НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В.М.БАКУЛЯ

На правах рукопису

ШМЕГЕРА РОМАН СЕРГІЙОВИЧ

Ull

УДК 620.22-419:621.762.53

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ АЛМАЗОВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ З БАГАТОКОМПОНЕНТНОЮ ЗВ'ЯЗКОЮ НА ОСНОВІ Ni-Sn ПРИ ІНТЕНСИВНОМУ ЕЛЕКТРОСПІКАННІ

05.02.01 - матеріалознавство

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник Кущ Володимир Іванович, доктор фізико-математичних наук

2MICT	

Вступ	5
1. Аналіз стану проблеми і постановка задач дослідження	11
1.1 КАМ для бурового і породоруйнівного інструменту	11
1.2 Промислові технології КАМ з металевою матрицею	13
1.3 Метод електроспікання як альтернативна технологія КАМ	14
1.4 Ідея і структура дослідження	17
2. Методики дослідження параметрів процесу інтенсивного	20
електроспікання і властивостей електроспечених КАМ	
2.1 Технологічний процес IEC і система моніторингу	20
2.2 Методики визначення структурних і фізико-механічних	22
характеристик КАМ	
2.3 Методики вимірювання твердості	25
2.4 Спосіб оцінки експлуатаційних характеристик	26
електроспечених бурових коронок	
3. Закономірності інтенсивного електроспікання сумішей	28
порошків за наявності обмеженої долі рідкої фази	
3.1. Обґрунтування вибору складу суміші порошків та активуючих	28
добавок для електроспікання зв`язки КАМ для бурового	
інструменту	
3.2. Фізико-хімічна взаємодія в системі Ni-Sn-Cu. Фазові діаграми,	30
реакції та кінетика процесу утворення інтерметалідних сполук (за	
літературними даними)	
3.3. Вибір раціональних параметрів процесу електроспікання	36
3.4. Дослідження кінетики параметрів інтенсивного електроспікання	48

стор.

та усадки багатокомпонентної зв`язки КАМ	
3. 5. Аналіз складу і мікроструктури зв`язки та КАМ	52
4. Вплив складу вихідної суміші порошків та параметрів	65
електроспікання на фізико-механічні властивості КАМ зі	
зв'язкою на основі Ni-Sn	
4.1. Об'ємна та контактна теплопровідність як показники якості алмазовмісних композитів	65
4.2. Дослідні дані по теплопровідності та електропровідності зв'язок і КАМ на їх основі	67
4.3. Теоретична модель КАМ з контактним опором алмаз-зв'язка та ідентифікація її параметрів	72
4.4. Деформаційна крива та межа плинності електроспечених КАМ системи Ni -Sn-Cu	74
4.5. Твердість електроспечених КАМ системи Ni -Sn-Cu на різних масштабних рівнях	77
4.6. Статистичні параметри мікро- і нанотвердості структурованих матеріалів	83
5. Розробка способу виготовлення бурового інструменту за технологією інтенсивного електроспікання	97
5.1. Математична модель процесу інтенсивного електроспікання бурової коронки	97
5.2. Чисельний аналіз електричного і температурного полів в технологічній комірці	103
5.3. Спосіб та технологічне оснащення для виготовлення бурового інструменту без повторного нагріву алмазів	109
5.4. Результати стендових випробувань бурових коронок, одержаних	114

за технологією інтенсивного електроспікання	
5.5. Рекомендації щодо раціонального вибору параметрів	119
порошкових сумішей та технологічних параметрів процесу для	
виробництва КАМ методом інтенсивного електроспікання	
Висновки	121
Список використаних джерел	125
Додаток А	139

ВСТУП

Актуальність теми. Для виробництва композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) інструментального призначення, як правило, використовують методи порошкової металургії - вакуумне спікання, інфільтрація та гаряче пресування. Притаманна цим технологіям тривала витримка при високій температурі може призводити до розтріскування та графітизації алмазів уже на етапі виготовлення КАМ, що негативно впливає на їхні фізико-механічні та експлуатаційні властивості. Підвищення якості КАМ вимагає суттєвого зниження температури та скорочення часу спікання, а також забезпечення надійного хімічного/адгезійного зв'язку алмаз-матриця.

Перспективною технологією виготовлення КАМ є розвинутий в ІНМ НАН України метод інтенсивного електроспікання (IEC), *рТ*-параметри якого дозволяють уникнути деградації властивостей алмазу, а обмеженість зони нагрівання і швидкоплинність процесу знижують енерговитрати на порядок у порівнянні з традиційними технологіями. Втім, на даний час практичне застосування IEC обмежене композитами з однокомпонентною (як правило, кобальтовою) зв'язкою, межа міцності та в'язкість руйнування якої є недостатніми для використання в буровому інструменті. Підвищення експлуатаційних характеристик електроспечених КАМ вимагає розробки нових матеріалів, оптимізованих під технологію ІЕС. Серед них, ймовірно, найбільш перспективними є зв'язки на основі Ni, легування якого іншими забезпечує міцності поєднання високої та пластичності. металами Використання Sn як основного легуючого компонента суттєво знижує температуру, скорочує час спікання та підвищує експлуатаційні якості зв'язки за рахунок формування інтерметалідних сполук. Доцільним є також введення в зв'язку інших легуючих елементів (Cu, Cr) та наповнювачів (BK8, (CrTi)₂B та інші) з метою покращення алмазоутримання і підвищення зносостійкості КАМ. Встановлення закономірностей формування структури і властивостей вказаних багатокомпонентних систем є актуальною задачею матеріалознавства, розв'язання якої відкриває шлях до оптимізації параметрів технологічного процесу, складу і структури КАМ і, як наслідок, одержання алмазовмісних матеріалів з покращеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками. Практичне результатів значення такого

дослідження полягає у створенні наукових основ нового покоління високопродуктивних енергоощадних технологій електроспікання алмазного бурового інструменту.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України в рамках відомчих НДР III-90-09 «Розробка науковотехнологічних основ формування структури алмазних гранул і технології їх нанесення на робочі поверхні породоруйнівних інструментів у якості відновлюючих зносостійких ріжучих та елементів; розробка різців обертального типу здатних ефективно руйнувати гірські породи міцністю 100-120 МПа; створення нових модифікацій алмазно-твердосплавних різців (ATP) з підвищеною висотою алмазного шару», № держреєстрації 0109U000583; III-114-12 «Дослідження та комп'ютерне моделювання закономірностей формування фізико-механічних i структури, експлуатаційних властивостей композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ) для бурових інструментів на основі багатокомпонентних систем при інтенсивному електроспіканні», № держреєстрації 0112U000737; III-6-15 «Дослідження та комп'ютерне моделювання закономірностей впливу властивостей міжфазних границь алмаз-зв'язка на фізико-механічні властивості алмазовмісних композитів за критеріями працездатності та ресурсозберігання у породоруйнуючих інструментах»; наукового проекту 7-ї Рамкової Програми ЄС «Materials containing inhomogeneities of diverse physical properties, shapes and orientations», грант PIRSES-GA-2013-610547 -TAMER.

Мета дослідження полягає у встановленні закономірностей формування структури, фізико-механічних і експлуатаційних властивостей КАМ з багатокомпонентною зв'язкою на основі Ni-Sn при інтенсивному електроспіканні.

Задачі дослідження. Досягнення сформульованої мети передбачає:

- дослідження впливу параметрів IEC на фізико-хімічну взаємодію та ущільнення багатокомпонентних порошкових сумішей за наявності обмеженої долі рідкої фази та визначення основних механізмів ущільнення; - дослідження впливу складу порошкової суміші, адгезійно-активних сполук та режимів IEC на формування мікроструктури та фізико-механічних властивостей зв`язки і КАМ на її основі;

- проведення лабораторних експериментів з метою вибору складу зв`язки і режимів IEC, які забезпечують належну для бурового інструменту якість КАМ;

 розробку високопродуктивного енергоощадного способу виготовлення бурових коронок за технологією інтенсивного електроспікання;

- визначення продуктивності та зносостійкості електроспечених бурових коронок, оснащених розробленим КАМ.

Об'єктом дослідження є процес спікання алмазовмісних композитів з багатокомпонентною зв'язкою прямим пропусканням струму при підвищених тисках за наявності обмеженої долі рідкої фази.

Предметом дослідження є закономірності формування структури, фізико-механічних і експлуатаційних властивостей КАМ зі зв'язкою на основі Ni-Sn при IEC.

Методи дослідження. Для одержання зразків методом ІЕС при тиску 300 МПа та температурі до 900°С використовувалась спеціально ДО розроблена технологічна комірка. Змінні в часі параметри процесу (напруга, сила струму, температура, усадка) фіксувались з використанням системи комп'ютерного моніторингу. Дослідження структури одержаних зразків виконано методами оптичної та електронної мікроскопії. Елементний та фазовой рентгенофазового склад визначали методами та мікрорентгеноспектрального аналізу. Макро-, мікро- та нанотвердість одержаних зразків визначали методом індентування. Теплопровідність вимірювали методом еталона, питомий електроопір вимірювали чотиризондовим методом. Продуктивність роботи та зносостійкість визначали з використанням лабораторного стенду на базі радіально-свердлильного верстата. Моделювання процесів усадки, тепло- та електропровідності проведено з використанням методів обчислювальної мікромеханіки, обробка дослідних даних - методами математичної статистики.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Встановлено, що електронагрів під тиском 150 МПа порошкової суміші Ni+12%Sn+алмаз до 900°C за 10 секунд з наступною витримкою протягом 30 секунд забезпечує одержання КАМ з практично безпористою зв'язкою, яка складається лише з нікелю та інтерметаліду Ni₃Sn, при збереженні вихідної якості алмазів.

2. Результати розрахунку тривалості хімічних реакцій при швидкому нагріві порошкової суміші Ni-Sn по розробленій на базі рівнянь балансу мас, закону Ареніуса та закону діючих мас макрокінетичній моделі процесу формування інтерметалідів в неізотермічних умовах якісно і кількісно (з похибкою 10-20%) узгоджуються з дослідними даними.

3. Встановлено, що межа плинності і твердість одержаних інтенсивним електроспіканням сплавів на основі Ni-Sn зростають зі збільшенням масового вмісту олова від 2% до 16% і є значно (в два рази для Ni+16%Sn) вищими у порівнянні з чистим нікелем внаслідок формування гетерогенної мікроструктури з включеннями інтерметалідних сполук у якості армуючої фази.

4. Вперше встановлено, що модифікація міжфазної границі алмаз - зв'язка Ni+6%Sn шляхом механічного нанесення (накатки) шару порошку хрому товщиною 3-5 мкм на поверхню алмазів підвищує її контактну теплопровідність на порядок, від $2,1\cdot10^6$ до $2,3\cdot10^7$ Bt/(м²·K), внаслідок чого об'ємна теплопровідність КАМ зростає на 15 - 25%.

5. З використанням розвинутої методики множинного індентування досліджено агрегатну та фазову твердість структурованої зв'язки на основі Ni-Sn, зокрема вперше визначено твердість інтерметаліду Ni₃Sn, яка становить 2,4 ГПа, 3,7-3,9 ГПа і 8,4-9,2 ГПа при навантаженні відповідно 2H, 200мH і 5мH.

Практичне значення отриманих результатів. Отримано комплекс нових даних щодо впливу кінетики технологічних параметрів IEC на фізикомеханічні та експлуатаційні властивості КАМ. Розвинуті методики вимірювання теплопровідності і множинного індентування та розроблені теоретичні моделі можуть бути застосовані до широкого кола багатофазних матеріалів, а одержана з їх використанням інформація є важливою при прогнозуванні працездатності, зношування та оброблюваності структурнонеоднорідних матеріалів. Визначено оптимальні технологічні параметри ІЕС. розроблено технологічні інструкції та практичні рекомендації щодо вибору багатокомпонентних порошкових сумішей для виробництва КАМ методом інтенсивного електроспікання. Розроблений високоефективний енергоощадний спосіб інтенсивного електроспікання бурових коронок є потенційною основою промислової технології виготовлення алмазного інструменту. Дослідно-промислова виробничих Державного перевірка y умовах підприємства АЛКОН-ДІАМАНТ НТАК "Алкон" (Київ) показала, що виготовлені за технологією ІЕС бурові коронки, оснащені розробленим КАМ, по механічній швидкості буріння на 25%, а за проходкою на 18% перевищують виготовлені методом просочування серійні зразки бурових коронок зі зв'язкою ВК8-мідь.

Особистий внесок автора. В дисертаційній роботі наведено результати досліджень, проведених автором самостійно або за його безпосередньої участі. Спільно з науковим керівником д.ф.-м.н. В.І. Кущем сформульовано мету та задачі дослідження, в ході якого проводилось обговорення методик проведення дослідів, отриманих результатів та висновків по роботі.

Автору належить ідея використання методу інтенсивного електроспікання для консолідації багатокомпонентних систем в присутності рідкої фази. Особистий внесок здобувача полягає у вдосконаленні установки для IEC, розробці багатокомпонентної зв'язки на основі Ni-Sn, оптимізованої під технологію інтенсивного електроспікання. Проведено систематичне дослідження кінетики параметрів процесу електроспікання зразків КАМ, ідентифіковано основні механізми спікання, вивчено закономірності формування мікроструктури та фізико-механічних властивостей КАМ. Досліджено вплив складу, структури та режиму спікання на теплофізичні і механічні властивості зв'язок і КАМ на їх основі. Розроблено та практично реалізовано спосіб інтенсивного електроспікання бурових коронок без попереднього спікання робочих елементів.

Дослідження мікроструктури методом електронної мікроскопії проведено спільно з д.ф.м.н. В.М. Ткачом, проф. Ф. Стаховичем і проф. К. Куб'яком. Рентгенофазовий аналіз спільно з к.т.н. Є. В. Солодким. Макрокінетичну модель процесу формування інтерметалідів розроблено

спільно з проф. А.Г. Князєвою. Роботи з комп'ютерного моделювання виконано спільно з д.ф.-м.н. В.І. Кущем. Прилад для вимірювання теплопровідності розроблено спільно з к.т.н. Я.О. Подобою. Наноіндентування проводилось спільно з д.т.н. С.М. Дубом. Дослідження експлуатаційних характеристик одержаних зразків КАМ та виготовлення дослідної партії бурових коронок проведено спільно з к.т.н. В.М. Сердюком, к.т.н. В.П. Переясловим. Випробування бурових коронок проведено спільно з к.т.н. А.П. Закорою.

Апробація результатів дисертації. Основні результати і положення дисертаційної роботи доповідались на ІІ міжнародній Самсонівській конференції "Материаловедение тугоплавких соединений" (Київ, 2010 р.); на XIV, XVI та XVIII міжнародних конференціях "Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения" (Морське, 2011 р., 2013 р.; Трускавець, 2015 р.); на міжнародній конференції "Micromech2014: Advances in micromechanics of materials" (Жешув, Польша, 2014 р.); на 1-й міжнародній літній школі по мікромеханіці (Жешув, Польша, 2015 р.); на IX міжнародній конференції молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізикоматералознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матералів» (Київ, 2016 р.), на міжнародній конференціїї "Реологічні моделі і процеси деформування структурно-неоднорідних матеріалів" (Світязь, 2016 р.); на міжнародній конференції "Progressive technologies and materials in mechanical engineering" (Жешув, Польша, 2016 р.).

Дисертаційна робота в повному обсязі доповідалась на семінарі кафедри фізики металів фізичного факультету Київського національного університету ім.Т.Шевченка (Київ, 2016 р.) та на семінарі відділу зносостійких і корозійно-стійких порошкових конструкційних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (Київ, 2016 р.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 11 наукових праць, з них 7 статей у фахових виданнях, з яких 3 входять до міжнародних наукометричних баз Web of Science та SCOPUS, та 4 публікації в збірниках матеріалів науково-технічних конференцій.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СТАНУ ПРОБЛЕМИ, ІДЕЯ І СТРУКТУРА ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1 КАМ для бурового і породоруйнівного інструменту

Початок промислового випуску в першій половині шістдесятих років в Радянському Союзі та ряді інших країн синтетичних алмазів дав поштовх створенню алмазних інструментів для буріння, обробки природного каменю і будівельних матеріалів [1]. Інститут надтвердих матеріалів НАН України одним з перших в світовій практиці почав випровадження синтетичних алмазів і композитів на їх основі в інструментальному виробництві [2]. Монографія [3] містить детальний історичний огляд розвитку наукових засад створення та практичного впровадження алмазовмісних композиційних матеріалів в різних галузях промисловості. На даний час для виготовлення КАМ для бурового та породоруйнівного інструменту використовуються методи інфільтрації (просочування) або гарячого пресування в захисній атмосфері та їх модифікації [4, 5]. Розробці конструкцій, технології виробництва і оптимізації режимів їх експлуатації алмазних інструментів для буріння, обробки природного каменю та будівельних конструкцій присвячені роботи В.М. Бакуля, М.В. Новікова, Ю.В. Найдича, В.А. Александрова, А.Ю. Шила, А.Л. Майстренка, М.О.Бондаренка та багатьох інших.

