth mechanisms of interfacial carbides in solid-state reaction between single-crystal diamond and chromium / Z. Liu, W. Cheng, D. Mu, Q. Lin, X. Xu, H. Huang // J. Mater. Sci. Technol. – 2023. – Vol. 144. – P. 138–149.

167. Liu, Z. Influences of early-stage C diffusion on growth microstructures in solid-state interface reaction between CVD diamond and sputtered Cr / Z. Liu, W. Cheng, D. Mu, Y. Wu, Q. Lin, X. Xu, H. Huang // Mater. Charact. – 2023. – Vol. 196. – #. 112603.

168. Cheng, W. Towards tailorable interface microstructure through Solid-state interface reaction between synthetic diamond grits and sputtered Ni-Cr binary alloy / W. Cheng, Z. Liu, Q. Lin, G. Huang, X. Xu, H. Huang, D. Mu // Appl. Surf. Sci. – 2022. – Vol. 596. – #. 153531.

169. Manu, K. Titanium in Cast Cu-Sn Alloys—A Review / K. Manu, J. Jezierski, M.R.S. Ganesh, K.V. Shankar, S.A. Narayanan // Mater. – 2021. – Vol. 14. – #. 4587.

170. Spriano, S. Low content and free cobalt matrixes for diamond tools / S. Spriano, Q. Chen, L. Settineri, S. Bugliosi // Wear. – 2005. – Vol. 259. – P. 1190–1196.

171. Xu, L. Preparation and Drilling Performance of Orderly Arranged Diamond Bit / L. Xu, Y. Liu, X. Luo, W. He, X. Deng // Mater. Sci. Forum. – 2019. – Vol. 972. – P. 241–244.

172. Wenjiao, Z. Effects of diamond arrangement on drilling performance / Z. Wenjiao, Q. Yandong, K. Xiangqing, Y. Kaihua, Z. Wenjiao, Q. Yandong, K. Xiangqing, Y. Kaihua // Sci. Technol. Rev. – 2015. – Vol. 33. – P. 63–68.

173. Zichella, L. Diamond wire cutting: A methodology to evaluate stone workability / L. Zichella, R. Bellopede, P. Marini, A. Tori, A. Stocco // Mater. Manuf. Process. – 2017. – Vol. 32. – P. 1034–1040.

174. Aydin, G. Wear performance of saw blades in processing of granitic rocks and development of models for wear estimation / G. Aydin, I. Karakurt, K. Aydiner // Rock Mech. Rock Eng. – 2013. – Vol. 46. – P. 1559–1575.

175. Yurdakul, M. Prediction of specific cutting energy in natural stone cutting processes using the

neuro-fuzzy methodology / M. Yurdakul, K. Gopalakrishnan, H. Akdas // Int. J. Rock Mech. Min. Sci. – 2014. – Vol. 67. – P. 127–135.

176. Sarwar, M. Measurement of specific cutting energy for evaluating the efficiency of bandsawing different workpiece materials / M. Sarwar, M. Persson, H. Hellbergh, J. Haider // Int. J. Mach. Tools Manuf. – 2009. – Vol. 49. – P. 958–965.

177. Gupta, R.K. Diamond tools processing for marble and granite: Cutting & wear / R.K. Gupta, B. Pratap // Mater. Today Proc. – 2021. – Vol. 46. – P. 2135–2140.

178. Buyuksagis, I.S. The effects of circular sawblade diamond segment characteristics on marble processing performance / I.S. Buyuksagis // Proc. Inst. Mech. Eng., Part C. – 2009. – Vol. 224. – P. 1559–1565.

179. Ternero, F. Evaluation of Wear Behaviour in Metallic Binders Employed in Diamond Tools for Cutting Stone / F. Ternero, P.M. Amaral, J.C. Fernandes, L.G. Rosa // Mater. – 2021. – Vol. 14. – #. 3988.

180. Soltani, H.M. Determination of wear parameters and mechanisms of diamond/copper tools in marble stones cutting / H.M. Soltani, M. Tayebi // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 87. – #. 105172.

181. Islak, S. Microstructure, mechanical, and cutting performance properties of B4C and SiC reinforced sandwich composite segments / S. Islak, E. Çelik, M. Erol, H. Houssain // Ceram. Int. – 2024. – Vol. 50. – P. 43530–43541.

182. Bulut, B. Determination of matrix composition for diamond cutting tools according to the hardness and abrasivity properties of rocks to be cut / B. Bulut, O. Gunduz, M. Baydogan, E.S. Kayali // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2021. – Vol. 95. – #. 105466.

183. Gupta, R.K. Cutting Tool for Marble & Granite: A Review / R.K. Gupta, R.K. Gupta // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, “International Conference on Mechanical, Materials and Renewable Energy” 8–10 December 2017. – Sikkim, 2018. – Vol. 377. – #. 012126.

184. Liao, Y.S. Wear characteristics of sintered diamond composite during circular sawing / Y.S. Liao, S.Y. Luo // Wear. – 1992. – Vol. 157. – P. 325–337.

185. Rajpurohit, S.S. Effect of rock properties on wear and cutting performance of multi blade circular saw with iron based multi-layer diamond segments / S.S. Rajpurohit, Y. Fissha, R.K. Sinha, M. Ali, H. Ikeda, W. Ghribi, T. Najeh, Y. Gamil, Y. Kawamura // Sci. Reports. – 2024. – Vol. 14. – #. 4590.

186. Rosa, L.G. Long-term performance of stone-cutting tools / L.G. Rosa, J.C. Fernandes, C.A. Anjinho, A. Coelho, P.M. Amaral // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2015. – Vol. 49. – P. 276–282.

187. Gao, Y. Enhanced drilling performance of impregnated diamond bits by introducing a novel HEA binder phase / Y. Gao, H. Xiao, B. Liu, Y. Liu // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2024. – Vol. 118. – #. 106449.

188. Konstanty, J. Resistance to Abrasive Wear of Materials Used as Metallic Matrices in Diamond Impregnated Tools / J. Konstanty, T.W. Kim, S.B. Kim // Mater. Sci. Forum. – 2007. – Vol. 534–536. – P. 1125–1128.

189. Cygan-Bączek, E. Improvement in Abrasive Wear Resistance of Metal Matrix Composites Used for Diamond–Impregnated Tools by Heat Treatment / E. Cygan-Bączek, S. Cygan, P. Wyżga, P. Novák, L. Lapčák, A. Romański // Mater. – 2023. – Vol. 16. – #. 6198.

190. Konstanty, J.S. Wear-resistant iron-based Mn–Cu–Sn matrix for sintered diamond tools / J.S. Konstanty, E. Baczek, A. Romanski, D. Tyrala // Powder Metall. – 2018. – Vol. 61. – P. 43–49.

191. E. Cygan-Bączek, P. Wyżga, S. Cygan, P. Bała, A. Romański, Improvement in Hardness and Wear Behaviour of Iron-Based Mn–Cu–Sn Matrix for Sintered Diamond Tools by Dispersion Strengthening / E. Cygan-Bączek, P. Wyżga, S. Cygan, P. Bała, A. Romański // Mater. – 2021. – Vol. 14. – #. 1774.

192. Liu, S. Wear characteristics of brazing diamond abrasive wheel on high efficiency grinding ferrous metals / S. Liu, M. Liu, T. Liu, H. Xiao, B. Xiao // Wear. – 2023. – Vol. 514–515. – #. 204580.

193. Sun, B.J. Performance and wear of brazing diamond grinding disc in machining gray cast iron / B.J. Sun, C.J. Jiang, F. Le Zong // Diam. Relat. Mater. – 2020. – Vol. 106. – #. 107820.

194. Tanaka, H. Wear Mechanism of Diamond Cutting Tool in Machining of Steel / H. Tanaka, S. Shimada, N. Ikawa, M. Yoshinaga // Key Eng. Mater. – 2001. – Vol. 196. – P. 69–78.

195. Bushlya, V. Sintering of binderless cubic boron nitride and its modification by β-Si3N4 additive for hard machining applications / V. Bushlya, I. Petrusha, O. Gutnichenko, O. Osipov, R. M'Saoubi, V. Turkevich, J.E. Ståhl // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 86. – #. 105100.

196. Xiao, G. On the grinding performance of metal-bonded aggregated cBN grinding wheels based on open-pore structures / G. Xiao, B. Zhao, W. Ding, H. Huan // Ceram. Int. – 2021. – Vol. 47. – P. 19709–19715.

197. Kundrák, J. Porous Diamond Grinding Wheels on Ceramic Binders: Design and Manufacturing / J. Kundrák, D.O. Fedorenko, V.A. Fedorovich, E.Y. Fedorenko, E. V. Ostroverkh // Manuf. Technol. – 2019. – Vol. 19. – P. 446-454.

198. Hou, Y.G. Effect of porosity on the grinding performance of vitrified bond diamond wheels for grinding PCD blades / Y.G. Hou, G.Y. Qiao, Y. Shang, W.J. Zou, F.R. Xiao, B. Liao // Ceram. Int. – 2012. – Vol. 38. – P. 6215–6220.

199. Tian, C. Study on design and performance of metal-bonded diamond grinding wheels fabricated by selective laser melting (SLM) / C. Tian, X. Li, S. Zhang, G. Guo, L. Wang, Y. Rong // Mater. Des. – 2018. – Vol. 156. – P. 52–61.

200. Hu, S.S. Dry-Cutting Concrete Study of Diamond Saw Blade with Different Segment Width / S.S. Hu, C.Y. Wang, B.D. Chen, Y.N. Hu // Mater. Sci. Forum. – 2006. – Vol. 532–533. – P. 321–324.

201. Iturriza, I. Dry Cutting Diamond Impregnated Tools Based on Water Atomized Powders / I. Iturriza, G. Peña, C. Luno-Bilbao, A. Mancisidor, M. Sarasola // Eur. Powder Metall. Congr. – 2011.
202. ГОСТ 25281-82 Металлургия порошковая. Метод определения плотности формовок (с Изменением N 1). – Введ. 1983–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 10 с.
203. ГОСТ 20017-74 (СТ СЭВ 2003-79, ИСО 3738/1-82) Сплавы твердые спеченные. Метод определения твердости по Роквеллу (с Изменениями N 1, 2, 3). – Введ. 1976–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1986.
204. ГОСТ 1497-84 (ИСО 6892-84) Металлы. Методы испытаний на растяжение (с Поправками и Изменениями N 1, 2, 3) – Введ. 1986–01–01. – М.: Стандартинформ, 2008.
205. ГОСТ 9206-80 Порошки алмазные. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3) – Введ. 1981–07–01. – М.: Изд-во стандартов, 1989.
206. Oliver, W.C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res. – 2004. – Vol. 19. – P. 3–20.
207. Loginov, P.A. A novel method for in situ TEM measurements of adhesion at the diamond–metal interface / P.A. Loginov, D.A. Sidorenko, A.S. Orekhov, E.A. Levashov // Sci. Reports/ – 2021. – Vol. 111. – P. 1–10.
208. Guo, H. Mechanics and dynamics of the strain-induced M1-M2 structural phase transition in individual VO_2 nanowires / H. Guo, K. Chen, Y. Oh, K. Wang, C. Dejoie, S.A. Syed Asif, O.L. Warren, Z.W. Shan, J. Wu, A.M. Minor // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11. – P. 3207–3213.
209. Ma, J.W. Carrier Mobility Enhancement of Tensile Strained Si and SiGe Nanowires via Surface Defect Engineering / J.W. Ma, W.J. Lee, J.M. Bae, K.S. Jeong, S.H. Oh, J.H. Kim, S.H. Kim, J.H. Seo, J.P. Ahn, H. Kim, M.H. Cho // Nano Lett. – 2015. – Vol. 15. – P. 7204–7210.
210. Zhang, H. Low-Cycle Fatigue Testing of Ni Nanowires Based on a Micro-Mechanical Device / H. Zhang, C. Jiang, Y. Lu // Exp. Mech. 57 (2017) 495–500. https://doi.org/10.1007/S11340-016-0199-1/METRICS.
211. Howard, C. Applying a new push-to-pull micro-tensile testing technique to evaluate the mechanical properties of high dose Inconel X-750 / C. Howard, C.D. Judge, P. Hosemann // Mater. Sci. Eng. A. – 1019. – Vol. 748. – P. 396–406.
212. Gorji, S. Nanowire facilitated transfer of sensitive TEM samples in a FIB / S. Gorji, A. Kashiwar, L.S. Mantha, R. Kruk, R. Witte, P. Marek, H. Hahn, C. Kübel, T. Scherer // Ultramicroscopy 219 (2020) 113075. https://doi.org/10.1016/J.ULTRAMIC.2020.113075.
213. Kundu, A. A Preliminary Study on Helium and Sulfur Ion-Irradiated BCC Iron: In Situ Tensile Testing Using a Push-To-Pull Device / A. Kundu, A. Bateman, B. Jaques, I. Charit, C. Jiang // JOM. – 2020. – Vol. 72. – P. 2398–2407.