До основних чинників, які визначають експлуатаційні характеристики алмазного композиту, належать структурний стан і зумовлені ним фізикомеханічні властивості зв'язки (зазвичай металу або сплаву декількох металів). Алмазовмісні елементи бурового інструменту працюють В умовах екстремального термосилового навантаження, Здатність КАМ витримувати таке навантаження забезпчується використанням високоміцних термостійких алмазних порошків і відповідних зв'язок з добавками зносостійких матеріалів - як правило, на основі залізо-нікелевих або кобальтових сплавів. Наприклад, при виготовленні КАМ методом інфільтрації матриця складається з частинок тугоплавких металів, які формують каркас і пластичної зв'язки з металу або сплаву металів, які утворюють рідку фазу при спіканні. В якості наповнювача для підвищення зносостійкості, як правило використовують вольфрам, карбід вольфраму, кобальт і т. ін. Просочуючим компонентом є мідь, алюміній, цинк та їх сплави з іншими металами. На даний час розроблено значну кількість металевих зв'язок, серед яких добре відомі M1, МЗ, М6, М14, МЖ, МО3, М50 та інші [4, 6]. Їх склад, технології спікання, мікроструктура. взаємодія 3 алмазом, механічні та експлуатаційні властивості, а також області застосування та недоліки висвітлено в [1, 7]. Слід зазначити, що ці зв'язки орієнтовані на традиційні високотемпературні технології спікання.

Досвід експлуатації алмазного інструменту показує, що ресурс роботи алмазного зерна значно перевищує ресурс роботи алмазного інструменту в цілому [8]. Це пояснюється тим, що наряду з термічною деградацією алмазів [9] при виготовленні інструменту, важливим фактором є адгезійна активність сплаву зв'язки до алмазу (див., наприклад, [10]). Як правило, цей фактор з тих чи інших обставин ігнорується, і навіть коли в зв'язці присутні адгезійноактивні компоненти, при аналізі працездатності розглядаються тільки її механічні властивості. Спікання зв'язок без участі рідкої фази (а це, як правило, зв'язки на основі кобальту, який має певну хімічну спорідненість до алмазу) не дає задовільного результату з-за недосконалості контакту "металалмаз" в твердому стані [5]. Крім того, зв'язка повинна мати необхідні зносостійкість, міцність, теплопровідність, коефіцієнт термічного розширення. На даний момент основним критерієм оцінки якості звязки того чи іншої складу є твердість по Роквелу, хоча ряд досліджень свідчить, що зносостійкість матриці не обов'язково корелює з її твердістю.

На даний час є добре встановленим фактом те, що додавання в зв'язку адгезійно-активних до алмазу елементів покращує фізико-механічні та екплуатаційні властивості КАМ, внаслідок чого стійкість інструменту підвищується на 20-30% [11]. Втім, навіть у такому разі реалізація потенціалу високоміцних термостійких фракцій алмазу не перевищує 10%. Має місце значний резерв підвищення ефективності використання алмазних зерен за рахунок оптимізації процесів спікання і формування надійного контакту між матрицею і алмазним зерном.

1.2 Промислові технології КАМ з металевою матрицею

Для виготовлення КАМ з металевою матрицею використовуються такі технології порошкової металургії як гаряче пресування, вільне спікання, просочення в захисно-відновлюваних газових середовищах та їх варіації [1, 7]. Коротко охарактеризуємо вказані методи.

Вакуумне спікання спресованої заготовки КАМ є по суті вільним спіканням у вакуумній печі [4, 7]. Метод застосовується переважно до зв'язок з добавками адгезійно-активних по відношенню до алмазу елементів. Його відсутність зв'язки. перевагами € окислення компонентів мішність гетерофазних границь та відносно надійне закріплення зерна в матриці. Вакуумне спікання забезпечує виготовлення великогабаритних виробів, а також інструменту складного профілю. На даний час за цією технологією виготовляють бурові коронки, шліфувальні круги, сегменти, хонінгувальні бруски і т. д. Основними недоліками вакуумного спікання є значний (кілька годин) час спікання при температурі, близькій до температури плавлення матриці, що призводить до значної деградації алмазних зерен і негативно впливає на якість одержаного даним методом КАМ, а також високі енергетичні затрати. Крім того слід зазначити, що виготовлені вакуумним спіканням КАМ мають досить значну залишкову пористість.

Компресійне спікання проводять в спеціальних вакуумних печах, в камеру яких подаються під тиском гази [4]. Останні можуть слугувати активаторами хімічних реакцій або бути нейтральними для захисту матеріалу від окислення. Газ здійснює об'ємне стискання в процесі спікання, що активує ущільнення і дозволяє отримувати вироби з меншою пористістю. До основних недоліків, як і у випадку вакуумного спікання, слід віднести довготривалість і високу вартість процесу спікання.

Інфільтрація полягає в просочуванні рідкої фази металу або сплавів металів в каркасні структури суміші порошків алмазу і тугоплавких з'єднань [12]. Інфільтрація відбувається під дією капілярних або гравітаційних сил, в вакуумі або під тиском, її швидкість може бути підвищена шляхом збурення ультразвукових або магнітних коливань. Характерне значення температури процесу складає 0,8-1,0 від температури плавлення матеріалу зв'язки, а тривалість процесу складає від кількох до кількох десятків хвилин.

Гаряче пресування (в тих чи інших варіаціях) є на даний момент найбільш поширеним методом виробництва КАМ. Суть його полягає в спіканні заготовок КАМ в печах з захисною атмосферою з подальшою гарячою допресовкою [1, 7]. Нагрів здійснюється за рахунок пропускання струму через деталі пресформи або за рахунок індукційного нагріву струмом високої частоти. Даний метод дозволяє отримати матеріал з малою залишковою пористістю, хоча це вимагає використання високовартісних пресформ з жароміцних сплавів або високоміцних графітів. Тривалість процесу спікання при гарячому пресуванні складає десятки хвилин при тиску від 10 до 20 МПа. Характерна температура гарячого пресування складає 0,7 – 0,8 від температури плавлення зв'язки.

Таким чином, характерною рисою традиційних технологій КАМ є тривала дія високої температури, що призводить до розтріскування та графітизації алмазів [9] і, як наслідок, деградації властивостей композиту вже на етапі виготовлення. Підвищення якості КАМ можливе за рахунок значного зниження температури та скорочення часу спікання. Це потребує розробки нових зв'язок КАМ з пониженою температурою спікання та застосування сучасних "швидких" технологій порошкової металургії.

1.3 Метод електроспікання як альтернативна технологія КАМ

Останнім часом найбільш перспективними методами спікання вважаються такі, що базуються на нагріві шляхом прямого пропускання електричного струму через зразок за підвищеного тиску [13]. Значний ріст уваги до технології електроспікання обумовлений високою ефективністю процесу та унікальністю матеріалів, що можуть бути отримані цим методом [14 - 16]. Дана технологія дозволяє консолідувати порошковий матеріал до майже теоретичної густини за менший проміжок часу і за нижчої температури, ніж традиційні методи порошкової металургії. За способом модуляції струму та/або формою електричних імпульсів відомі методи електроспікання поділяються на імпульсне спікання (pulsed electric-current sintering), іскрове плазмове спікання (spark plasma sintering), спікання електричним розрядом (electro-discharge compaction) та резистивне спікання (resistive sintering). Грунтовний огляд публікацій по проблемі та порівняльний аналіз можливостей вказаних вище варіантів електроспікання наведено в [13].

Імпульсне спікання полягає в нагріві зразка імпульсами струмом високої щільності переважно правильної форми, які пропускаються через зразок з частотою $10^2 - 10^8$ Гц. За технологією імпульсного спікання консолідація порошкового матеріалу відбувається під тиском порядку 10-20 МПа у вакуумі або в середовищі інертного газу. Цей спосіб забезпечує високу швидкість нагріву, тому розмір зерен залишається практично незмінним.

У *іскровому плазмовому спіканні* для нагріву зразка використовується низькі значення напруги, натомість високою є густина імпульсного (до десятків КА на 1 см^2) струму [14]. Імпульси складної форми з великою кількістю перепадів пропускають через зразок із частотою $10^2 - 10^5$ Гц. Згідно [17], саме така форма імпульсів сприяє виникненню плазми в іскровому розряді, який виникає між частинками порошку. Іскрове плазмове спікання проводиться під тиском порядку до 50 МПа у вакуумі або в середовищі інертного газу. Метод іскрового плазмового спікання дозволяє спікати електропровідні, не електропровідні та композитні матеріали до будьякого ступеня щільності, з високою однорідністю і міцними зв'язками між частками.

Спікання електричним розрядом використовує струм у вигляді одного обо декількох високоенергетичних імпульсів [13, 16, 18]. Електричний заряд, накопичений в батареї конденсаторів, в ході розряду батареї проходить через зразок, який знаходиться в ізоляційній пресформі. При електророзрядному спіканні напруга, що прикладається до зразка, досягає значень 10⁵ –10⁷ B, а тиск - 100 МПа. Процес консолідації має електроерозійну природу: при пропусканні розряду внаслідок руйнування поверхневих окисних шарів виникає електроерозія на стику між частинками. В результаті заготовка в цілому нагрівається слабо, в той же час металеві частинки виявляються міцно Застосування припеченими одна одної. методу обмежене ЛО електропровідними матеріалами, його недоліками є значна залишкова пористість та неоднорідність властивостей отриманих матеріалів по поперечному перерізу зразків.

Резистивне спікання передбачає пропускання через порошкову заготовку струму промислової частоти або постійного струму [13, 15, 19, 20]. Метод характеризується високою (до декількох КА на 1 см²) густиною струму при тиску до 1 ГПа. Варіантом технології резистивного спікання є розроблений в ІНМ НАНУ метод інтенсивного електроспікання (IEC) під тиском [21]. Суть методу полягає в нагріванні джоулевим теплом попередньо спресованих брикетів порошку прямим пропусканням струму. Нагрів відбувається в стальному технологічному вузлі модифікованого апарату високого тиску типу циліндр-поршень, в неелектропровідному контейнері. Ущільнення в процесі спікання порошкової заготовки відбувається за рахунок термоактивованої пластичної деформації і дифузії, внаслідок чого поверхні зерен перетворюються в міжзеренні границі. Наявність структурних дефектів і окисного шару на поверхні частинок стимулює процес спікання внаслідок міжчастинковій концентрації теплової енергії В зоні. Пропускання електричного струму через зразок, що має поверхневу окисну плівку на частинках, дозволяє в значній мірі очистити поверхню частинок.

Суттєвими перевагами ІЕС є швидкоплинність процесу спікання, відносна простота реалізації та значна енергоощадність. Обмеженість зони тепловиділення і малий час нагріву знижують енерговитрати на порядок у порівнянні з традиційними технологіями. Зокрема, ІЕС є перспективною альтернативною технологією виготовлення КАМ [21 - 25], оскільки його *pT*параметри дозволяють уникнути деградації властивостей алмазу, що позитивно впливає на якість інструменту з КАМ [21]. Втім, досягнення при цьому високої якості КАМ потребує обґрунтованого вибору складу, формування належної структури і властивостей матриці та забезпечення її надійного контакту з алмазними кристалами, а також належних значень технологічних параметрів процесу електроспікання. Попри значний потенціал технології ІЕС, на даний час її застосовування для виготовлення КАМ обмежено композитами з однокомпонентною, переважно кобальтовою зв'язкою [21, 26, 27]. Для більш повної реалізації можливостей IEC є необхідними розробка нових, оптимізованих під технологію інтенсивного дослідження електроспікання багатокомпонентних зв'язок KAM, закономірностей консолідації i фізико-механічних визначення та експлуатаційних властивостей електроспечених КАМ.

1.4. Ідея і структура дослідження

Два основних фактори, що визначають працездатність і ефективність алмазовмісного композитного матеріалу в буровому інструменті - це (а) міра пошкодженості алмазних кристалів та (б) наявність їх хімічного чи адгезійного зв'язку з матричним матеріалом. При застосуванні традиційних технологій - вільного спікання чи гарячого пресування, для яких характерні значний час витримки при високій температурі - алмазні зерна зазнають значних пошкоджень (графітизація, розтріскування і т.д.) саме на етапі виготовлення КАМ. Наявні способи з'єднання робочих елементів з КАМ з корпусом, зокрема пайка, також передбачає значний нагрів (вище 1000°С), що додатково погіршує стан алмазів. Крім усього іншого, графітизація поверхні алмазу унеможливлює міцний механічний зв'язок алмазів з матрицею; його відсутність призводить до їх передчасного випадання і отже погіршення працездатності.

Принципово новий підхід полягає в розробці технології *одночасного* виготовлення КАМ та інструменту на його основі без використання термочасобаричних параметрів, які могли би погіршити стан алмазів у складі КАМ у порівнянні з початковим. По-суті, безальтернативним вибором тут є технологія інтенсивного електроспікання, термочасобаричні параметри якої (температура 800-850 °C, тиск 100-300 МПа, час 10-30 секунд) є максимально сприятливими з точки зору збереження цілісності алмазів. Необхідною передумовою розв'язання вказаної задачі є підвищення якості усіх компонентів КАМ - алмазів, зв'язки та міжфазної поверхні.

За попередніми оцінками, перспективною основою зв'язки є Ni, параметри атомної гратки якого (a = 3.526 Å) є близькими до алмазу (a = 3.567 Å); різниця складає лише 1.2%. Згідно [5, 28], нікелю (на відміну від Fe, Co, Mo та інших металів), притаманна епітаксійна взаємодія з алмазом. Її механізм полягає в контактному плавленні при $T \ge 700$ °C (за наявності тиску) з утворенням метастабільної евтектики нікель-алмаз та наступній орієнтованій кристалізації розплаву уздовж кристалографічних напрямків алмазної гратки [28]. Це забезпечує формуванння когерентної міжфазної границі з адгезійною міцністю до 300 МПа.

Зниження температури спікання досягається шляхом додавання Sn, який активно взаємодіє з усіма компонентами сплаву з утворенням тугоплавких хімічних сполук, які мають високу твердість. Активуючі добавки забезпечують наявність певної частки рідкої фази - що є принципово новим у практиці IEC - і, як наслідок, значну інтенсифікацію процесу консолідації. Це дозволяє одержати практично безпористі матеріали з високими межею міцності та в'язкістю руйнування. Вплив легуючих елементів на структуру і властивості зв'язок на основі Ni полягає в підвищенні теплопровідності і міцності (Cu), жароміцності і зносостійкості (Al, Ti, Cr). Введення до складу зв'язки тугоплавких сполук (карбіди і бориди перехідних металів (WC,TiC, CrC, (TiCr)B₂)) забезпечує регулювання фізико-механічних властивостей зокрема, зносостійкості - в широких межах, а отже, можливість створення КАМ, оптимізованого під певне застосування.

План виконання дисертаційної роботи передбачає:

модернізацію обладнання, зокрема збільшення потужності установки для
 IEC, дооснащення її вимірювальними пристроями та вдосконалення
 комп'ютерної системи реєстрації та аналізу даних;

- систематичне дослідженя кінетики параметрів IEC, фізико-хімічної взаємодії та усадки багатокомпонентних сумішей порошків за наявності обмеженої долі рідкої фази та ідентифікацію основних механізмів ущільнення;

дослідження впливу складу порошкової суміші, адгезійно-активних сполук
 та режиму ІЕС на формування мікроструктури та фізико-механічних
 властивостей зв`язки і КАМ на її основі;

- розробку моделі алмазовмісного композиту, проведення чисельних та лабораторних експериментів, вибір структурних параметрів і режимів IEC, які забезпечують належну якість КАМ;

 розробку способу виготовлення бурового інструменту за технологією інтенсивного електроспікання, визначення продуктивності та зносостійкості розробленого КАМ при роботі в складі бурових коронок.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ІНТЕНСИВНОГО ЕЛЕКТРОСПІКАННЯ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕКТРОСПЕЧЕНИХ КАМ

2.1. Технологічний процес ІЕС і система моніторингу

Метод інтенсивного електроспікання полягає в попередньому холодному пресуванні брикетів у закритій стальній пресформі та їх наступному нагріві під тиском до 500 МПа джоулевим теплом, яке виділяється при прямому пропусканні електричного струму промислової частоти у технологічному вузлі [29] конструкцію якого показано на рис. 2.1.