214. Kelly, P.M. The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy / P.M. Kelly, A. Jostsons, R.G. Blake, J.G. Napier // Phys. Status Solidi. – 1975. – Vol. 31. – P. 771–780.
215. Allen, S.M. Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns / S.M. Allen // Philos. Mag. A 43 (1981) 325–335. https://doi.org/10.1080/01418618108239412.
216. Delille, D. Crystal thickness and extinction distance determination using energy filtered CBED pattern intensity measurement and dynamical diffraction theory fitting / D. Delille, R. Pantel, E. Van Cappellen // Ultramicroscopy. – 2001. – Vol. 87. – P. 5–18.
217. Loginov, P. Mechanical alloying as an effective way to achieve superior properties of Fe–Co–Ni binder alloy / P. Loginov, D. Sidorenko, M. Bychkova, M. Petrzhik, E. Levashov // Metals. – 2017. – Vol. 7. – #. 570.
218. Konovalenko, T.B. Choice of method for the determination of the strength of diamond fastening in the drilling tool matrix / T.B. Konovalenko, V.P. Umanskii, V.A. Evdokimov, A.A. Bugaev // Strength Mater. – 2007. – Vol. 39. – P. 671–676.
219. Sung, J.C. The brazing of diamond / J.C. Sung, M. Sung // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2009. – Vol. 27. – P. 382–393.
220. Zhang, S.J. Diamond tool wear in ultra-precision machining / S.J. Zhang, S. To, G.Q. Zhang // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2016. – Vol. 881. – P. 613–641.
221. D.A. Sidorenko, E.A. Levashov, P.A. Loginov, N. V. Svyndina, E.A. Skryleva, I.E. Uskova, A mechanism of spontaneous diamond cladding with tungsten carbide in the course of tool sintering with the Cu–Fe–Co–Ni nanomodified metallic binder / D.A. Sidorenko, E.A. Levashov, P.A. Loginov, N. V. Svyndina, E.A. Skryleva, I.E. Uskova // Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy. – 2015. – Vol. 5. –P. 53–63. (In Russ.)
222. Sidorenko, D. Self-assembling WC interfacial layer on diamond grains via gas-phase transport mechanism during sintering of metal matrix composite / D. Sidorenko, E. Levashov, P. Loginov, N. Shvyndina, E. Skryleva, A. Yerokhin // Mater. Des. – 2016. – Vol. 106. – P. 6–13.
223. Sidorenko, D.A. Conditions for the in-situ formation of carbide coatings on diamond grains during their sintering with Cu[sbnd]WC binders / D.A. Sidorenko, E.A. Levashov, K.A. Kuptsov, P.A. Loginov, N.V. Shvyndina, E.A. Skryleva // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2017. – Vol. 69. – P. 273–282.
224. Loginov, P.A. Effect of self-assembling WC film upon diamond on adhesion strength with Fe-Co-Ni binder: In situ TEM tensile tests / P.A. Loginov, A.A. Zaitsev, D.A. Sidorenko, E.A. Levashov // Scr. Mater. – 2022. – Vol. 208. – #. 114331.
225. Fernandes, C.M. Cemented carbide phase diagrams: A review / C.M. Fernandes, A.M.R. Senos // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2011. – Vol. 29. – P. 405–418.
226. Sidorenko, D.A. Andreev, Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal-

matrix composites as studied by Raman spectroscopy / D.A. Sidorenko, A.A. Zaitsev, A.N. Kirichenko, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, P.A. Loginov, S.I. Rupasov, V.A. Andreev // Diam. Relat. Mater. – 2013. – Vol. 38. – P. 59–62.

227. Schubert, W.D. Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals / W.D. Schubert, H. Neumeister, G. Kinger, B. Lux // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1998. – Vol. 16. – P. 133–142.

228. Gao, Y. Effect of Fe/Ni ratio on the microstructure and properties of WC-Fe-Ni-Co cemented carbides / Y. Gao, B.H. Luo, K.J. He, W.W. Zhang, Z.H. Bai // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44. – P. 2030–2041.

229. Timmer, C. Investigation of the applicability of Cu–Fe–Mn–Ni based high entropy and compositionally complex alloys as metal matrix composites for cobalt free hot-pressed diamond tools / C. Timmer, W. Tillmann, L. Wojarski, M.P. Ferreira // J. Mater. Res. Technol. – 2023. – Vol. 26. – P. 5518–5534.

230. Zhang, Z. First-principles calculations on brazed diamond with FeCoCrNi high entropy alloys doped with strong carbide-forming elements / Z. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, P. Peng // Solid State Commun. – 2022. – Vol. 357. – #. 114980.

231. Peng, Y. Effect of Mo on interdifussion behaviors and interfacial characteristics in multicomponent diffusion couple of FeCoCrNi high entropy alloys and diamond / Y. Peng, H. Wang, Q. Li, L. Wang, W. Zhang, L. Zhang, S. Guo, Y. Liu, S. Liu, Q. Ma // Mater. Des. – 2022. – Vol. 215. – #. 110522.

232. Zhang, W. Interfacial structures and mechanical properties of a high entropy alloy-diamond composite / W. Zhang, M.Y. Zhang, Y.B. Peng, L. Wang, Y. Liu, S.H. Hu, Y. Hu // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 86. – #. 105109.

233. Shkodich, N.F. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy / N.F. Shkodich, I.D. Kovalev, K. V. Kuskov, D.Y. Kovalev, Y.S. Vergunova, Y.B. Scheck, S.G. Vadchenko, O. Politano, F. Baras, A.S. Rogachev // J. Alloys Compd. – 2022. – Vol. 893. – #. 161839.

234. Li, J. Achieving superior tensile strength of CoCrFeNiTi0.3 high-entropy alloy via in-situ laser powder bed fusion of CoCrFeNi and Ti / J. Li, D. Ouyang, Q. Wang, Q. Teng, C. Cai, Q. Wei // Mater. Sci. Eng. A. – 2023. – Vol. 886. – #. 145649.

235. Логинов, П.А. Разработка методов получения наномодифицированных металломатричных композиций для нового поколения режущего инструмента из сверхтвердых материалов: дис. … канд. техн. наук: 05.16.06 / Логинов Павел Александрович. – М., 2014. – 159 с.

236. Loginov, P.A. Development of a Next Generation of Diamond Tools Based on Superhard

Materials with a Nanomodified Binder for Steel and Cast Iron Machining / P.A. Loginov, D.A. Sidorenko, E.A. Levashov, V.A. Andreev // Russ. J. Non-Ferrous Met. – 2018. – Vol. 59. – P. 341–351.
237. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Учебное пособие для вузов / В.С. Панов, А.М.Чувилин. – М.: МИСИС, 2001. – 432 с.
238. Loginov, P.A. Evolution of the microstructure of Cu-Fe-Co-Ni powder mixtures upon mechanical alloying / P.A. Loginov, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, A.A. Zaitsev, D.A. Sidorenko // Powder Technol. – 2015. – Vol. 276. – P. 166–174.
239. Liu, H. The Effect of Phase Separation on the Mechanical Behavior of the Co–Cr–Cu–Fe–Ni High-Entropy Alloy / H. Liu, C. Peng, X. Li, S. Wang, L. Wang // Mater. – 2021. – Vol. 14. – #. 6523.
240. Витязь, П.А. Синтез и применение наноструктурных сверхтвердых материалов инструментального назначения / П.А. Витязь, В.Т. Сенють // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2015. – № 3. – С. 60–76.
241. Loginov, P. Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performance: Development, testing and modelling / P. Loginov, L. Mishnaevsky, E. Levashov, M. Petrzhik // Mater. Des. – 2015. – Vol. 88. (2015). – P. 310–319.
242. Denkena, B. Wire Cutting Tool Concepts for Steel Machining / B. Denkena, J. Köhler, A. Ermisch // Adv. Mater. Res. – 2011. – Vol. 325. – P. 238–243.
243. Schröders, S. On the structure of defects in the Fe7Mo6 μ-Phase / S. Schröders, S. Sandlöbes, B. Berkels, S. Korte-Kerzel // Acta Mater. – 2019. – Vol. 167. – P. 257–266.
244. Loginov, P.A. Hybrid metallic nanocomposites for extra wear-resistant diamond machining tools / P.A. Loginov, D.A. Sidorenko, E.A. Levashov, M.I. Petrzhik, M.Y. Bychkova, L. Mishnaevsky // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2018. – Vol. 71. – P. 35–44.
245. Loginov, P.A. Peculiarities of the influence of nanomodification on the properties of the Cu–Fe–Co–Ni binder for a diamond tool / P.A. Loginov, V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, V.Y. Lopatin, A.A. Zaitsev, D.A. Sidorenko, S.I. Rupasov // Russ. J. Non-Ferrous Met. – 2015. – Vol. 56. – P. 567–574.
246. Sidorenko, D. Carbon nanotube reinforced metal binder for diamond cutting tools / D. Sidorenko, L. Mishnaevsky, E. Levashov, P. Loginov, M. Petrzhik // Mater. Des. – 2015. – Vol. 83. – P. 536–544.
247. G. Dai, L. Mishnaevsky, Fatigue of multiscale composites with secondary nanoplatelet reinforcement: 3D computational analysis / G. Dai, L. Mishnaevsky // Compos. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 91. – P. 71–81.
248. Chen, J. Enhancement of mechanical and wear resistance performance in hexagonal boron nitride-reinforced epoxy nanocomposites / J. Chen, B. Chen, J. Li, X. Tong, H. Zhao, L. Wang // Polym. Int. – 2017. – Vol. 66. – P. 659–664.
249. Filho, J.B. Electronic and Magnetic Structure of Ordered Fe-Ni Alloys / J.B. Filho, C.A. Kuhnen // Brazilian J. Phsics. – 1993. – Vol. 23. – P. 288–298.

250. Логинов, П.А. Исследование механизмов упрочнения в металломатричных композитах Fe-Co-Ni, полученных методами механического легирования и горячего прессования / П.А. Логинов, Д.А. Сидоренко, У.А. Жасай, А.А. Бошанов, Е.А. Левашов // The International Conference Dedicated to the 50th Anniversary of Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-50) Proceedings 20–21 November 2017. – Chernogolovka, 2017. – С. 137–138.

251. Elsener, H.R. The Role of Binder Content on Microstructure and Properties of a Cu-base Active Brazing Filler Metal for Diamond and cBN / H.R. Elsener, U.E. Klotz, F. A. Khalid, D. Piazza, M. Kiser // Adv. Eng. Mater. – 2005. – Vol. 7. – P. 375–380.

252. Romanski, A. Ball-milled Fe-Ni and Fe-Mn Matrix Powders For Sintered Diamond Tools / A. Romanski, J. Konstanty // Arch. Metall. Mater. – 2014. – Vol. 59. – P. 189–193.