Рисунок 2.1 - Технологічний вузол для інтенсивного електроспікання: 1 - матриця, 2 - гумова прокладка, 3 - обойма, 4 - пуансони, 5 - контейнер, 6 - заготовка КАМ

Даний спосіб відрізняється від інших технологій порошкової металургії локалізацією нагріву в об'ємі заготовки і більш високим тиском, що інтенсифікує процес ущільнення. Це значно зменшує час і ступінь нагріву заготовки, що сприяє збереженню властивостей алмазу, а отже підвищенню якості виробів з КАМ.

Сталість тиску на торцях комірки забезпечується використанням пневматичного преса. Зміна в часі значень напруги, сили струму, температури та лінійної усадки фіксується комп'ютерною вимірювальною системою.

Температура вимірюється у трьох точках: в пуансонах та (за необхідності) по центру зразка за допомогою хромель-алюмелевих термопар, підключених до входів аналогово-цифрового перетворювача (АЦП). В обидва пуансони вмонтовано термопари на відстані 3 мм від контактної поверхні зразокпуансон. Похибка визначення температури за рахунок оцифровки складає близько 2⁰C. Значення перепаду потенціалу на зразку, що спікається, знімається безпосередньо з пуансонів. Значення усадки визначається по величині переміщення плити пресу за допомогою цифрового датчика лінійних переміщень.



Рисунок 2.2 - Система моніторингу процесу IEC

Структурно система моніторингу параметрів IEC [27] складається з апаратної та програмної частин. До першої належать блок попереднього перетворення сигналів, блок аналогово-цифрового перетворювача, блок конвертора інтерфейсу, датчик переміщення, регулятор напруги, комп'ютер. Програмне забезпечення розроблено з використанням технології об'єктноорієнтованого програмування і модульного принципу генерації коду. Система моніторингу забезпечує збір, обробку, візуалізацію та збереження інформації про кінетику технологічних параметрів, а також керування процесом інтенсивного електроспікання. Похибка вимірювання напруги не перевищує 3%, сили струму - 3,2% температури - 5%. Похибка у вимірюванні температури визначається розрядністю АЦП. Дискретність вимірів по часу для усіх параметрів складає 0,5 с. Датчик лінійних переміщень сертифіковано метрологічною службою України, він забезпечує вимірювання усадки з точністю до ±0,001мм.

2.2. Методики визначення структурних і фізико-механічних характеристик КАМ

2.2.1. Методика вимірювання пористості. Густина визначалась методом гідростатичного зважування зразків по ГОСТ 20018-74 на аналітичних терезах, які забезпечують точність до 5.10⁻⁵ г. По одержаному значенню густини визначали значення пористості матричного матеріалу по ГОСТ 18898-89 за формулою

$$f = 1 - \frac{d_{\nu}(P_1 - P_2)}{d_0 P_1},$$
(2.1)

де f – залишкова пористість матеріалу; d_0 – теоретична густина матеріалу; d_v – густина води; P_1 – вага тіла на повітрі; P_2 – вага тіла, зануреного у воду.

2.2.2. Методика вимірювання питомого електроопору. Значення питомого електроопору фіксували чотиризондовим методом, рис. 2.3. Між струмовими контактами пропускався постійний струм порядку 2 А. Відстань між струмовими контактами складала 3 мм, а між потенціальними 1,5 мм.



Рисунок 2.3 - Схема вимірювання електроопору чотиризондовим методом Сигнали з АЦП фіксуються програмним забезпеченням з частотою вибірки 5 раз в секунду, причому за кожен такт виконання програми розраховується значення питомого електроопору за формулою (2.2)

$$\rho = 2\pi \left[1 + \frac{1}{2 + 2\frac{l}{S}} - \frac{1}{5 + 2\frac{l}{S}} - \frac{1}{1 + 2\frac{l}{S}} + \frac{1}{4 + 2\frac{l}{S}} \right]^{-1} \frac{U}{J}, \qquad (2.2)$$

де *S* – відстань між потенціальними контактами, *l* – відстань між струмовими контактами. Протікання струму по зразку спричиняє нагрів і, як наслідок, зміну значення питомого електроопору, тому процес вимірювання обмежено 15 сек. Питомий електроопір зразка визначається як середнє арифметичне значень, одержаних за час вимірювання.

2.2.3. Методика вимірювання потужності та енергії. Для визначення потужності, що виділяється в робочій зоні технологічної комірки та енергії витраченої на спікання зразка, використовується система моніторингу. Перепад напруги U(t) між пуансонами вимірюється на відстані 3 мм від їх робочої поверхні. За цими даними, а також значенням сили струму I(t) обчислюється поточне значення потужності W(t)=I(t)U(t) і енергії

$$E(t) = \int_{0}^{t} I(\tau)U(\tau)d\tau \qquad (2.3)$$

яка виділяється за час t в робочій зоні технологічної комірки.

2.2.4. Методика дослідження складу та мікроструктури зв'язок і КАМ

Аналіз структури та складу зразків зв'язки та КАМ проводився методами растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу на установці ZEISS EVO 50 XVP центру колективного користування НАН України в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України. Прилад забезпечує рентгенівський мікроаналіз частинок/фаз розміром від 0,1 мкм при чутливості порядку 0.1% мас і збільшенні від 5 до 500 000х.

2.2.5. Методика вимірювання теплопровідності. Для вимірювання коефіцієнта теплопровідності зразків зв'язки і КАМ використано розроблену за участю автора методику [30] та комп'ютеризований пристрій, загальний вигляд та схема якого показані на рис. 2.4. Схема вимірювання являє собою різновид методу еталону з симетричним, соосним відносно зразка

розташуванням еталонів циліндричної форми діаметром 9 мм та висотою 8 мм, виготовлених з армко заліза з коефіцієнтом теплопровідності 60 Вт/м·К.



Рисунок 2.4 - Загальний вигляд пристрою та схема вимірювання: 1 - нагрівач; 2 - гарячий еталон; 3 - зразок; 4 - холодний еталон; 5 - холодильник.

Гарячий еталон знаходиться в контакті з джерелом тепла потужністю 60 Вт, а холодний - в контакті з масивним мідним циліндром, який грає роль охолоджувача. Для поліпшення теплового контакту на контактуючі поверхні нанесено термоінтерфейс, який являє собою евтектичний сплав рідкоземельних металів і при нормальних умовах знаходиться в рідкому стані. Коефіцієнт теплопровідності термоінтерфейса складає 80 Вт/м·К.

Розрахункова формула базується на припущенні, що сумарний тепловий потік через еталони дорівнює потоку через зразок, тобто теплові втрати через бокові поверхні відсутні. Вираз для коефіцієнту теплопровідності K_x зразка висотою h_x і площею поперечного перерізу S_x враховує розміри обох еталонів і покази термопар T_i (рис. 2.4) і має вигляд

$$K_{x} = \frac{K_{et}S_{et}h_{x}}{2S_{x}(T_{2} - T_{3})} \left(\frac{T_{1} - T_{2}}{h_{het}} - \frac{T_{3} - T_{4}}{h_{cet}}\right),$$
(2.4)

де h_{het} і h_{cet} — висота відповідно гарячого і холодного еталонів; S_{et} — площа їх поперечного перерізу; K_{et} — коефіцієнт теплопровідності матеріалу еталона. Коефіцієнт теплопровідності розраховується за даними 100 (або більше) вимірів в стаціонарному режимі роботи установки, коли швидкість зміни температури зразка не перевищує 0,05 °С/с.

Для реєстрації температури в основи еталонів вмонтовано хромельалюмелеві термопари діаметром 0.2 мм. На кожному еталоні розташовано дві термопари, середнє значення їх показів інтерпретується як температура еталона. Системою моніторингу в режимі реального часу фіксується покази чотирьох термопар, середнє значення між показами термопар T_2 та T_3 інтерпретується як температура зразка.

Пристрій для вимірювання теплопровідності має такі апаратні елементи: аналогово-цифровий перетворювач; конвертор інтерфейсу; персональний комп'ютер; нагрівач зі спіраллю з ніхромової проволоки; джерело постійного струму з діапазоном напруги від 0 до 30 В та струму від 0 до 5 А. За результатами тестування на еталонних зразках встановлено, що відносна похибка вимірювань не перевищує 5%, при цьому наявність ізолюючого покриття на бокових поверхнях зразка не впливає на точність вимірювання.

2.3. Методики вимірювання твердості.

2.3.1. Макротвердість. Згідно схеми вимірювання твердості по Роквеллу, шкала В (ГОСТ 13407-67) $HRB = 130 - \Delta h / 2$, де Δh - незворотній приріст глибини відбитка індентора (стальної кульки діаметром D = 1/16"), внаслідок прикладання головного навантаження $F_1 = 90$ кгс (попереднє навантаження $F_0 = 10$ кгс), виміряне в мікрометрах. Вимірювання проводили на серійному обладнанні КТ-2 (ГОСТ 13407-62).

2.3.2. Мікротвердість. Мікротвердість вимірювали згідно ГОСТ 9450-76 [31] на приладі ПМТ-3. Принцип дії приладу полягає в вдавленні алмазної піраміди в дослідний матеріал під визначеним навантаженням і вимірювання величини діагоналі отриманого відбитку. Твердість для індентора Віккерса визначається по формулі $H=1854P/d^2$, де P - навантаження, d - діаметр відбитку. Вимірювання проводили при навантаженнях 20 та 200 Г. 2.3.3. Нанотвердість Наноїндентування проводилось на приладі Nano Indenter G200. Нанотвердість визначається по глибині відбитку занурення індентора Берковича (трьохгранна піраміда з кутом при вершині 65°) як $H = \dot{\alpha}P/h^2$, де H - твердість по Меєру, P- навантаження на індентор, h - глибина занурення, $\dot{\alpha}$ - коефіцієнт форми індентора. Вимірювання проводили при навантаженні 5 мН.

2.3.4 Методика множинного індентування. Для визначення статистичних параметрів мікро- і нанотвердості структурованих матеріалів розроблену використано за участю автора методику множинного індентування [32], яка є перспективним способом дослідження поверхневих властивостей структурно-неоднорідних тіл. Вона застосовна до широкого кола багатофазних (у тому числі надтвердих) матеріалів, кераміки і металів і дозволяє оцінити середні значення властивостей окремих фаз і композиту в цілому, а також ступінь неоднорідності твердості зразка на різних масштабних рівнях. Суть методики полягає у проведенні серії випробувань на твердість з випадковим чи регулярним розташуванням відбитків по поверхні зразка з наступним статистичним аналізом одержаних даних. Детальний опис та результати застосування методики подано у розділі 4.

2.4 Спосіб оцінки експлуатаційних характеристик електроспечених бурових коронок

Випробування бурових коронок проводились шляхом буріння скважини на установці, яка являє собою модернізований радіально-свердлильний верстат моделі 2H58 з потужністю двигуна основного приводу 13 кВт, додатково оснащений гідравлічною системою подачі і системою промивки скважини. Гідравлічна система установки, оснащена одинарним лопатним насосом типу Г-12- 21А і регулятором тиску РД-4, забезпечує регулювання тиску в системі, що дозволяє змінювати величину осьового навантаження в межах 5-25 кН. Установка оснащена багатошвидкісним редуктором, який дозволяє змінювати частоту обертання від 35 до 1250 хв⁻¹. Система промивки виконана по відкритій схемі з використанням технічної води. Промивка з магістрального водопроводу подається на забій через спеціальну сальникову муфту на буровому снаряді, яка забезпечує безперебійне постачання рідини на забій скважини на всіх режимах роботи установки.

Визначення зносостійкості бурової коронки проводилося при бурінні скважин в граніті X категорії буримості при таких режимах: частота обертання - 500 об/хв; осьове навантаження -10 кН; довжина рейсу 15 - 25 см. В якості промивки використовувалась технічна вода з інтенсивністю розходу 10 л/хв.

Інтенсивність зношування *I* визначається як відношення лінійного зношування *h_i* до величини проходки на інструмент *L*:

$$I = \frac{h_i}{L}$$
, MKM/M.

Швидкість лінійного зношування в мкм/год визначається по формулі

$$V_i = V_{M} * \frac{I}{60}$$

де: V_i – механічна швидкість буріння, м/год; I – інтенсивність зношування, мкм/м. У якості показників працездатності коронок використовувались такі параметри як інтенсивність зношування (I, мкм/м) і швидкість проходки (V_i , м/год).

Лінійне зношування коронки визначалось шляхом вимірювання висоти в заздалегідь вибраних точках на поверхні сектору коронки на кожному сегменті до і після досліду. Висота вимірювалась на довгомірі ИЗВ-1 з точністю вимірювання 1 мкм. Для підвищення точності вимірювання величини зносу, після кожного рейсу буріння, висота вимірювалась в трьох точках алмазовмісного сегменту. Час досліду фіксувався секундоміром. Швидкість проходки визначалась, як відношення довжини проходки до часу.

РОЗДІЛ З

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ІНТЕНСИВНОГО ЕЛЕКТРОСПІКАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СУМІШЕЙ ПОРОШКІВ ЗА НАЯВНОСТІ ОБМЕЖЕНОЇ ДОЛІ РІДКОЇ ФАЗИ

3.1. Обґрунтування вибору складу суміші порошків, активуючих та легуючих добавок для електроспікання зв`язки КАМ для бурового інструменту

До основних чинників, які визначають експлуатаційні характеристики алмазного композиту, належать структурний стан і зумовлені ним фізикомеханічні властивості зв'язки (зазвичай металу або сплаву декількох металів). На даний час розроблено значну кількість металевих зв'язок, серед яких добре відомі М1, М3, М6, М14, МЖ, МО3 та інші [4, 6]. Їх склад, технології спікання, мікроструктура, взаємодія з алмазом, механічні та експлуатаційні властивості, а також області застосування та недоліки висвітлено в [1, 7]. Слід зазначити, що ці зв'язки орієнтовані на традиційні високотемпературні технології спікання, до того ж низька міцність зв'язок на основі міді не дозволяє використати потенціал високоміцних марок алмазних порошків. Кобальт має переваги в цьому плані, але також має і низку недоліків, серед яких високі вартість та швидкість окислення; останнє робить проблемним спікання без відновної атмосфери. Перспективним з технологічної точки зору є нікель, проте висока температура його плавлення (1453°C) ускладнює отримання безпористого КАМ методом електроспікання, оскільки в цьому випадку воно відбувається в твердій фазі. Зниження температури спікання можливе шляхом додавання більш легкоплавких компонентів, які активно взаємодіють з нікелем з утворенням рідкої фази. Відомо, що спікання в присутності рідкої фази дозволяє значно зменшити залишкову пористість і поліпшити технологічні властивості композиту [34] шляхом мінімізації термічного впливу на алмази та забезпечення повної консолідації зв'язки і її надійного зв'язку з алмазними зернами [35].

З огляду на вказане, перспективним матеріалом зв'язки КАМ є сплави на основі нікелю, олова та міді, які в даний час знайшли широке застосування в електроніці, зокрема для формування високотемпературних з'єднань [36] та безсвинцевої пайки [37]. Їх фазові діаграми та закономірності формування структури в ізотермічних умовах добре вивчено [38 - 42]. В [43, 44] запропоновано використання структурованого сплаву системи Ni-Sn-Cu у якості зв'язки КАМ. Нам невідомі інші дослідження щодо застосування таких матеріалів у складі КАМ, хоча наведені в розділі 1 попередні міркування свідчать на користь такого вибору. Так, притаманна нікелю епітаксійна взаємодія з алмазом полягає в контактному плавленні при $T \ge 700^{\circ}$ С з утворенням метастабільної евтектики нікель-алмаз та наступній орієнтованій кристалізації розплаву уздовж кристалографічних напрямків алмазної гратки [28], що забезпечує формуванння когерентної міжфазної границі з адгезійною міцністю до 300 МПа. При виборі легуючих елементів нікелевої зв'язки було взято до уваги наступне. Основним активуючим елементом є олово (5-15% по масі) яке забезпечує рідкофазне електроспікання і внаслідок хімічної реакції з іншими компонентами дає інтерметалідні з'єднання, які збільшують зносостійкість зв'язки. Доцільним є використання міді як легуючої добавки для збільшення міцності і пластичності КАМ та хрому як ефективного карбідоутворюючого елементу при електроспіканні зв'язки КАМ для бурового інструменту. З метою підвищення зносостійкості зв'язки доцільно (див., наприклад, [45]) використовувати в якості наповнювача (до 15-20%) тугоплавкі з'єднання на основі карбідів та боридів перехідних металів (WC, TiC, TiB_2 та інші).