253. Costa, M.M. Nickel-cobalt-based materials for diamond cutting tools / M.M. Costa, P. Flores, D. Pereira, M. Buciumeanu, A. Cabral, M. Fredel, F.S. Silva, B. Henriques, G. Miranda // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2018. – Vol. 95. – P. 1059–1067.

254. Feng, H. Microstructure and thermal properties of diamond/aluminum composites with TiC coating on diamond particles / H. Feng, J.K. Yu, W. Tan // Mater. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 124. – P. 851–855.

255. Loginov, P.A. Effect of Ti and TiH<inf>2</inf> doping on mechanical and adhesive properties of Fe-Co-Ni binder to diamond in cutting tools / P.A. Loginov, D.A. Sidorenko, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, A.Y. Churyumov, E.A. Levashov // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2019. – Vol. 79. – P. 69–78.

256. Nong, Z.S. First principles calculation of intermetallic compounds in FeTiCoNiVCrMnCuAl system high entropy alloy / Z.S. Nong, J.C. Zhu, H.L. Yu, Z.H. Lai // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2012. – Vol. 22. – P. 1437–1444.

257. Loginov, P.A. Chromium-doped Fe-Co-Ni binders for diamond cutting tools: The features of the structure, mechanical properties, and adhesion to diamond / P.A. Loginov, U.A. Zhassay, M.Y. Bychkova, M.I. Petrzhik, S.K. Mukanov, D.A. Sidorenko, A.S. Orekhov, S.I. Rupasov, E.A. Levashov // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 92. – #. 105289.

258. Fussik, R. Investigation of austenitic FeCrNi steels with regard to stacking-fault energy and thermal austenite stability / R. Fussik, M. Walter, W. Theisen, S. Weber // Materialia. – 2018. – Vol. 3. – P. 265–273.

259. Ohkubo, I. Effect of Alloying Elements on the Mechanical Properties of the Stable Austenitic Stainless Steel / I. Ohkubo, K. Miyakusu, Y. Uematsu, H. Kimura // ISIJ Int. – 1994. – Vol. 34. – P. 764–772.

260. Loginov, P.A. Performance of diamond drill bits with hybrid nanoreinforced Fe-Ni-Mo binder / P.A. Loginov, D.A. Sidorenko, M.Y. Bychkova, A.A. Zaitsev, E.A. Levashov // Int. J. Adv. Manuf.

Technol. – 2019. – Vol. 102. – P. 2041–2047.

261. Sidorenko, D.A. Conditions for the in-situ formation of carbide coatings on diamond grains during their sintering with CuWC binders / D.A. Sidorenko, E.A. Levashov, K.A. Kuptsov, P.A. Loginov, N. V. Shvyndina, E.A. Skryleva // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2017. – Vol. 69. – P. 273–282.

262. Loginov, P.A. Performance of diamond circular saws with innovative fe-based binders / P.A. Loginov, E.N. Avdeenko, O.S. Manakovaa, E.A. Levashov // Eurasian Min. – 2022. – Vol. 2022. –P. 61–64.

263. Sidorenko, D. Self-assembling WC interfacial layer on diamond grains via gas-phase transport mechanism during sintering of metal matrix composite / D. Sidorenko, E. Levashov, P. Loginov, N. Shvyndina, E. Skryleva, A. Yerokhin // Mater. Des. – 2016. – Vol. 106. – P. 6–13.

264. Xie, L. Effect of Graphite Addition on Impregnated Diamond Bit Properties / L. Xie, L. Chen, X. Huang // J. Superhard Mater. – 2019. – Vol. 41. – P. 237–246.

265. Lv, X. Effect of PMMA pore former on microstructure and mechanical properties of vitrified bond CBN grinding wheels / X. Lv, Z. Li, Y. Zhu, J. Zhao, G. Zhao // Ceram. Int. – 2013. – Vol. 39. – P. 1893–1899.

266. Mao, J.B. Effect of granulated sugar as pore former on the microstructure and mechanical properties of the vitrified bond cubic boron nitride grinding wheels / J.B. Mao, F.L. Zhang, G.C. Liao, Y.M. Zhou, H.P. Huang, C.Y. Wang, S.H. Wu // Mater. Des. – 2014. – Vol. 60. – P. 328–333.

267. Loginov, P.A. Structure and properties of powder alloys Fe–(45-15)%Ni–(10-5)%Cu, obtained via mechanical alloying / P.A. Loginov, E.N. Avdeenko, A.A. Zaitsev, E.A. Levashov // CIS Iron Steel Rev. – 2021. – Vol. 22. – P. 82–87.

268. Bychkova, M.Y. Mechanical properties and wear resistance of Fe–Ni–Cu-based metal matrix composites reinforced with hollow corundum microspheres / M.Y. Bychkova, O.S. Manakova, A.S. Akhmetov, A. Kaysinov, E.N. Avdeenko, P.A. Loginov, S. Vorotilo // Powder Metallurgy and Functional Coatings. – 2022. – Vol. 1. – P. 66-75. (In Russ.)

269. Puso, M.A. An embedded mesh method in a multiple material ALE / M.A. Puso, J. Sanders, R. Settgast, B. Liu // Comput. Methods Appl. Mech. Eng. – 2012. – Vol. 245–246. – P. 273–289.

270. Zhang, P. A controlled Poisson Voronoi tessellation for grain and cohesive boundary generation applied to crystal plasticity analysis / P. Zhang, M. Karimpour, D. Balint, J. Lin, D. Farrugia // Comput. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 64. – P. 84–89.

271. Cantor, B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 213–218.

272. Loginov, P.A. Manufacturing of Metal–Diamond Composites with High-Strength CoCrCuxFeNi High-Entropy Alloy Used as a Binder / P.A. Loginov, A.D. Fedotov, S.K. Mukanov, O.S. Manakova,

A.A. Zaitsev, A.S. Akhmetov, S.I. Rupasov, E.A. Levashov // Mater. – 2023. – Vol. 16. – #. 1285.

273. He, J.Y. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties / J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, X.D. Xu, M.W. Chen, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, K. An, Z.P. Lu // Acta Mater. – 2016. – Vol. 102. – P. 187–196.

274. Fleischer, R.L. Substitutional solution hardening / R.L. Fleischer // Acta Metall. – 1963. – Vol. 11. – P. 203–209.

275. Labusch, R. A Statistical Theory of Solid Solution Hardening / R. Labusch // Phys. Status Solidi. – 1970. – Vol. 41. – P. 659–669.

Приложение А. Технологическая инструкция ТИ 01-02066500-2024

Министерство науки и высшего образования Российской федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ООО «ТД Кермет»
_____ М.Л. Богданова
«__» сентября 2024 г.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ МИСиС
по науке и инновациям
_____ М.Р.Филонов
«__» октября 2024 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
на производство сегментов алмазных с многокомпонентной металлической связкой для изготовления алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых для резания и сверления бетона и железобетона

ТИ 01-02066500-2024

Настоящая технологическая инструкция распространяется на процесс производства алмазных сегментов с многокомпонентной металлической связкой, предназначенных для изготовления алмазного инструмента: алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых при обработке бетона и железобетона.

Инструкция предназначена для проведения работ по производству сегментов в ООО «ТД Кермет» и организации производства на других предприятиях.

Подп. и дата	Инв. № дубл.	Взам. инв. №	Подп. и дата	Инв. № подл.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата.	ТИ 01-02066500-2024		
Разраб.		Логинов			Технологическая инструкция на производство сегментов алмазных с многокомпонентной металлической связкой для изготовления алмазных отрезных сегментных кругов и алмазных сверл, используемых для резания и сверления бетона и железобетона	Лит.	Лист 2 / Листов 24
Пров.		Погожев					
№ контр.		Петржик				ООО «ТД Кермет» НИТУ МИСИС	
Утв.		Левашов					

Приложение Б. Технологическая инструкция ТИ 02-02066500-2024

Министерство науки и высшего образования Российской федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор	Проректор НИТУ МИСиС
ООО «ТД Кермет»	по науке и инновациям
_____ М.Л. Богданова	_____ М.Р.Филонов
«___» _____ 2024 г.	«___» _____ 2024 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на производство сегментов алмазных с высокоэнтропийной связкой для изготовления алмазных сверл, используемых в процессах сверления железобетона без подачи охлаждающей жидкости

ТИ 02-02066500-2024

Настоящая технологическая инструкция распространяется на процесс производства алмазных сегментов с высокоэнтропийной связкой, модифицированной порообразующими добавками, предназначенных для изготовления алмазного инструмента: алмазных сверл, используемых в процессах сухого сверления железобетона.

Инструкция предназначена для проведения работ по производству сегментов в ООО «ТД Кермет» и организации производства на других предприятиях.

Подп. и дата	Инв. № дубл.	Взам. инв. №	Подп. и дата	Инв. № подл.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата.	ТИ 02-02066500-2024		
Разраб.		Логинов			Технологическая инструкция на производство сегментов алмазных с высокоэнтропийной связкой для изготовления алмазных сверл, используемых в процессах сверления железобетона без подачи охлаждающей жидкости	Лит.	Лист 2 / Листов 21
Пров.		Погожев					
№ контр.		Петржик				ООО «ТД Кермет» НИТУ МИСИС	
Утв.		Левашов					

Приложение В. Акт производственных испытаний

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ТД Кермет»
_____ М.Л. Богданова
«__» _____ 2024 г.

АКТ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ
кольцевых алмазных сверл со связками на основе сплава Fe-Ni-Mo.

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 15.01.2024 по 02.02.2024 г. в ООО «ТД Кермет» (г. Москва) были проведены испытания кольцевых алмазных сверл со связками на основе сплава Fe-Ni-Mo, в том числе дисперсно-упрочненного углеродными нанотрубками (CNT), наночастицами гексагонального нитрида бора (hBN) и наночастицами карбида вольфрама (WC).

1. **Цель испытаний:** Сравнение скорости сверления и удельного износа сегментов сверл с исходной и дисперсно-упрочненными связками Fe-Ni-Mo при сверлении армированного бетона.

2. **Объект испытаний:**

Кольцевые алмазные сверла: диаметр внешний-52 мм, 5 сегментов, размер сегмента 24*3,0*10 мм, алмазы марки EX 990 40/50 mesh (про-во компании Exin, КНР), относительная концентрация алмазов в сегментах – 40%, связки в 5-и вариантах:

- Fe-Ni-Mo,
- Fe-Ni-Mo+(0,1%CNT+0,1%hBN),
- Fe-Ni-Mo+0,2%CNT,
- Fe-Ni-Mo+0,2%hBN,
- Fe-Ni-Mo+(0,1%CNT+0,1%hBN+0,69%WC).

3. **Испытательное оборудование и материалы:** алмазная сверлильная установка DR400A (Eurodima, Германия), мощность – 2,5кВт.

Обрабатываемый материал: блоки бетона М350 (прочность 35 МПа), армирование – пруток Ст3 диаметром 10мм, 6% по объему.

4. Режим испытаний:
- частота вращения сверла: 700 об/мин;
- расход воды – 2 л/мин;
- суммарная глубина сверления – 5 м.

5. Место проведения испытаний: испытательный стенд ООО «ТД Кермет», г. Москва, Остаповский проезд, д. 13, стр.3

6. Даты начала и окончания проведения испытаний: 15.01.2024 – 02.02.2024 гг.

7. Результаты испытаний:

Состав связки	Скорость сверления, см/мин	Удельный износ сегментов, мм/м
Fe-Ni-Mo	3,22	0,27
Fe-Ni-Mo+(0,1%CNT+0,1%hBN),	3,36	0,19
Fe-Ni-Mo+0,2%CNT	3,52	0,32

1

Fe-Ni-Mo+0,2%hBN	3,96	0,60
Fe-Ni-Mo+ +(0,1%CNT+0,1%hBN+0,69%WC)	3,28	0,16

8. Выводы по результатам испытаний:

8.1 Кольцевые алмазные сверла со связками на основе сплава Fe-Ni-Mo, в том числе дисперсно-упрочненные углеродными нанотрубками, наночастицами гексагонального нитрида бора и карбида вольфрама работали в режиме самозатачивания.