Консолідація наведених систем методом інтенсивного електроспікання є складною задачею з огляду на швидкоплинність та суттєву нестаціонарність процесу IEC. На відміну від ізотермічного випадку [37], літературні дані щодо поведінки системи Ni-Sn-Cu при швидкому нагріві практично відсутні.

3.2 Фізико-хімічна взаємодія в системі Ni-Sn-Cu. Фазові діаграми, реакції, кінетика процесу утворення інтерметалідних сполук (за літературними даними)

Фазові діаграми та закономірності формування структури бінарних і потрійних сплавів на основі нікелю, олова та міді в ізотермічних умовах добре вивчено [38 - 42]. Нижче наведено короткий огляд цих робіт, з акцентом на результати, використані при виконанні даної роботи.

Діаграму стану двокомпонентної системи Ni-Sn [40 - 42] наведено на рис. 3.1.



Рисунок 3.1 - Діаграма стану двокомпонентної системи Ni-Sn [42]

Згідно [46], крім рідини і двох вихідних фаз (Ni i Sn), дана система має п'ять проміжних інтерметалідних фаз: Ni₃Sn (високо- і низькотемпературна форми), Ni₃Sn₂ (високо- і низькотемпературна форми) та Ni₃Sn₄. Високотемпературні форми Ni₃Sn i Ni₃Sn₂ утворюються конгруентно шляхом перитектичної реакції з рідкої фази і Ni₃Sn₄. Багата оловом евтектична композиція утворюється при температурі 231,15°C. Відомі інваріантні реакції в системі Ni-Sn наведено в табл. 3.1.

Реакція	Склад фаз			Темпера
	(at% Sn)			тура (С)
$L \iff (Ni) + Ni_3Sn HT$	18.7	10.7	24.1	1139
$Ni_3Sn HT + (Ni) \ll Ni_3Sn LT$	25.0	10.3	24.8	948
L <=> Ni ₃ Sn HT	25.8	25.8		1189
$L \iff Ni_3Sn HT + Ni_3Sn_2 HT$	28.0	26.3	36.7	1172
$Ni_3Sn HT \ll Ni_3Sn LT + Ni_3Sn_2 HT$	25.7	25.5	37.8	911
$Ni_3Sn_2 HT \iff Ni_3Sn_2 LT'' + Ni_3Sn LT$	38.25	38.3	25.5	295
$Ni_3Sn_2 HT + Ni_3Sn_2 LT <=> Ni_3Sn_2 LT''$	38.4	39.3	39.0	300
$L \iff Ni_3Sn_2 HT$	40.0	40.0		1280
Ni_3Sn_2 HT $\ll Ni_3Sn_2$ LT	40.5	40.5		508
$Ni_3Sn_2 HT + Ni_3Sn_2 LT \iff Ni_3Sn_2 LT'$	41.1	41.3	41.2	480
$Ni_3Sn_2 HT \iff Ni_3Sn_2 LT' + Ni_3Sn_4$	44.0	42.7	53.0	409
Ni_3Sn_2 HT + L <=> Ni_3Sn_4	44.0	81.0	55.5	798
$L \iff (Sn) + Ni_3Sn_4$	99.67	100	57.0	231.15

Таблиця 3.1 - Інваріантні реакції в системі Ni-Sn [42]

В роботах [40, 47] термодинамічне моделювання бінарної фазової діаграми Ni-Sn в поєднанні з виміряною теплотою кристалізації використано для оцінки вільної енергії аморфної фази. Даний підхід використано для моделювання системи Ni-Sn і розрахунку вільних енергій Ni₃Sn, Ni₃Sn₂, рідкого (аморфного) і ГЦК твердих розчинів у багатій нікелем області [42].

В [39] проведено детальний аналіз процесу послідовного формування інтерметалідів на границі контакту нікелю з розплавом олова. Оскільки температура плавлення олова значно нижча ніж у нікелю, то припускається що атоми олова дифундують найшвидше. Зерногранична дифузія є основним механізмом масопереносу. Взаємодія включає такі процеси в цій системі:

$$Sn_{through Ni_{3}Sn_{4}}(J_{1}) + Ni_{3}Sn_{2} \xrightarrow{k_{1}} Ni_{3}Sn_{4}$$

$$Ni_{3}Sn_{4} \xrightarrow{k_{2}} Sn_{through Ni_{3}Sn_{2}}(J_{2}) + Ni_{3}Sn_{2}$$

$$Sn_{through Ni_{3}Sn_{2}}(J_{2}) + Ni_{3}Sn \xrightarrow{k_{3}} Ni_{3}Sn_{2}$$

$$Ni_{3}Sn_{2} \xrightarrow{k_{4}} Sn_{through Ni_{3}Sn}(J_{3}) + Ni_{3}Sn$$

$$Sn_{through Ni_{5}Sn}(J_{3}) + Ni \xrightarrow{k_{5}} Ni_{3}Sn$$

$$Sn_{through Ni_{5}Sn}(J_{3}) + Ni \xrightarrow{k_{5}} Ni_{3}Sn$$

Позначення, що входять в ці рівняння, проілюстровано на рис. 3.2. Тут J_1 , J_2 і J_3 - дифузійні потоки олова через інтерметалідні шари, w_1 , w_2 і w_3 - товщина цих шарів, k_1 - k_5 - константи швидкості міжфазних реакцій [39].



Рисунок 3.2 - Дифузійні процеси при формуванні інтерметалідних фаз

Вказані реакції передбачають ріст кожної з трьох інтерметалідних фаз згідно таких диференційних рівнянь [39]

$$\frac{dw_1}{dt} = \frac{1}{\frac{w_1}{D_1} + \frac{1}{k_1}} - \frac{1}{\frac{w_2}{D_2} + \frac{1}{k_2}},$$

$$\frac{dw_2}{dt} = \frac{1}{\frac{w_2}{D_2} + \frac{1}{k_2}} + \frac{1}{\frac{w_2}{D_2} + \frac{1}{k_3}} - \frac{1}{\frac{w_1}{D_1} + \frac{1}{k_1}} - \frac{1}{\frac{w_3}{D_3} + \frac{1}{k_4}},$$

$$\frac{dw_3}{dt} = \frac{1}{\frac{w_3}{D_3} + \frac{1}{k_4}} + \frac{1}{\frac{w_3}{D_3} + \frac{1}{k_5}} - \frac{1}{\frac{w_2}{D_2} + \frac{1}{k_3}}.$$
(3.2)

В цих рівняннях швидкість росту шару кожного інтерметаліду є функцією лише процесів в сусідніх шарах. Наприклад, товщина першого шару і коефіцієнт дифузії в першому шарі не входять у явному вигляді в рівняння росту третього шару. Ріст першого шару лише опосередковано впливає на

ріст третього через швидкість росту проміжного, другого шару. Очевидною умовою зміни характеру росту тієї чи іншої фази є перехід через нуль відповідної похідної по часу. Можливі варіанти росту інтерметалідних шарів системи Ni-Sn досліджено в [39].

Для практичного використання наведених рівнянь необхідно мати реальні значення констант (зокрема коефіцієнтів дифузії), що входять до них. Ці параметри, як і значення енергії активації дифузійних процесів досліджені мало, є лише окремі публікації на дану тему [38, 48, 49]. Так, одержані в [49] розрахункові дані щодо рушійної сили, ентальпії плавлення і енергії активації інтерметалідних сполук системи Ni-Sn подано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 - Рушійна сила ΔG_d , ентальпія плавлення ΔH_m і енергія активації $E_a = (\Delta H_m)^3 / (\Delta G_d)^2$ інтерметалідних сполук системи Ni-Sn при T = 523K [49]

Сполука	$\Delta G_d (\mathrm{J/RT})$	ΔH_m (J/RT)	E_a (J/RT)
Ni ₃ Sn	2.2	2.9	5
Ni ₃ Sn ₂	2.5	3.5	7
Ni ₃ Sn ₄	1.9	2.7	5

В [48] наведено дослідні дані щодо кінетики, морфології і механізмів реактивного ізотермічного затвердіння бінарної системи Ni-Sn. Було використано три типи зразків: порошок, зразки для дослідів по зануренню і модельні багатошарові зразки. Зразки були термооброблені протягом різного часу при температурах в діапазоні 235-600°С. Під час затвердіння, Ni₃Sn₄ був єдиною фазою, виявленою шляхом оптичної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції. Наявність фази Ni₃Sn трансмісійної електронної мікроскопії. Після доведено 3 допомогою затвердіння, допомогою скануючої електронної мікроскопії за 1 рентгенівської дифракції виявлено також дві інші рівноважні проміжні фази. Ni₃Sn₄ росте в основному у вигляді шару на границі твердої та рідкої фаз, причому границя Ni₃Sn₄-розплав ϵ неоднорідною. По мірі росту шару Ni₃Sn₄

спостерігається також і ріст зерен, часова залежність середнього розміру зерна підпорядковується параболічному закону. У короткочасних дослідах також спостерігалась параболічна кінетика росту шару Ni₃Sn₄, з енергією активації 27,6±1,7 кДж/моль. Це значення відповідає енергії активації для дифузії Ni в рідкому Sn. У довготривалих дослідах спостерігалося уповільнення кінетики зростання. Часткове руйнування проміжного шару та поздовжній ріст зерен визначено як фактори, що впливають на кінетику процесу.

Так, рис. 3.3 ілюструє результат взаємодії тонкого (10 мкм) прошарку олова у нікелі при його термообробці температурою 500°С протягом 10 хв. На рисунку добре видно, що, як і передбачає викладена вище теорія, відбувається пошарове формування інтерметалідних фаз. При цьому на





вказаний час завершено формування центрального шару Ni₃Sn₄, подальша його еволюція полягає в почерговому його перетворенні в Ni₃Sn₂ і потім в Ni₃Sn за наявності відповідних термобаричних умов. На підставі цих дослідів в [48] визначено константу росту Ni₃Sn₄ $K = w^2/t$ (w - товщина шару, t - час) як функцію температури, рис. 3.4. Як видно з рисунка, з підвищенням температури вона стрімко зростає: так, для T = 500°C (=773°K), 1000/T = 1.3



Рисунок 3.4 - Константа росту Ni₃Sn₄ як функція температури [48]

ця константа дорівнює 10^{-9} см²/с. Екстраполяція цих даних до T = 850°C, або 1000/T = 0.89 передбачає збільшення цієї константи на порядок і відповідне скорочення часу. Втім, діаграма фазового стану (рис. 3.1) вказує, що ця температура перевищує температуру плавлення Ni₃Sn₄ (798°C), тому при даній температурі слід сподіватись значно інтенсивнішого утворення інтерметалідних фаз Ni₃Sn₂ і Ni₃Sn. Дослідженню умов їх формування присвячені роботи [50, 51], згідно яким енергія активації дорівнює 2.35±0.15·10⁵ Дж/моль для Ni₃Sn₂ і 2.44±0.06·10⁵ Дж/моль для Ni₃Sn.

Ймовірно, найбільш вичерпний аналіз сучасного стану досліджень взаємодії в бінарних системах Ni-Sn, Ni-Cu та інших наведено в огляді [52]. Ґрунтовне дослідження потрійної системи Cu-Ni-Sn проведено в [37]. Втім, наведені дані стосуються в основному ізотермічних, довготривалих процесів. Їх застосування до аналізу консолідації системи Cu-Ni-Sn методом інтенсивного електроспікання є складною задачею з огляду на швидкоплинність та суттєву неізотермічність процесу IEC, наявність додаткових чинників - тиску та електричного струму, а також складну вихідну морфологію, що являє собою суміш порошків різного розміру, форми і т.д. Літературні дані щодо поведінки систем Ni-Sn і Ni-Sn-Cu в таких умовах, на відміну від ізотермічного випадку [37, 42], відсутні. Робота [48] є ймовірно єдиною, де досліджувалась поведінка *суміші порошків* нікелю і олова. Встановлено, що нагрів суміші до 300°С з наступною витримкою призводить до утворення всіх трьох інтерметалідів, втім жодних кількісних даних не наведено.

Таким чином, проведений літературний пошук свідчить про відсутність на даний час даних щодо поведінки порошкової системи Ni-Sn-Cu при нагріві під тиском. Одержані в рамках даної роботи теоретичні та дослідні дані по спіканню порошків даної системи є новими: деякі з результатів дослідження викладено в наступному параграфі.

3.3. Вибір раціональних параметрів процесу електроспікання

В підрозділі 3.2 уже зазначалось про відсутність в літературі дослідних даних щодо закономірностей спікання порошкових сумішей системи Ni-Sn-Cu. Практично відсутні також теоретичні результати, які могли би бути використані для прогнозування поведінки таких систем. До того ж, використання інтенсивного електроспікання для їх консолідації ще більше ускладнює цю задачу і вносить додаткові обмеження на технологічні параметри процесу. Наприклад, зависокий тиск при спіканні спричиняє перехід нікелевого порошкового каркасу в пластичний стан при температурі нижче 232°С. Це, в свою чергу, зменшує пористість нижче критичної, що призводить до витискання олова на поверхню зразка відразу після плавлення. Інший важливий параметр - це швидкість нагріву порошкової заготовки, яка має бути узгоджена з кінетикою хімічних реакцій, оскільки по мірі утворення інтерметалідів фізико-механічні властивості заготовки - а отже, і процес її консолідації - суттєво змінюються.

З огляду на вказані та інші аналогічні їм "лімітуючі" обставини, вибір раціональних параметрів електроспікання порошкових сумішей в присутності обмеженої долі рідкої фази є складною задачею. На даний час не уявляється можливим створити замкнену математичну модель цього процесу, яка би дала вичерпну відповідь щодо оптимального вибору параметрів. Втім, моделювання навіть окремих елементів процесу [53] дозволяє суттєво
скоротити коло пошуків в рамках емпіричного підходу. Нижче наведено деякі результати такого моделювання.

Холодному пресуванню пластичних (зокрема, металевих) порошків присвячена велика кількість публікацій, однак коло робіт по ущільненню під тиском бінарних сумішей порошків є вельми обмеженим [54 - 60]. Втім, з огляду на те, що об'ємна доля (до 0.2) і межа плинності олова (~10МПа) значно нижчі за таку для нікелю, а температура плавлення олова складає всього 232°C, то в першому наближенні можна обмежитись оцінками для однофазної системи. Для її опису скористаємося потенціалом плинності пористого тіла (3.3), відомому в літературі як GTN-модель [61]:

$$\Phi(p,q) = \left(\frac{q}{\sigma_m}\right)^2 + 2q_1 f \cosh\left(\frac{3}{2}q_2\frac{p}{\sigma_m}\right) - 1 - (q_1 f)^2 = 0, \qquad (3.3)$$

де σ_m - межа плинності матеріалу основи, f - пористість, а q_1 і q_2 – коефіцієнти, що залежать від мікроструктури пористого тіла. Як показано в [62], параметри q_1 і q_2 є структурно-чутливими і їх належний вибір забезпечує моделювання поведінки пористих матеріалів з урахуванням технології їхнього виготовлення. Так, дослідні дані по холодному пресуванню порошків задовільно описуються теорією пластичної течії з потенціалом (3.3), де одержані комп'ютерним моделюванням [62] значення $q_1 = 1.85, q_2 = 0.95$.

Для прогнозування усадки порошку нікелю в закритій прес-формі в рамках GTN-моделі нам потрібні також дослідні дані по пластичному деформуванню суцільного нікелю. Згідно [63], початкова межа плинності складає близько 100 МПа, а деформаційне зміцнення збільшує це значення в 5 разів, рис. 3.5 [64]. Для розрахунків закон деформаційного зміцнення апроксимували залежністю (3.4) (наприклад, [65])

$$\sigma = E\varepsilon, \ \varepsilon < \sigma_{\rm T}/E; \qquad \sigma = R\varepsilon^n, \ \varepsilon \ge \sigma_{\rm T}/E; \tag{3.4}$$

де $\sigma_{\rm T}$ – початкова межа плинності; n – показник ступеня; $R = \sigma_{\rm T} (\sigma_{\rm T}/E)^n$. Значення цих параметрів, визначені з умови найкращого середньоквадратичного наближення, $\sigma_{\rm T} = 0.15$ ГПа і n = 0.53.