8.2. Комплексное дисперсное упрочнение связки Fe-Ni-Mo 0,1 % углеродных нанотрубок, 0,1 % наночастиц гексагонального нитрида бора и 0,69 % наночастиц карбида вольфрама позволило уменьшить удельный износ сегментов на 41 % (с 0,27 до 0,16 мм/м) при одинаковом уровне скорости сверления (3,22 – 3,28 см/мин).

8.3. По результатам испытаний инструмента дисперсно-упрочненные связки на основе сплава Fe-Ni-Mo и технологический процесс, согласно ТИ 01-02066500-2024, внедрены в производство кольцевых алмазных сверл, предназначенных для сверления железобетона.

Главный технолог производства _____ П.И. Севастьянов

Начальник производства _____ А.И. Гуреев

Приложение Г. Акт производственных испытаний АОСК

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ТД Кермет»
_____ М.Л. Богданова
«__» _____ 2024 г.

АКТ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ
алмазных отрезных сегментных кругов (АОСК) типа 1R1SS со связками на основе сплава Fe-Co-Ni

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 15.01.2024 по 02.02.2024 г. на стендах ООО «ТД Кермет» (г. Москва) были проведены испытания АОСК со связками на основе сплава Fe-Co-Ni, в том числе легированными адгезионно-активным компонентом титаном и дисперсно-упрочненными углеродными нанотрубками (CNT), наночастицами гексагонального нитрида бора (hBN) и наночастицами карбида вольфрама (WC).

1. **Цель испытаний:** Сравнение скорости резания и удельного износа сегментов с исходной и модифицированными связками Fe-Co-Ni при резании армированного бетона.

2. **Объект испытаний:**

АОСК диаметром 400 мм, 24 сегмента, размер сегмента 40*3,2*10 мм, алмазы марки EX 990 40/50 mesh (про-во компании Exin, КНР), относительная концентрация алмазов в сегментах – 20%, связки в 3-х вариантах :

- Fe-Co-Ni -базовая связка, применяемая в серийном производстве ООО « ТД Кермет» ,
- Fe-Co-Ni +3%Ti
- Fe-Co-Ni + (0,1%CNT+0,1%hBN+0,69%WC).

3. **Испытательное оборудование и материалы:** Мостовой станок для алмазной резки «Алмаз-3» (Россия).

Обрабатываемый материал: блоки бетона М350 (прочность 35 МПа), армирование – пруток Ст.3 диаметром 10мм, 6% по объему.

4. **Режим испытаний:**
   - - частота вращения АОСК – 1500 об/мин;
   - - расход воды – 10 л/мин;
   - - глубина подачи – 5 мм;
   - - суммарная площадь реза – 3000 см^2.

5. **Место проведения испытаний:** ООО «ТД Кермет», г. Москва, Остаповский проезд, д. 13, стр.3

6. **Даты начала и окончания проведения испытаний:** 15.01.2024 – 02.02.2024 гг.

7. **Результаты испытаний:**

Состав связки	Скорость резания, см^2/ч	Удельный износ, мм/м^2
Fe-Co-Ni	643	1,42
Fe-Co-Ni +3%Ti	818	1,79

1

Fe-Co-Ni + (0,1%CNT+0,1%hBN+0,69%WC).	1180	2,17

8. Выводы по результатам испытаний:

8.1 АОСК со связками на основе сплава Fe-Co-Ni, легированные адгезионно-активным компонентом титаном и дисперсно-упрочненные углеродными нанотрубками, наночастицами гексагонального нитрида бора и наночастицами карбида вольфрама работали в режиме самозатачивания.

8.2. Дисперсное упрочнение связки Fe-Co-Ni углеродными нанотрубками в количестве 0,1 % по массе, наночастицами гексагонального нитрида бора в количестве 0,1 % и наночастицами карбида вольфрама в количестве 0,69 % обеспечило увеличение скорости резания железобетона на 84 % (с 643 до 1180 $см^2$/ч) относительно базовой связки при некотором (около 50%) росте удельного износа сегментов.

8.3. По результатам испытаний дисперсно-упрочненные связки на основе сплава Fe-Co-Ni и ТИ 01-02066500-2024 внедрены в технологический процесс производства АОСК, предназначенных для резания железобетона.

Главный технолог производства _____ П.И. Севастьянов

Начальник производства _____ А.И. Гуреев

Приложение Д. Акт производственных испытаний кольцевых алмазных сверл с высокоэнтропийными связками

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ТД Кермет»
_____М.Л. Богданова
«13» сентября 2024 г.

АКТ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ
кольцевых алмазных сверл с высокоэнтропийными связками CoCrCuFeNi.

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 12.02.2024 по 01.03.2024 г. в ООО «ТД Кермет» (г. Москва) были проведены испытания кольцевых алмазных сверл с высокоэнтропийными связками CoCrCuFeNi, модифицированными полыми корундовыми микросферами (ПКМ), по сверлению армированного бетона без подачи охлаждающей жидкости в режиме воздушного охлаждения.

1. **Цель испытаний:** Установление возможности работы сверл в режиме самозатачивания, сравнение скорости сверления и удельного износа сверл с сегментами на основе высокоэнтропийных связок системы CoCrCuFeNi с добавкой полых корундовых микросфер при работе сверл с воздушным охлаждением (без подачи охлаждающей жидкости в зону резания).

2. **Объект испытаний:**

Кольцевые алмазные сверла: диаметр внешний – 52 мм, 4 сегмента, размер сегмента 24*3,0*10 мм, алмазы марки EX 990 40/50 mesh (про-во компании Exin, КНР), относительная концентрация алмазов в сегментах – 20%, связки в 2-х вариантах:

- CoCrCuFeNi
- CoCrCuFeNi+ПКМ

3. Испытательное оборудование: алмазная сверлильная установка DR400A (Eurodima, Германия), мощность – 2,5кВт.