Рисунок 3.5 - Крива деформаційного зміцнення нікелю [64]

Припускається, що зміна механізму ущільнення від перегрупування часток до їхньої пластичної деформації відбувається при пористості, близькій до 0.5. Розглядаючи пресування в закритій прес-формі як одноосну деформацію [27], маємо

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = k\sigma_{33} \ (0 \le k \le 1), \quad \sigma_{ij} = \dot{\varepsilon}_{ij} = 0 \ (i \ne j).$$
(3.5)

При фіксованому *k* рівняння (3.3) може бути використане для визначення *P* як функції пористості.

Для одноосної деформації ($\dot{\varepsilon}_{11} = \dot{\varepsilon}_{22} = 0$) асоційований закон плинності має вигляд

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{3(1-k)P}{{\sigma_T}^2}.$$
(3.6)

де осьовий тиск $\sigma_{33} = P$, а гідростатичний тиск $p = \frac{(1+2k)}{3}P$. Пластичний потенціал (3.3) спрощується до

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = 2q_1 f \frac{3q_2}{2\sigma_T} \sinh\left(\frac{3}{2}q_2 \frac{p}{\sigma_T}\right); \qquad (3.7)$$

порівняння двох останніх рівнянь дає

$$q_1 q_2 f \sinh\left(q_2 \frac{1+2k}{2} \frac{P}{\sigma_T}\right) = (1-k) \frac{P}{\sigma_T}.$$
(3.8)

Це умова разом з (3.3) визначає $\tilde{P} = P/\sigma_T$ і *k* як функції відносної щільності: $\tilde{P} = \tilde{P}(d); \ k = k(d).$

З іншого боку, для одноосної деформації маємо

$$\boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\boldsymbol{v}} \boldsymbol{P}, \tag{3.9}$$

що разом з дисипативною гіпотезою [66] і умовою збереження маси дає

$$\dot{\varepsilon}_m^{pl} = \dot{\varepsilon}_v \widetilde{P}(d) / d = -\widetilde{P}(d) \dot{d} / d^2.$$
(3.10)

Звідси, для заданої початкової $(d = d_0)$ і досягнутої $(d = d^*)$ відносної щільності, накопичена пластична деформація матеріалу основи визначається як

$$\overline{\varepsilon_m^{pl}} = \int_0^{t^*} \dot{\varepsilon}_m^{pl} dt = -\int_{d_0}^{d^*} \frac{\widetilde{P}(x)}{x^2} dx.$$
(3.11)

Останній крок полягає у розв'язанні системи рівнянь (3.3) і (3.8), перше з яких приймає вид

$$\left[(1-k)\tilde{P} \right]^2 + 2q_1 f \cosh\left(q_2 \frac{1+2k}{2}\tilde{P}\right) = 1 + (q_1 f)^2.$$
(3.12)

Наведені співвідношення достатні для моделювання процесу усадки порошкової заготовки у вигляді ітераційної процедури [27, 67], на кожному кроці якої має місце малий приріст відносної щільності: $d_{n+1} = d_n + \Delta d$.

На рис. 3.6 наведено розрахункові результати залежності відносної густини пресовки від осьового тиску для початкової пористості 0.5, 0.4 і 0.3. Як видно з рисунка, суттєвою є різниця лише на початковій стадії ущільнення: при цьому характерною є наявність на графіках горизонтального участка, закінчення якого відповідає моменту переходу матеріалу в пластичний стан. Втім, при навантаженні 300 - 400 МПа вплив початкової пористості уже не є суттєвим.

Важливим моментом при спіканні з обмеженою долею рідкої фази є достатня (~ 20-25%) відкрита пористість на початковій стадії процесу, тому



Рисунок 3.6 - Залежність відносної густини пресовки від осьового тиску для початкової пористості 0.5, 0.4 і 0.3.

тиск холодного пресування не повинен бути занадто великим. Виходячи з наведених на рис. 3.6 даних, найбільш прийнятним є діапазон значень тиску $P_{\pi} = 300\text{-}350 \text{ MII}a.$



Figure 3 - High-temperature tensile properties of annealed Nickel 200.

Рисунок 3.7 - Температурні залежності межі плинності та міцності Ni [64]

При виборі тиску спікання слід мати на увазі, що для протікання хімічних реакцій потрібен певний час, коли пористість при нагріві залишається незмінною, що означає відсутність пластичних деформацій. З наведених на рис. 3.7 температурних залежностей видно, що практично до моменту плавлення олова межа плинності нікелю залишається постійною. Простий розмірний аналіз показує що при $P_{\rm n} = 300$ МПа і тиску спікання $P_{\rm c} = 150$ МПа пластична течія можлива, коли під впливом температури межа плинності знизиться удвічі, що згідно даних рис. 3.7 відповідає температурі 500-550°С.

Ще один важливим параметром процесу є час нагріву до вказаної температури. З огляду на необхідність збереження якості алмазів, він має бути можливо меншим, з іншого боку - достатнім для формування гетерогенної мікроструктури внаслідок протікання розглянутих у попередньому підрозділі фізико-хімічних процесів. Як уже зазначалось, будьякі дані щодо кінетики цих процесів для порошкових сумішей відсутні, тому уявляється доцільною спроба побудови, як першого кроку в даному напрямку, макрокінетичної моделі процесу формування інтерметалідів в системі Ni-Sn.

Загальна постановка задачі про макрокінетику системи, в якій можливі фазові переходи (наприклад, плавлення) і хімічні реакції [68]¹ включає рівняння балансу маси і імпульсу

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{V} = 0 \; ; \; \rho \rho_s \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \nabla \mathbf{V} \right) = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \; ; \tag{3.13}$$

де V - вектор швидкості центру мас; σ - тензор напружень; ρ_s - густина нестискних частинок порошку, а ρ - відносна густина, зв'язана з пористістю η співвідношенням $\rho = 1 - \eta$. Рівняння балансу енергії в формі рівняння теплопровідності має вигляд

¹ Загальна постановка задачі, а також наведені в табл. 3.3 і 3.4 дані є результатом співпраці з проф. Князєвою А.Г. (Томський політехнічний університет), якій автор висловлює щиру подяку.

$$c\rho\rho_{s}\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{V}\nabla T\right) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{T} + W_{ch} + W_{H} + \mathbf{\sigma} \cdot \cdot \nabla \mathbf{V}$$
(3.14)

де

$$W_H = R_e I^2(t),$$
 (3.15)

 R_e - електричний опір, що є функцією температури і складу; *I* - густина електричного струму. Функція $W_{ch} = W_{ch}(T, C_k)$ в загальному випадку залежить від тих же чинників, що і електроопір, а також від теплових ефектів реакцій; **J**_T - потік тепла. Всі змінні і константи, що входять в наведені рівняння і співвідношення, є макроскопічними параметрами системи.

В подальшому нам також потрібні рівняння кінетики, з допомогою яких ми знайдемо W_{ch} і реологічні співвідношення. Можливі хімічні реакції в системі Ni-Sn наведено у попередньому підрозділі, можливість кожної з них і формально-кінетичні параметри можна оцінити з позицій термодинаміки. Для простоти, обмежимося найбільш очевидними і дослідно підтвердженими реакціями:

$$3Ni + 4Sn \to Ni_3Sn_4 \tag{3.16a}$$

$$Ni_3Sn_4 + 3Ni \rightarrow 2Ni_3Sn_2 \tag{3.166}$$

$$Ni_3Sn_2 + 3Ni \to 2Ni_3Sn \tag{3.16B}$$

Припускається, що швидкість кожної реакції залежить від температури по закону Ареніуса, а від концентрацій – у відповідності з законом діючих мас, за винятком того, що для врахування дифузійної природи усіх стадій чи для врахування "гальмування" швидкості реакції наростаючим шаром продукту потрібно врахувати відповідний закон гальмування, тобто «механізм» реакції на мікрорівні.

Введемо позначення для масових концентрацій реагентів и продуктів:

$$y_1 = [Ni]; y_2 = [Sn]; y_3 = [Ni_3Sn_4]; y_4 = [Ni_3Sn_2]; y_5 = [Ni_3Sn]$$
 (3.17)

Тоді система реакцій (3.16) перепишеться у вигляді:

 $3y_1 + 4y_2 \rightarrow y_3; \quad y_3 + 3y_1 \rightarrow 2y_4; \quad y_4 + 3y_1 \rightarrow 2y_5$ (3.18)

За визначенням,

$$y_k = \frac{\rho_k}{\rho}; \qquad \sum_{k=1}^n \rho_k = \rho; \qquad \sum_{k=1}^n y_k = 1,$$
 (3.19)

де *n* - кількість речовин, задіяних в реакціях (в нашому випадку, 5). Крім того, для кожної реакції має виконуватись закон збереження маси (стехіометричні співвідношення):

$$\sum_{k=1}^{n} v_{ki} m_k = 0, \qquad (3.20)$$

де v_{ki} - стехіометричний коефіцієнт компонента k в реакції i, i = 1,..,r (в нашому варіанті r = 3); m_k - молярна маса компонента k, кг/моль. Для нашої системи:

$$m_3 = 3m_1 + 4m_2$$
; $m_4 = 3m_1 + 2m_2$; $m_5 = 3m_1 + m_2$.

Формально-кінетичні рівняння записуємо на основі стандартних рівнянь балансу. Дифузія – найповільніший процес, що протікає на рівні окремих часток і впливає на формально-кінетичні закони. Рівняння балансу мають вигляд

$$\rho \frac{dy_k}{dt} = \omega_k \,, \tag{3.21}$$

де ω_k - сума джерел і стоків компонента k в реакціях,

$$\omega_k = \sum_{i=1}^r m_k \mathbf{v}_{ki} \Phi_i , \qquad (3.22)$$

 Φ_i - швидкості реакцій, моль/(м³с). Просумувавши всі рівняння балансу зі врахуванням закону збереження маси в реакціях, одержимо

$$\rho \sum_{k=1}^{n} \frac{dy_k}{dt} = \rho \frac{d}{dt} \sum_{k=1}^{n} y_k = \sum_{k=1}^{n} \omega_k = \sum_{k=1}^{n} \sum_{i=1}^{r} m_k v_{ki} \Phi_i = 0.$$
(3.23)

Швидкості реакцій залежать від концентрацій відповідно до закону діючих мас:

$$\Phi_1 = z_1 y_1^3 y_2^4; \ \Phi_2 = z_2 y_3 y_1^3; \ \Phi_3 = z_3 y_4 y_1^3, \tag{3.24}$$

де (див., наприклад, [68]):

$$z_i = z_{i0} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \exp(-p_i y) y^{-s_i}, \ i = 1, 2, 3,$$
(3.25)

де $y = y_2 + y_3 + y_4$ - нерухомий компонент, який утруднює дифузію реагентів один до одного і відведення продуктів із зони реакції; z_{i0} – константи швидкості реакцій; R – універсальна газова стала; E_{ai} - енергії активації реакцій. Залежність швидкості реакцій від гідростатичного тиску може бути врахована як

$$z_i = z_{i0} \exp\left(-\frac{E_{ai} - kV_i p}{RT}\right) \exp\left(-p_i y\right) y^{-s_i}$$
(3.26)

де V_i - активаційні об'єми, а k - деяка константа (коефіцієнт чутливості). Параметри гальмування p_i, s_i визначають з досліду або знаходять з моделей мікрорівня, в яких враховується дифузія через шар продукту, реакції на межі розділу між окремими частинками різних розмірів і т.п. [68]. В макроскопічній постановці дифузія в окремих зернах явно не розглядається. Всі мікроскопічні процеси відбиваються на величинах констант, величини z_i вимірюються в моль/(м³с).

Отже, маємо такі рівняння:

$$\rho \frac{dy_1}{dt} = -3m_1 [\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3]; \ \rho \frac{dy_2}{dt} = -4m_2 \Phi_1;$$

$$\rho \frac{dy_3}{dt} = m_3 [\Phi_1 - \Phi_2]; \ \rho \frac{dy_4}{dt} = m_4 [2\Phi_2 - \Phi_3]; \ \rho \frac{dy_5}{dt} = 2m_5 \Phi_3.$$
(3.27)

Теплові ефекти реакцій:

$$W_{ch} = \rho \sum_{i=1}^{5} \frac{h_i}{m_i} \frac{dy_i}{dt} = W_1 + W_2 + W_3; \qquad W_i = Q_i \Phi_i, \qquad (3.28)$$

де $Q_i = -\sum_{k=1}^n v_{ki} h_k$, або у явному вигляді для нашого випадку:

$$Q_1 = 3h_1 + 4h_2 - h_3; \quad Q_2 = 3h_1 + 2h_3 - 2h_4; \quad Q_2 = h_4 + 3h_1 - 2h_5,$$
 (3.29)

*h*_i - ентальпії утворення сполук (для чистих елементів – 0), Дж/моль.

Реологічна поведінка порошків може бути описана в рамках різних моделей. Так, в *гіпопружній моделі* прирости компонент тензора напружень лінійно зв'язані з приростами компонент тензора деформацій, температури і концентрацій:

$$d\sigma_{ij}^{e} = 2\mu \cdot d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} \left[\lambda d\varepsilon_{kk} - 3K \left(\alpha_{T} dT + \sum_{k=1}^{n} \alpha_{k} dy \right) \right], \qquad (3.30)$$

де λ, μ - коефіцієнти Ламе; *К* - ізотермічний модуль всебічного стиску; α_{T} - коефіцієнт теплового розширення; α_{k} - коефіцієнти концентраційного розширення. При цьому всі властивості є функціями температури, складу і пористості.

Модель в'язкого середовища, яка зазвичай використовується для опису поведінки порошкових систем в процесах пресування [66] базується на аналогії між пружними і в'язкими напруженнями. Для пружного і в'язкого тіла маємо співвідношення

$$\sigma_{ij}^{e} = 2\mu \cdot \varepsilon_{ij} + \delta_{ij}\lambda\varepsilon_{kk}, \quad \sigma_{ij}^{V} = 2\mu_{V} \cdot \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \delta_{ij}\left(\zeta - \frac{2}{3}\mu_{V}\right)\frac{d\varepsilon_{kk}}{dt}, \quad (3.31)$$

де ζ – модуль об'ємної в'язкості, μ_v – коефіцієнт динамічної в'язкості. Очевидно, що

$$\sigma_{kk}^{e} = 3K\varepsilon_{kk}, \ \sigma_{kk}^{V} = 3\zeta \frac{d\varepsilon_{kk}}{dt}.$$
(3.32)

Оскільки для термопружного тіла

$$\sigma_{ij}^{e} = 2\mu \cdot \varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda \varepsilon_{kk} - K\omega], \qquad (3.33)$$
$$\omega = 3 \bigg[\alpha_T (T - T_0) + \sum_{k=1}^n \alpha_k (y_k - y_{k0}) \bigg],$$

то, використовуючи аналогію з (3.32), для в'язкого тіла одержуємо

$$\sigma_{ij}^{V} = 2\mu_{V} \cdot \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \delta_{ij} \left[\left(\zeta - \frac{2}{3} \mu_{V} \right) \frac{d\varepsilon_{kk}}{dt} - K \frac{d\omega}{dt} \right].$$
(3.34)

В'язкопружна модель враховує усі названі ефекти. Тензор напружень має дві складові, пружну і в'язку: $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e + \sigma_{ij}^V$. Оскільки склад середовища в ході хімічної реакції змінюється, то для «пружних» напружень використаємо узагальнені співвідношення Дюгамеля-Неймана (3.33). Для в'язких напружень маємо (3.34), що в сумі дає

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + 2\mu_{\nu} \cdot \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \delta_{ij} \left[\lambda\varepsilon_{kk} + \left(\zeta - \frac{2}{3}\mu_{\nu}\right)\frac{d\varepsilon_{kk}}{dt} - K\omega - \zeta\frac{d\omega}{dt}\right].$$
 (3.35)

Наведена постановка задачі є загальною, її повний аналіз виходить за рамки даної роботи. Для наближеної оцінки швидкості хімічних перетворень в [69] розглянуто спрощену задачу, яка полягає в наступному. Маємо достатньо добре спресовану ($\rho \approx 1$) суміш порошків Ni i Sn, масова доля останнього складає від от 5 до 15%. При гідростатичному тиску 100 МПа суміш нагрівається по деякому відомому закону *T*(*t*). В початковий момент часу склад системи:

$$y_{1} = [Ni] = y_{10}; \ y_{2} = [Sn] = y_{20}; \ y_{3} = [Ni_{3}Sn_{4}] = 0;$$

$$y_{4} = [Ni_{3}Sn_{2}] = 0; \ y_{5} = [Ni_{3}Sn] = 0.$$
 (3.36)

Для знаходження зміни з часом масового вмісту компонентів необхідно інтегрувати систему звичайних диференційних рівнянь (3.27) при початкових умовах (3.36).

Матеріальні параметри, які є вхідними даними цієї задачі і наведено нижче, взято з [50, 51, 71, 72]. Молярна маса Ni дорівнює $m_1 = 58.69 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; Sn - $m_2 = 118.71 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Також покладено $p_i = 10$ і $s_i = 0$.

Таблиця 3.3 - Теплофізичні властивості інтерметалідів

Фаза	Т _{пл} , К	р, г/ с м3	С _р , <u>Дж</u> мольК	M , $\frac{\Gamma}{MOЛЬ}$	S ⁰ ₂₉₈ , <u>Дж</u> мольК	$-\Delta H_{298}, \frac{\kappa Дж}{MOЛЬ}$
Ni ₃ Sn ₄	1057	8.42	160.3	650.9	257.7	177.3
Ni ₃ Sn ₂	1538	9.02	108.7	413.5	173.6	156.9
Ni ₃ Sn	1250	9.49	99.6	294.8	131.4	93.7

Таблиця 3.4 - Формально-кінетичні параметри реакцій

Реакція	$\mathcal{Q}_i = - \sum_{k=1}^n {f v}_{ki} h_k \; ,$ Дж/моль	S _{реакции} , Дж∕(моль*К)	<i>Е_а</i> , Дж/моль	$z_{i0}, \frac{1}{c}$
$3Ni + 4Sn \rightarrow Ni_3Sn_4$	-177300	-38.10	49060	$7.217 \cdot 10^{11}$
$Ni_3Sn_4 + 3Ni \rightarrow 2Ni_3Sn_2$	-136500	-0.119	242670	$5.87 \cdot 10^{9}$
$Ni_3Sn_2 + 3Ni \rightarrow 2Ni_3Sn$	-30500	-0.419	243300	$5.686 \cdot 10^9$

Систему звичайних диференційних рівнянь (3.27) з початковими умовами (3.36) розв'язували [69, 70] методом Рунге-Кутта при змінній в часі температурі



Рисунок 3.8 - Хімічні перетворення в системі Ni-Sn при нагріві від 20°С до (а) 800°С і (б) 900°С з наступною витримкою: *t*_{max} = 10 с. [69]

Як видно з наведених на рис. 3.8 розрахункових даних, варто очікувати завершення хімічних перетворень в системі Ni-Sn уже через 30 секунд після нагріву до 900°С, тоді як при 800°С для цього потрібно не менше 5 хвилин.

З наведених вище теоретичних міркувань вибрано орієнтовні значення технологічних параметрів, а саме: тиск холодного пресування 300-350 МПа, тиск спікання 150 МПа, температура 850°С, час до 1 хвилини, які забезпечують одержання практично безпористої багатокомпонентної зв`язки КАМ [70].

3.4. Дослідження кінетики параметрів інтенсивного електроспікання та усадки зв`язки КАМ

Нижче викладено дослідні дані щодо впливу тиску та сили струму на усадку зв'язки КАМ за наявності обмеженої долі рідкої фази. Для виготовлення зразків використовувалися порошки нікелю ПНЕ-1, міді ПМС-1, олова ПО-1. Вихідні металеві порошки змішувалися в барабанному млині у присутності куль з твердого сплаву ВК6 в режимі сухого розмелювання на протязі 8 годин. Було виготовлено 5 зразків різного складу: 1 - Ni-100%; 2 - Ni-90%, Cu-10%; 3 - Ni-88,5%, Cu-10%, Sn-1,5%; 4 - Ni-87%, Cu-10%, Sn-3%; 5 - Ni-85%, Cu-10%, Sn-5%. Брикети порошку вагою 4 г формувалися методом одновісного двостороннього холодного пресування в закритій сталевій прес-формі під тиском 300 МПа. Початкова висота і пористість брикетів становили 8 мм і 40%, відповідно.

Інтенсивне електроспікання зразків здійснювалося в технологічній комірці [21] (рис. 2.1) шляхом прямого пропускання струму промислової частоти щільністю до 25 А / мм² через зразок при одночасному прикладанні до нього осьового тиску 150 МПа. Характерний час спікання зразків складав 30 с, при цьому температура спікання не перевищувала 850°С. Як відомо [9], вказане значення є межею, вище якого відбувається деградація міцності властивостей алмазів.

В проведеній серії дослідів усадка становила 2.0 мм, напруга холостого ходу U0 = 3.0 В. Типові залежності сили струму і усадки від часу при твердофазному спіканні представлені на рис. 3.10 (зразки 1, 2). На рис. 3.11



Рисунок 3.10 - Залежність сили струму (а) і усадки (б) від часу при твердофазному електроспіканні [43, 70]



Рисунок 3.11 - Залежність сили струму (а) і усадки (б) від часу при електроспіканні при наявності обмеженої долі рідкої фази [43, 70].

наведено аналогічні криві для процесу електроспікання в присутності рідкої фази, наявність якої забезпечувалося додаванням у вихідну суміш Sn в кількості від 1,5 до 5% (зразки 3-5). При спіканні зразків з добавками Sn спостерігалося видавлювання рідкої фази через бічну поверхню.

Порівняльний аналіз залежності сили струму від часу і кінетики усадки при твердофазному електроспіканні (зразки 1 - 2, рис. 3.10) і спіканні в присутності рідкої фази (зразки 3 - 5, рис. 3.11) вказує на відмінність фізичних механізмів формування структури. Наявність олова в суміші забезпечує появу рідкої фази вже на початкових стадіях процесу спікання, що призводить до значного підвищення провідності зразка вже на перших секундах процесу. Це добре видно з часових залежностей амплітуди струму, наведених на рис. 3.10а і 3.11а. Порівняння наведених на цих графіках (рис. 3.10б та 3.11б) даних щодо кінетики усадки вказує, що присутність рідкої фази та підвищення амплітуди струму призводить до істотного (в два рази) збільшення швидкості усадки. При високих швидкостях нагрівання й охолодження, а також дії достатнього високого для рідкофазного спікання тиску утворюється специфічна структура. Зокрема, наявність тиску сприяє інтенсивнішому поширенню рідкої фази, кращому змішуванню і більш однорідному розподілу по об'єму зразка компонентів сплаву [43, 70].

Звертає на себе увагу також той факт, що усадка заготовки починається з певним запізненням (3 секунд для нікелю, рис. 3.106 та 6 секунд для суміші, рис. 3.11б). Це обумовлено тим, що осьовий тиск холодного пресування (300 МПа) є вищим за тиск при спіканні, тому пластична течія як основний механізм ущільнення активується лише коли макроскопічна межа плинності пористого тіла під дією температури знизиться до необхідного рівня (див., наприклад, [27]). Серед можливих причин більшої часової затримки у випадку суміші порошків є те що наявність олова і, особливо, міді полегшує ущільнення. Це дозволяє одержати заготовку з меншою пористістю, а отже, вищою межею плинності. Цілком ймовірним є також те, що перехід одного з компонентів у рідку фазу забирає певну кількість теплової енергії, додатково сповільнюючи тим самим нагрів і початок процесу усадки порошкової пресовки.

Торцеві поверхні спечених зразків були механічно відполіровані. Мікроструктура зразків досліджувалася на металографічному мікроскопі. Твердість (HV) зразків вимірювалася на приладі ПМТ-3 за стандартною для методу Вікерса методикою при навантаженнях 10 і 200 г. У першому випадку навантаження дорівнює 10 г, розмір відбитка (5-10 мкм) є одного порядку з характерним розміром фазової складової, що пояснює значний розкид значень твердості. У другому випадку (при навантаженні 200 г), розмір відбитка становить 50 - 70 мкм і дає усереднене значення твердості зразка.

Мо	Curran appare	НV (10 г),	НV (200 г),	σ_{cp} ,
JNG	Склад зразка	ГПа	ГПа	МПа
1	Ni	1,4 - 1,8	1,8	125
2	Ni-90% Cu-10%	0,4 - 1,8	1,6	170
3	Ni-88,5%, Cu-10%, Sn-1,5%	0,9 - 2,4	1,9	190
4	Ni-87%, Cu-10%, Sn-3%	1,5 - 3,6	2,2	320
5	Ni-85%, Cu-10%, Sn-5%	1,5 - 4,0	2,8	380

Таблиця 3.5 - Мікротвердість і міцність на зріз спечених зразків [43]

Результати вимірювання твердості представлено в таблиці 3.5. Тут же наведено результати вимірювання міцності на зріз (σ_{cp}). Для її визначення використовувався спеціально виготовлений пристрій, що працює за типом гільйотини і поєднаний з вимірювальним приладом (датчиком сили). Напруження зрізу визначалося за формулою $\sigma_{cp} = F / S$, де F - прикладене зусилля, S - площа поперечного перерізу зразка.

Так, зразок 1 являє собою однофазну структуру з неоднорідним розподілом мікротвердості по площі шліфа і низькою міцністю на зріз (табл. 3.5). Також для цього зразка спостерігалися мікротріщини в області відбитка навіть при навантаженні 10 г. Зазначені особливості структури і механічних

властивостей пояснюються високими внутрішніми залишковими напруженнями і недосконалістю міжчасткових границь. Зразок 2 являє собою нікелеву матрицю з відносно рівномірно розподіленими включеннями міді з чітко окресленими границями. Наявність міді є причиною незначного зменшення твердості зразка, при цьому міцність на зріз дещо збільшилася в порівнянні з однофазним зразком 1. Зниження мікротвердості свідчить про незначну твердофазну взаємодію в системі Cu-Ni при температурі спікання, а підвищення міцності на зріз ймовірно пов'язано із зниженням внутрішніх напружень за рахунок високопластичних включень міді.

Зростання мікротвердості при навантаженні 200 г, зріст міцності на зріз і значне зменшення включень чистої міді на поверхні шліфа зразка 3 (1,5% Sn) свідчить про активну хімічну взаємодію Sn з Ni-Cu матрицею. Також слід зазначити, що при випробуванні на мікротвердість при навантаженні 10 г у зразку 3 спостерігаються ізольовані тверді включення, що свідчить про локальне пересичення Sn в деяких областях та утворенні інтерметалідної фази. Підвищення вмісту олова до 3% (зразок 4) істотно змінює структуру і властивості сплаву. Практично повністю відсутні мідні включення, спостерігаються зростання мікротвердості, значне збільшення міцності на зріз, а також поява великої кількості твердих інтерметалідних включень. Підвищення концентрації до 5% Sn (зразок 5) веде до подальшого зростання мікротвердості і міцності. При цьому сплав являє собою окремі частинки нікелю розміром 10-20 мкм, оточені розплавом Cu-Sn-Ni з твердими інтерметалідним включеннями.

3.5. Аналіз складу і мікроструктури багатокомпонентної зв`язки та КАМ.

Аналіз зразків зв'язки та КАМ було проведено [73] методами растрової електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на установці ZEISS EVO 50 XVP центру колективного користування НАН України в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України. Прилад забезпечує

аналіз частинок/фаз розміром від 0,1 мкм при чутливості порядку 0.1% мас і збільшенні від 5 до 500 000х. Типовий вигляд структури двокомпонентної зв'язки Ni + 12% Sn показано на рис. 3.12. Як видно з рисунка, структура матеріалу є однорідною і практично безпористою, що свідчить про завершеність процесу спікання. Дослідження показало, що матеріал складається з нікелю і утворених при спіканні інтерметалідних сполук. На рис. 3.12 темні участки відповідають нікелю, більш світлі - інтерметалідній фазі.



Рисунок 3.12 - Мікроструктура двокомпонентної зв'язки Ni+12%Sn

Згідно фазової діаграми двокомпонентної системи Ni-Sn [38, 40, 74, 75] та наведеної вище макрокінетичної моделі [69], в ході спікання слід очікувати утворення інтерметалідів у такому порядку (напр., [42, 74]):

$$Ni + Sn \rightarrow Ni_3Sn_4 \rightarrow Ni_3Sn_2 \rightarrow Ni_3Sn.$$
(3.37)

На рис. 3.13(а) показано мікроструктуру частково спеченої двокомпонентної зв'язки Ni + 12%Sn: темний колір - нікель, світлий - олово, сірий - шар інтерметаліду Ni₃Sn₄, чорний - пори². Спікання було навмисно перервано

² Дослідження виконано у співпраці з науковцями Жешувської Політехніки (м. Жешув, Польша). Автори висловлюють щиру подяку проф. Ф.Стаховичу та проф. К. Куб'яку за надані матеріали.

після 10 секунд, щоб зафіксувати еволюцію структури, зокрема, товщину реакційного шару (до речі, вона майже постійна). Мікроструктура тієї ж зв'язки, спеченої протягом 30 с, показано на рис. 3.13(б)



(a)



Рисунок 3.13 - Мікроструктура частково (а) і повністю (б) спеченої двокомпонентної зв'язки Ni + 12%Sn

Аналіз елементного складу (рис. 3.13(б) і табл. 3.6) показав, що армуюча фаза містить близько 40% мас. олова. Враховуючи, що атомна маса

Спектр	C	Ni	Sn	сполука
1	3.91	57.56	38.54	Ni ₃ Sn
2	5.21	94.79	-	Ni
3	5.60	83.60	10.79	$Ni + Ni_3Sn$

Таблиця 3.6 - Елементний склад в точках зондування (в вагових %)

Ni дорівнює 58.69 г/моль, а Sn - 118.7 г/моль, доходимо висновку, що вона повністю складається з інтерметаліду Ni₃Sn. Відповідно вміст інтерметаліду в зв'язці у 2,5 рази перевищує вміст олова у вихідній суміші. Це говорить про завершеність, незважаючи на короткий час електроспікання, хімічних реакцій (3.37).

Підтвердженням достовірності наведених вище модельних і дослідних даних є результати рентгенофазового аналізу дослідження спечених зразків, виконаного з використанням рентгенівського дифрактометра RIGAKU ULTIMA-IV.³



Рисунок 3.14 - Рентгенограма зразка Ni+12%Sn, спеченого протягом 30 с.

³ Ці дані є результатом співпраці зі співробітником інженерно-фізичного факультету НТУУ "КПІ" к.т.н. Є. В. Солодким, якому автор висловлює щиру подяку.

На рентгенограмі зразка Ni+12%Sn, спеченого протягом 30 с. (рис. 3.14), крім ліній нікеля, присутні лише лінії інтерметаліду Ni₃Sn. Практична відсутність ліній Sn свідчить про повне розчинення олова в нікелі з утворенням інтерметаліду Ni₃Sn та твердого розчину олова в нікелі.



Рисунок 3.15 - Структура трикомпонентної зв'язки Ni+10%Sn+20%Cu



Рисунок 3.16 Зображення поверхні шліфа і точки зондування трикомпонентної зв'язки Ni+10%Sn+20%Cu

Структура зв'язки, одержаної інтенсивним електроспіканням трикомпонентної системи Ni-Sn-Cu, є більш складною. Крім нікелю і Ni₃Sn, вона містить ряд потрійних інтерметалідів, переважно Ni_{3-x}Cu_xSn, та незначну долю твердого розчину Ni-Cu. Деякі результати дослідження просторового розподілу елементів в об'ємі трикомпонентної зв'язки подано на рис. 3.15 - 3.20. Ці дані, зокрема, дані табл. 3.7 і 3.8 цілком узгоджуються з наведеними в табл. 3.6.