4. Режим испытаний:
- частота вращения сверла – 900 об/мин;
- суммарная глубина сверления – 1 м;
- расход воздуха для удаления пыли и охлаждения сверла- не менее 6 куб.м /мин.

5. Место проведения испытаний: испытательный стенд ООО «ТД Кермет», г. Москва, Остаповский проезд, д. 13, стр.3

4. Даты начала и окончания проведения испытаний: 12.02.2024 – 01.03.2024 гг.

7. Результаты испытаний:

Состав связки	Скорость сверления, см/мин	Удельный износ сегментов, мм/м	Работа в режиме самозатачивания
CoCrCuFeNi	2,75	0,09	Нет
CoCrCuFeNi+ПКМ	8,20	0,78	Да

8. Выводы по результатам испытаний:

8.1 Кольцевые алмазные сверла со связками на основе высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNi, в том числе модифицированные полыми корундовыми микросферами могут

1

использоваться при работе на высокоскоростных сверлильных машинах без подачи охлаждающей жидкости, т.е. с охлаждением за счет воздуха.

8.2. Добавка полых корундовых микросфер в связки на основе высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNi обеспечивает работу инструмента в режиме самозатачивания.

8.3. По результатам испытаний инструмента со связкой на основе высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNi, модифицированного полыми корундовыми микросферами, технологический процесс, согласно ТИ 02-02066500-2024, рекомендован к практическому использованию в серийном производстве кольцевых алмазных сверл, предназначенных для сухого сверления железобетона.

Главный технолог производства П.И. Севастьянов

Начальник производства А.И. Гуреев

Приложение Е. Акт о практическом использовании результатов

Утверждаю:

Генеральный директор
ООО «ТД Кермет»
М.Л. Богданова



«24» сентября 2024 г.

АКТ

о практическом использовании результатов диссертационной работы
Логинова Павла Александровича на тему:
«Создание комплексно-модифицированных многокомпонентных металлических связок для алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками»

Результаты диссертационной работы Логинова П.А. прошли апробацию и внедрены для ряда применений в технологический процесс производства алмазного инструмента (алмазные отрезные сегментные круги и кольцевые сверла) в ООО «ТД Кермет».

Для некоторых применений была проведена полная или частичная замена импортных порошковых связок из предсплавов Next100, Keen20 (Umicore, Франция) на многокомпонентные дисперсно-упрочненные и наномодифицированные связки из порошков отечественного производства (Fe, Co, Ni, Mo, Cr, Cu).

В работе предложен способ модифицирования связки Next100 для ее применения в инструменте, предназначенном для резки чугуна и других материалов с низкой абразивной способностью. Данный способ предусматривает легирование связки пластичным компонентом (никелем), добавлении наночастиц карбида вольфрама и комбинации кубического нитрида бора с алмазами, что повысило ресурс работы алмазных канатных пил по сравнению с пилами, имеющимися на сегодняшнем рынке не менее, чем на 20%.

Связки на основе сплавов Fe-Ni-Mo и Fe-Co-Ni показали повышенный ресурс при применении в алмазных отрезных кругах и кольцевых сверлах, предназначенных для высокоармированного железобетона. По комплексу механических и трибологических свойств данные связки не уступают импортным связкам серии Keen. Комплексное наномодифицирование связок Fe-Ni-Mo и Fe-Co-Ni наночастицами hBN, WC и углеродными нанотрубками позволило увеличить срок службы инструмента на 25%-30% при сохранении необходимой для производства производительности.

Апробировано использование высокоэнтропийных связок состава CoCrCuFeNi с добавками графита и полых корундовых микросфер с оптимизированной дисперсностью. Данный подход позволил адаптировать свойства алмазных сегментов под специальные условия эксплуатации, а именно резание или сверление высокоармированного железобетона без охлаждающей жидкости, т.е. с воздушным охлаждением.

Технологический процесс производства дополнен высокоэнергетической механической обработкой (механическим легированием) порошковой шихты в планетарной центробежной мельнице. Это улучшило технологические свойства шихты (повысило ее гомогенность) и, как следствие, эксплуатационные характеристики изготавливаемых алмазных сегментов. Данное техническое решение обеспечило импортозамещение используемых в отрасли зарубежных марок связки, изготавливаемых методами газовой атомизации расплавов или химического соосаждения. Достоинством разработанной технологии является возможность существенного расширения номенклатуры порошков и составов сплавов.

Главный технолог производства П.И. Севастьянов

Начальник производства А.И. Гуреев

Приложение Ж. Акт внедрения АО «Таганрогский металлургический завод»

Утверждаю
Главный инженер



И.К. Шарафаненко

АКТ
о внедрении результатов диссертационной работы
Логинова Павла Александровича на тему:
«Создание комплексно-модифицированных многокомпонентных металлических связок для алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками»

Настоящий акт составлен о том, что результаты докторской диссертации Логинова П.А. внедрены в деятельность АО «Таганрогский металлургический завод» в части послойной резки труб.

Рабочая группа в составе сотрудников АО «Таганрогский металлургический завод» в лице начальника сталеплавильного цеха Мурзина Игоря Сергеевича, инженеров ОТК Савчука Артема Федоровича и Сиволап Александра Витальевича провела работы по испытанию алмазного инструмента (отрезных сегментных дисков) с высокоэнтропийной связкой CoCrCuFeNi и порообразующей добавкой в виде полых корундовых микросфер для резки высокопрочных труб из хромосодержащей стали типа 13Cr. Испытания проведены с помощью камнерезного станка Cedima CTS-56 при скорости вращения диска 2770 об/мин.

По результатам испытаний установлено, что применение разработанного алмазного инструмента позволяет на 25 % увеличить скорость резания труб по сравнению с применяющейся на предприятии резкой маятниковой пилой. С использованием результатов исследований, проведенных Логиновым П.А., АО «Таганрогский металлургический завод» удалось уменьшить расход инструмента, повысить производительность резки и качество поверхности обрабатываемого металла.

Начальник сталеплавильного цеха И.С. Мурзин
Инженер ОТК А.Ф. Савчук
Инженер ОТК А.В. Сиволап