Спектр	C	Ni	Cu	Sn	сполука
1	-	52.77	8.40	38.84	Ni _{3-x} Cu _x Sn
2	-	52.21	7.54	40.26	Ni _{3-x} Cu _x Sn
3	-	52.68	6.54	40.77	Ni _{3-x} Cu _x Sn
4	2.17	97.83	-	-	Ni
5	2.37	97.63	-	-	Ni
6	1.43	98.57	-	-	Ni
7	2.47	24.05	61.01	12.47	N/A
8	2.57	24.84	58.77	13.81	N/A
9	3.02	18.39	77.73	0.87	Ni-Cu
	•				

Таблиця 3.7 - Елементний склад в точках зондування трикомпонентної зв'язки (в вагових %)



(б)



Рисунок 3.17 - Розподіл компонентів зв'язки Ni+10% Sn+20% Cu



Рисунок 3.18 - Шлях зондування трикомпонентної зв'язки Ni+10%Sn+20%Cu



Рисунок 3.19 - Розподіл елементів уздовж шляху зондування трикомпонентної зв'язки Ni+10%Sn+20%Cu



Рисунок 3.20 - Поверхня шліфа і точки зондування трикомпонентної зв'язки

 $Ni{+}10\% Sn{+}20\% Cu$

Спектр	С	Ni	Cu	Sn	сполука
1	4.81	95.19			Ni
2	3.18	50.37	7.40	39.05	Ni _{3-x} Cu _x Sn
3	5.35	94.65			Ni
4	3.50	75.25	8.48	12.77	N/A
5	2.56	44.97	14.09	38.38	Ni _{3-x} Cu _x Sn
6	4.10	26.29	60.20	9.41	N/A
7	3.94	21.16	63.55	11.35	N/A
8	4.40	28.10	52.99	14.50	N/A
9	2.27	40.95	18.38	38.40	Ni _{3-x} Cu _x Sn

Таблиця 3.8 - Елементний склад в точках зондування (в вагових %)

Нижче наведено деякі результати дослідження методом растрової електронної мікроскопії КАМ на основі багатокомпонентної зв'язки, одержаного методом інтенсивного електроспікання. На рис. 3.21 показано фрактограму електроспеченого КАМ зі структурованою матрицею⁴. Той факт, що макротріщина пройшла через алмази (рис. 3.21(а)) свідчить про те, що міцність контакту алмаз-зв'язка перевищує міцність на розтяг алмазу, принаймні в площині (111). Також при дослідженні поверхні злому зразка, рис. 3.21(б) спостерігається налипання зв'язки тільки на гранях (100), тоді як грані (111) є переважно чистими. Вказаний ефект пов'язаний з вибірковою активністю граней алмаза до карбідоутворення, що підтверджується в ряді літературних джерел (наприклад, [75 -78], див. також розділ 2). Що стосується зв'язки КАМ, то характер її руйнування є змішаним - в'язким в нікелевій фазі і крихким в інтерметалідних включеннях, див. рис. 3.22. При цьому, як буде показано у наступному розділі, матеріал є пластичним на макрорівні.

⁴ Дослідження мікроструктури КАМ виконано у співпраці з науковцями Жешувської Політехніки (Польша)



(a)



Рисунок 3.21 - Структура поверхні злому електроспеченого КАМ



Рисунок 3.22 - Фрактограма структурованої зв'язки КАМ

Також було досліджено зразки КАМ з алмазів зернистістю 500/400 марки AC160T гранульовані хромом та твердим сплавом BK8 (містить у своєму складі 92% карбіду вольфраму та 8% кобальту). Зв'язка в співвідношенні 70-20-10% по масі, також для підвищення зносостійкості в зв'язку під час розмелу добавлений (CrTi)₂B в кількості 2% по масі. На рис. 3.23 зображено знімок шліфа КАМ з 250-кратним збільшенням. Зерно алмаза (чорне) оточене гранулою з порошку твердого сплаву (світлий колір), гранула оточена зв'язкою Ni-Cu-Sn (сірий колір). Збереження форми гранули дозволяє проводити локальне легування шляхом механічного нанесення легуючих домішок в необхідну область. Розподіл елементів в знятих спектрах представлено в таблиці 3.9.

спектр	C	0	Ti	Cr	Ni	Cu	Sn	W
1	36.47	2.57	0.85	-	4.93	4.87	1.00	44.61
2	15.53	3.48	-	0.90	14.11	7.38	2.67	52.30
3	8.83	2.45	2.36	0.69	60.07	16.00	3.19	2.78
4	100	-	-	-	-	-	-	-

Таблиця 3.9 - Елементний склад в сканованих точках шліфа.

Наявність елементів зв'язки в об'ємі гранули свідчить про часткове розплавлення зв'язки і можливу взаємодію з поверхнею кристалу алмазу. Проведений металографічний аналіз поверхні шліфа показує, що зв'язка однорідна за розподілом включень і практично безпориста.



Рисунок 3.23 - Зображення поверхні шліфа у вторинних електронах

На рисунку зображено аналіз поверхні зразка у 4-х зонах: 1 та 2 - область міжфазної границі алмаз-зв'язка, 3 –зв'язка, 4 – алмаз. Наявність у зонах 1 - 3 певної кількості кисню (О) свідчить про ймовірну забрудненість поверхні зразка органічними речовинами.



Рисунок 3.24 - Зона контакту алмаз-гранула, збільшення 5000.



Рисунок 3.25 - Електронноскопічне зображення поверхні злому КАМ з гранульованими алмазами.

На рис. 3.24 зображено поверхню шліфа при збільшенні 5000. Границя розподілу алмазу (чорний) і гранули, просоченої розплавленими елементами зв'язки, досить щільно розташовані. Відсутність ознак розшарування при такому збільшенні може свідчити про можливе змочування поверхні алмазу розплавленими компонентами зв'язки. Також було проведено дослідження поверхні злому, отриманої шляхом механічного розколювання зразка, охолодженого до температури рідкого азоту. Зображення злому подано на рис. 3.25. Руйнування відбулось переважно по матеріалу зв'язки, зруйнованих кристалів алмазу не спостерігалося. Відсутність випадання алмазних зерен свідчить про значну адгезію зв'язки, але ознак хімічної взаємодії алмазу з матеріалом гранули не виявлено.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ СКЛАДУ ВИХІДНОЇ СУМІШІ ПОРОШКІВ ТА ПАРАМЕТРІВ ЕЛЕКТРОСПІКАННЯ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАМ ЗІ ЗВ'ЯЗКОЮ НА ОСНОВІ Ni-Sn

4.1. Об'ємна та контактна теплопровідність як показники якості алмазовмісних композитів

Для матеріалів інструментального призначення теплопровідність є експлуатаційною оскільки від важливою характеристикою, здатності відводити тепло з робочої зони значною мірою залежить ефективність роботи інструменту. КАМ на металевій зв'язці для бурового та каменеобробного інструменту, екстремальних умовах шо працює В термосилового навантаження, є типовим представником вказаного класу матеріалів. Алмаз, який входить до складу композиту, має найвищу серед відомих матеріалів теплопровідність (до 2000 Вт/(м·К)) і забезпечує, за умови належного матеріалом зв'язки, теплового контакту 3 кратне підвищення теплопровідності КАМ у порівнянні зі зв'язкою. Це підтверджують публікації останнього часу (зокрема, [76, 77]), присвячені проблемі створення і використання алмазовмісних композитів у якості теплостоків. Наприклад, КАМ на основі міді за відсутності адгезійного і хімічного зв'язку фаз має теплопровідність 170-200 Вт/(м·К) [78], що вдвічі менше провідності чистої міді. Іншими словами, у такій ситуації високопровідний наповнювач - алмаз мало відрізняється від непровідної пори. Коли ж вдається забезпечити надійний контакт фаз шляхом формування перехідної карбідної зони, ефективна теплопровідність композита мідь-алмаз сягає 700 Вт/(м·К) і вище [78], тобто алмаз приймає активну участь у теплопередачі. Грунтовний огляд робіт по теплопровідності алмазовмісних композитів проведено в [79].

Відомо, що тепловий опір контакту різнорідних матеріалів, незалежно від його природи (механічної, адгезійної чи хімічної), завжди є скінченим. Як вказано, зокрема, в огляді основних теоретичних і дослідних робіт по

контактному теплообміну за останні 40 років [80], максимальний контактний опір має місце у випадку суто механічного контакту, а мінімальний (втім, ненульовий) - при зварюванні, пайці чи напиленні шару одного матеріалу на інший Загальновживаною мірою теплового опору € контактна теплопровідність h_c , визначена співвідношенням $q_n = -h_c \Delta T$, де q_n нормальна до поверхні розділу фаз складова теплового потоку, а ΔT - перепад температури в контакті. Розмірність h_c [Вт/(м²·K)] обумовлює залежність теплопровідності композита від розміру включень у випадку скінченого контактного опору. Вказаний розмірний ефект має дослідне підтвердження, зокрема для КАМ (наприклад, [81, 82]).

Дослідження контактної теплопровідності метал - діелектрик (в т.ч. з ізотопічно чистим алмазом 99,95% C^{12}) проведено в [74, 83]. Для цього на ретельно очищену поверхню (100) алмазного кристалу кубооктаедричної форми напиленням у вакуумі наносилась металева плівка. Одержані [83] з використанням високоточної оптичної методики значення h_c (з похибкою 10%) для ряду металів при кімнатній температурі наведено в табл. 4.1. В дужках для кожного матеріалу наведено температуру Дебая: згідно акустичної моделі (напр., [84]), їх різниця є основним чинником контактного теплового опору.

Таблиця 4.1 - Дослідні значення контактної теплопровідності метал-

діелектрик [83].

	Pb (102 K)	AU (165 K)	Al (423 K)	Ti (426 K)
BaFq (287 K)	$6.2 \ 10^7$	4.0 10 ⁷	$1.0 \ 10^8$	-
Сапфір (1024 К)	$5.5 \ 10^7$	4.5 10 ⁷	$1.1 \ 10^8$	$1.1 \ 10^8$
Алмаз (2240 К)	$3.1 \ 10^7$	$4.0\ 10^7$	4.6 10 ⁷	$1.0\ 10^8$

Значення h_c такого ж порядку - як правило, в межах $5 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^8$ Вт/(м²·К) - наведено в [75, 76, 85] та ряді інших публікацій щодо впливу адгезійноактивних та карбідоутворюючих добавок до матеріалу зв'язки на ефективну теплопровідність КАМ. У разі механічного контакту контактна провідність h_c значно нижча, порядку $10^4 - 10^5$ Вт/(м²·К) [80]. На теплопровідність КАМ впливає і ряд інших факторів, зокрема уже згаданий вище розмір включень [81, 82], різна адгезійна здатність окремих граней алмазу [78], спосіб їх попередньої обробки [86, 87] і, безумовно, технологія виготовлення композита [76, 79, 88].

Для КАМ інструментального призначення, надійний адгезійний/ хімічний зв'язок алмазу з матрицею має особливо важливе значення з огляду на те, що саме він визначає надійність алмазоутримання при роботі інструмента, а, отже, його працездатність. Відсутність такого зв'язку не тільки погіршує температурний режим роботи алмазного зерна, але і призводить до його передчасної втрати внаслідок випадання з поверхневого (робочого) шару композита. Має місце пряма взаємозалежність ступеню теплового і механічного контакту фаз [82, 89], оскільки обидва визначаються одними і тими ж фізико-хімічними процесами на міжфазній границі. Ця обставина є ключовою у використанні теплопровідності як критерію якості в методиці неруйнівної експрес-діагностики спечених зразків КАМ [73, 90, 91]. Дане дослідження, крім іншого, є наступним кроком до практичної реалізації вказаної методики.

4.2. Дослідні дані по теплопровідності та електропровідності зв'язок і КАМ на їх основі

4.2.1. Склад, спосіб одержання та структура зразків

Методом інтенсивного електроспікання [21, 70] виготовлено зразки КАМ циліндричної форми діаметром 9 мм і висотою 10 мм з багатокомпонентною зв'язкою на основі нікелю. Детально досліджено дві зв'язки, а саме Ni-Sn i Ni-Cu-Sn. У першому випадку масовий вміст олова варіювався від 2 до 16%, у другому при фіксованому вмісті олова 10% масова доля міді зростала від 10 до 40%. В табл. 4.2 показано елементний склад вибраних типових зразків. Для виготовлення зразків використано порошки нікелю ПНЕ-1, олова ПО-1, міді ПМС-1 та синтетичні алмази типу Іb АСТ200 400/315. Вихідні металеві порошки змішували в барабанному млині у присутності куль з твердого сплаву ВК6 в режимі сухого розмелювання протягом 8 годин.

№ зразка	Ni, %	Sn, %	Cu, %
11	100	0	0
23	98	2	0
31	96	4	0
42	94	6	0
51	92	8	0
61	90	10	0
71	88	12	0
82	86	14	0
103	80	10	10
113	70	10	20
123	60	10	30
132	50	10	40

Таблиця 4.2 - Ваговий склад досліджених зразків

Брикети суміші вагою 4 г формували методом двобічного холодного пресування в закритій сталевій прес-формі під тиском 300 МПа. Пористість брикетів становила 40%. Інтенсивне електроспікання зразків здійснювали шляхом прямого пропускання струму промислової частоти щільністю до 25 А/мм² через зразок при одночасному прикладанні до нього тиску 150 МПа. Тривалість спікання зразків складала 30 с при температурі близько 850°С. Для ряду зразків підготовлено шліфи та проведено їх дослідження методом оптичної металографії, рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії. Відповідні дані викладено у попередньому розділі, нижче

наведено результати дослідження механічних, електро- та теплофізичних властивостей одержаних електроспіканням матеріалів.

4.2.2. Електро- і теплопровідність зв'язок

В табл. 4.3 наведено значення питомого електроопору та теплопровідності досліджених зразків дво- і трикомпонентної зв'язки. Значення питомого електроопору визначалося чотиризондовим методом. Одержані нами дані (рис. 4.1) для електроспеченого технічно чистого нікелю (8.35·10⁻⁸ Ом м) лежать в межах розкиду відомих літературних даних, що свідчить про його практично повну консолідацію.

Таблиця 4.3 - Електроопір та теплопровідність сплаву нікель-олово-мідь

N⁰	Sp 1100 ^{0/}		Електроопір,	Теплопровідність,
зразка	SII, Mac 70	Cu, Mac 70	10 ⁻⁸ Ом·м	Вт/(м·К)
11	0	0	8.35	62,2
23	2	0	11.3	55,0
31	4	0	11.9	51,4
42	6	0	12.5	49,9
51	8	0	12.5	45,8
62	10	0	13.5	44,1
71	12	0	16.0	41,1
82	14	0	16.1	31,8
103	10	10	12,0	41,4
113	10	20	13.7	40,7
123	10	30	17.9	39,0
132	10	40	22.0	37,6

На рис. 4.2 світлими кружками показано виміряні за описаною у розділі 2 методикою значення коефіцієнта теплопровідності K_m двокомпонентної зв'язки, яка складається з нікелю та інтерметаліду Ni₃Sn. Об'ємний вміст останнього в матеріалі зв'язки в 2.5 рази перевищує масовий вміст олова у вихідній суміші: так, 40% олова відповідає чистому інтерметаліду.



Рисунок 4.1 - Залежність питомого електроопору двокомпонентної зв'язки Ni-Sn від об'ємного вмісту інтерметалідів та її лінійна апроксимація



Рисунок 4.2 - Теплопровідність двокомпонентної зв'язки Ni-Sn [30]. Світлі кружки - дослідні дані, суцільна лінія - їх апроксимація формулою Максвела.

Слід зазначити, що дані по теплопровідності Ni₃Sn в літературі відсутні. Апроксимація дослідних даних формулою Максвела (суцільна крива) прогнозує теплопровідність Ni₃Sn порядку 12 Вт/(м·К). Для порівняння, теплопровідність інтерметаліду Ni₃Sn₄ складає 19.6 Вт/(м·К) [39].

Трикомпонентна зв'язка складається з нікелю, його інтерметалідів з оловом, міддю, потрійних інтерметалідів та незначної кількості твердого розчину Ni-Cu. Дослідні значення її коефіцієнта теплопровідності показано на рис. 4.3 світлими кружками, суцільна лінія - їх лінійна апроксимація. Як і у



Рисунок 4.3 - Теплопровідність трикомпонентної зв'язки Ni-Cu-Sn. Світлі кружки - дослідні дані, суцільна лінія - їх лінійна апроксимація.

попередньому випадку, збільшення вмісту міді в порошковій суміші (а, отже, інтерметалідів у зв'язці) зменшує її теплопровідність, попри високу теплопровідність чистої міді.

4.2.3. Теплопровідність КАМ

На рис. 4.4 подано дослідні значення нормалізованої теплопровідності КАМ на основі двокомпонентної зв'язки Ni+6%Sn (композит A, світлі кружки) та тієї ж зв'язки з нанесенням порошку хрому на поверхню алмазних кристалів (композит B, зірочки) [30]. Попри певний розкид даних, зумовлений технологічними чинниками та похибкою вимірювання, має місце систематичне перевищення (від 15 до 25%) теплопровідності композита В над А. Оскільки єдиною відмінністю композита В від А є модифікація міжфазної поверхні, даний факт свідчить про покращення теплового контакту фаз за рахунок ймовірного карбідоутворення на міжфазній границі алмаззвязка, цілком узгоджуючись з відомими в літературі даними [74, 76, 77, 83].



Рисунок 4.4 - Залежність теплопровідності КАМ від об'ємного вмісту алмазів [30]. Кружечки - композит A (Ni + Sn + алмаз), зірочки - композит B (Ni + Sn + Cr + алмаз), лінії - апроксимація формулою Максвела.

4.3. Теоретична модель КАМ з контактним опором алмаз-зв'язка та ідентифікація її параметрів

В [92] одержано оцінку ефективної теплопровідності K_{eff} композита, який складається з неперервної зв'язки провідністю K_m і сферичних включень радіусом R і провідністю K_d . Для об'ємного вмісту включень c і контактної провідності h_c ,

$$K_{eff} = K_m \frac{2c(K_r - K_b - 1) + K_r + 2K_b + 2}{c(1 - K_r + K_b) + K_r + 2K_b + 2},$$
(4.1)
де $K_r = K_d / K_m$ і $K_b = K_d / (h_c R)$. Ця формула використовується у більшості згаданих вище публікацій по теплопровідності алмазовмісних композитів. Що важливо, дана модель прогнозує залежність теплопровідності композита від розміру часток дискретної фази. Вказаний ефект є наслідком того, що зі зменшенням розміру включень зростає питома площа міжфазної поверхні, а отже і її вклад в сумарний опір тепловому потоку через композит. Формула (4.1) та її уточнений варіант [93] дають кількісну оцінку такого впливу.

На рис. 4.5 показано типові залежності нормованої теплопровідності K_{eff}/K_m КАМ з об'ємним вмістом алмазів c = 0.3 для різних значень контактної провідності. Прийнята в подальших розрахунках теплопровідність алмазів $K_d = 1200$ Вт/(м·К) є типовою для синтетичних алмазів типу Іb [94], теплопровідність зв'язки Ni + 1506% Ni₃Sn $K_m = 50$ Вт/(м·К) (рис. 4.2, апроксимаційна крива). Цілком очікувано, для двох крайніх випадків, $h_c = \infty$ (досконалий контакт, лінія 3) і $h_c = 0$ (непровідний контакт, лінія 4) провідність композита не залежить від розміру включення. В той же час, для типових в КАМ значень $h_c = 5 \cdot 10^6$ Вт/(м²·К) і $h_c = 5 \cdot 10^7$ Вт/(м²·К) розмірний



Рисунок 4.5 - Залежність теплопровідності КАМ від розміру включень(модель Хасельмана-Джонсона). Суцільна крива 1 - $h_c = 5 \cdot 10^7$ Вт/(м²·К),штрих-пунктирна крива 2 - $h_c = 5 \cdot 10^6$ Вт/(м²·К). Верхня пряма 3 - $h_c = \infty$ (ідеальний контакт), нижня пряма 4 - $h_c = 0$ (відсутність контакту) [30, 107]

ефект є суттєвим, причому саме для тих зернистостей алмазного порошку, які найбільш широко використовуються в алмазному інструменті. Як показують розрахунки, вплив контактного опору є незначним для композита, армованого алмазними кристалами розміром 400 мкм і більше. Навпаки, алмазні частки розміром порядку 1 мкм і менше роблять композит менш провідним, ніж зв'язка. В діапазоні 1 < R < 400 мкм вплив розміру часток і контактної провідності є значним і має враховуватись при прогнозуванні ефективної теплопровідності КАМ.

Формулу (4.1)використати оцінки контактної можна ДЛЯ теплопровідності h_c КАМ шляхом апроксимації поданих на рис. 4.4 дослідних критерієм найменшого даних за середньоквадратичного радіус *R* кристалів відхилення. Еквівалентний алмазного порошку зернистістю 400/315 складає 180 мкм, $K_r = 1200/50 = 40$. Визначений з умови найкращого наближення формулою Хассельмана-Джонсона параметр h_c дорівнює 4.3·10⁶ Вт/(м²·К) для композита А зі зв'язкою Ni-Sn (суцільна крива на рис. 4) і $1.6 \cdot 10^7$ Bt/($m^2 \cdot K$) за умови нанесення хрому на поверхню кристалів алмазу (композит В, штрих-пунктирна крива).

Запропонована в [30] уточнена модель теплопровідності КАМ дозволяє врахувати різну хімічну/адгезійну активність граней алмазного кристалу. Як показано в [30], одержані дослідно значення теплопровідності композита досягаються за умови, що контактна теплопровідність міжфазної границі $h_{c\{100\}} = h_{c\{111\}} = 2.1 \cdot 10^6$ Вт/(м²·K) у разі відсутності хімічної взаємодії алмазу зі зв'язкою. Розрахунок показує, що утворення карбідного прошарку на гранях {100} підвищує значення $h_{c\{100\}}$ до 2.3·10⁷ Вт/(м²·K), тоді як $h_{c\{111\}}$ залишається незмінним. Що характерно, це значення є близьким до наведених в табл. 4.1 та публікаціях [74-76, 83, 85].

4.4. Деформаційна крива та межа плинності електроспечених КАМ системи Ni–Sn–Cu

На рис. 4.6 показано дослідні деформаційні криві електроспеченого нікелю (крива 1) та його сплавів з оловом (криві 2 – 5). Наведені дані одержано шляхом випробування описаних в підрозділі 4.2.1 зразків на одновісне стискання з малою постійною швидкістю (~0,1 мм/хв) на випробувальній машині "Instron 1126" в Інституті проблем міцності НАН України. Залишкова деформація зразків у різних дослідах становила від 25 до 45%. Всі зразки деформувались пластично, в жодному з них не було виявлено ознак макроруйнування. Завдяки заходам зі зменшення тертя між зразком і пуансоном формозміна зразків при навантаженні була мінімальною, що свідчить про наближеність напруженого стану в зразках до одновісного стискання.



Рисунок 4.6 - Деформаційні криві електроспечених Ni та Ni-Sn [44, 106]

За даними рис. 4.6 доходимо таких висновків. По-перше, для одержаного матеріалу характерна значна в'язкість. На відміну від зв'язок, одержаних традиційними методами чи твердофазним електроспіканням, досліджувані зразки не вичерпували ресурсу пластичності навіть при деформації в 40% відсотків. По-друге, криві 1–5 рис. 4.6 свідчать про значне деформаційне зміцнення матеріалу, а отже відсутність значних залишкових напружень після електроспікання за наявності обмеженої долі рідкої фази. По-третє, збільшення вмісту олова і, отже, інтерметалідної фази (більш жорсткої порівняно з нікелем) зумовлює підвищення межі плинності зв'язки.



Рисунок 4.7 - Деформаційні криві сплавів нікелю з оловом та міддю [44,106]

На рис. 4.7 подано деформаційні криві ряду сплавів нікелю з оловом та міддю (з фіксованим масовим вмістом олова 10%). Їх порівняння показує що додавання до 30% міді не призводить до значної зміни пластичних властивостей зв'язки. При подальшому збільшенні вмісту міді збільшується доля твердого розчину Ni-Cu, в результаті чого полегшується пластичне деформування матеріалу.

Одержані деформаційні криві дозволяють оцінити межу плинності та ступінь деформаційного зміцнення сплавів. Характерно, межа плинності одержаного електроспіканням чистого нікелю $\sigma_{0.2} = 206$ МПа (крива 1 на рис. 4.6) лежить в межах розкиду відомих літературних даних для литого нікелю, що свідчить про його повну консолідацію. Значення межі плинності зв'язок при деформації 8% $\sigma_{8.0}$ визначається точкою перетину дослідних кривих на рис. 4.6 та 4.7 вертикальною штрих-пунктирною лінією. Зокрема, межа

плинності $\sigma_{8.0}$ сплаву Ni + 12% Sn дорівнює 0,6 ГПа, що майже вдвічі перевищує цей показник для чистого нікелю ($\sigma_{8.0} = 0,37$ ГПа). Як випливає з рис. 4.8(а), залежність межі плинності зв'язки (чорні трикутники) від вмісту олова в бінарній системі Ni-Sn майже лінійна.

4.5. Твердість електроспечених КАМ системи Ni-Sn-Cu на різних масштабних рівнях

На даний час методи індентування на макрорівні добре розроблені [95, 96]. Ці методи орієнтовані на вимір макротвердості однорідних пластичних матеріалів, переважно металів і сплавів. В механіці гірських порід, зважаючи на їх структурну неоднорідність і крихкість, використовується поняття агрегатної (усередненої) твердості. Спільним для цих методів є те, що розмір відбитка індентора є набагато більшим характерного розміру структурної неоднорідності матеріалу. Метод визначення мікротвердості [31] розроблено для оцінки твердості малих об'ємів матеріалів, зокрема окремих фаз або структурних складових сплавів. При вимірюванні мікротвердості найчастіше використовується індентор Вікерса в діапазоні навантажень від 0,05Н до 5Н. Метод наноіндентування [97, 98], який інтенсивно розвивається в останні роки, використовується для оцінки механічних властивостей нанооб'ємів матеріалів і тонких плівок при дуже малих навантаженнях. Метод базується на аналізі кривої "навантаження - переміщення індентора", за якою визначають твердість і модуль пружності матеріалу. Наноіндентори, як правило, оснащені індентором Берковича, а глибина відбитка становить від одиниць до сотень нанометрів.

Незважаючи на відмінність масштабного рівня перерахованих вище методик, всі вони припускають однорідність досліджуваного матеріалу. Таке припущення знаходиться в очевидному протиріччі з тим фактом, що абсолютна більшість реальних матеріалів є структурно-неоднорідними і вони часто характеризуються істотною об'ємною неоднорідністю властивостей. Це призводить до суттєвого розкиду одержуваних методом індентування значень твердості таких матеріалів. Тому для дослідження структурно-неоднорідних матеріалів уявляється доцільним застосування розвинутої в [32, 102, 105] методики багаторазового індентування з подальшою статистичною обробкою результатів вимірювань. Такий підхід є перспективним принаймні в двох відношеннях. По-перше, статистичний аналіз дозволяє істотно знизити інструментальну похибку і оцінити реальну точність отриманих даних. Подруге, що ще важливіше, він дає істотну додаткову інформацію про досліджуваний матеріал, зокрема, оцінку ступеня неоднорідності твердості за зразком і її статистичні характеристики при дослідженні на різних масштабних рівнях. Така інформація є важливою, зокрема, при прогнозуванні зносу і оброблюваності структурно-неоднорідних матеріалів [99, 100].

4.5.1. Макротвердість

Випробування на твердість виконували з використанням індентора Вікерса при навантаженнях від 20 г до 60 кг. Наведені в роботі значення твердості за Вікерсом є результатом усереднення за п'ятьма вимірюваннями. Макротвердість HV60 зразків від одного вимірювання до іншого змінювалось мало, тоді як варіація мікротвердості HV200 г уже була істотною. Відповідно, стандартна статистична похибка визначення середнього значення твердості мала (< 0,1 ГПа) для чистого нікелю і збільшується зі збільшенням вмісту олова у зразках. Це очікувано з огляду на неоднорідність структури матеріалу, який складається з нікелевої матриці та більш твердих інтерметалідних включень. Збільшення вмісту останніх призводить до значного підвищення макро- і мікротвердості: наприклад, для композиції Ni + 12%Sn HV60 = 1,56 ГПа, тоді як для спеченого нікелю HV60 = 0,84 ГПа. Випробуванням на твердість зразків, які були використані раніше для одержання показаних на рис. 4.6 деформаційних кривих, одержано значення HV60 деформаційнозміцнених сплавів. Як і очікувалось, їх твердість в 1,6–1,8 рази перевищує твердість недеформованих зразків.

Як випливає з наведених на рис. 4.8(а) даних, залежність твердості сплаву від вмісту олова (а отже і інтерметаліду) є практично лінійною принаймні до 35% мас. останнього. Припускаючи, що ця залежність лінійна в усьому діапазоні зміни вмісту олова і екстраполюючи її до 40% мас. Sn, що відповідає 100% інтерметаліду Ni₃Sn, одержуємо для останнього значення HV60 = 3,85 ГПа. Зауважимо повну відсутність в літературі даних про фізико-механічні властивості цієї сполуки. Втім, наведене в [72] значення HV60 = 3,65 ГПа для іншого інтерметаліду даної системи, а саме Ni₃Sn₄, дозволяє говорити про реалістичність зробленої оцінки.



Рисунок 4.8 - Твердість та межа плинності сплаву нікель-олово [44, 106]

4.5.2. Аналіз результатів

Наведемо докази на підтвердження достовірності одержаних дослідних даних. Одним з них є вказана вище оцінка твердості інтерметалідної фази. Іншим доказом є показана на рис. 4.8(б) межа плинності як функція твердості. Там же штрих-пунктирною лінією показано добре відому залежність твердості від межі плинності: $HV = 2,8 \sigma_{8.0}$. Добра кореляція останньої з дослідними даними (чорні кружки) дає змогу говорити щонайменше про узгодженість результатів, одержаних різними дослідними методами.

Для детальнішої перевірки достовірності дослідних даних здійснимо розрахунок за методикою [101], яка базується на скінчено-елементному аналізі пружно-пластичної поведінки матеріалу зразка під індентором і використовує показані на рис. 4.6 дослідні деформаційні криві у якості вхідних даних. На рис. 4.9(а) показано розрахункові криві "навантаження – переміщення індентора" для чистого нікелю та сплаву Ni + 12%Sn. Твердість HV визначається за невідновленою глибиною відбитка при повному розвантаженні індентора (штрих–пунктирні лінії 4.9(**б**)). на рис. Альтернативним способом є "неперервний контроль жорсткості", який полягає у відстежуванні поточної площі S контакту зразок – індентор і оцінюванні твердості як середнього контактного тиску HV = P/S у процесі навантаження [101]. Відповідні розрахункові дані показано кружками на рис. 4.9(б), де, крім іншого, враховано затуплення вершини індентора, яке вносить похибку при малій глибині відбитку. Зі збільшенням останньої розрахункові значення твердості стабілізуються. Деякі їх коливання відносно показаного штрихпунктирною лінією середнього значення зумовлені скінченністю розміру елементів, якими апроксимовано контактну зону при чисельному аналізі.



Рисунок 4.9 - Оцінка твердості матеріалу зв'язки за даними комп'ютерного

моделювання

Визначені комп'ютерним моделюванням значення твердості HV для нікелю і сплаву Ni + 12%Sn дорівнюють відповідно 1,05 і 1,68 ГПа, що дещо перевищує дослідні значення HV60 = 0,84 ГПа для нікелю і HV60 = 1,56 ГПа для Ni + 12%Sn. На можливу причину відхилення розрахункових даних від дослідних вказує рис. 4.10, де подано одержане методом скануючої



Рисунок 4.10 - Відбиток піраміди Вікерса у сплаві Ni + 12%Sn: 1 – інтерметалід Ni₃Sn; 2 – нікель; 3 – мікротріщина [106]

електронної мікроскопії зображення відбитку піраміди Вікерса у сплаві Ni + 12%Sn. Ha зображенні добре мікротріщини, орієнтовані видно перпендикулярно до напрямку дії максимальних розтягуючих деформацій у приповерхневій зоні відбитка. Згідно [101], ці деформації можуть становити від одиниць до десятків відсотків. Вони призводять до утворення локалізованих у включеннях крихкої інтерметалідної фази мікротріщин, які, у свою чергу, зменшують опір проникненню індентора, а отже, фактичну твердість матеріалу зв'язки. З огляду на зазначене слід очікувати, що на деформаційну матеріалу при розтягуванні криву такого впливатиме накопичення мікропошкоджень, і тому вона повинна дещо відрізнятись від кривої для стискання. Розробка уточненої моделі, яка би враховувала залежність характеру деформування матеріалу від способу навантаження і забезпечувала краще узгодження з дослідними даними, є предметом окремого дослідження.

4.5.3. Мікротвердість

Як уже зазначалось, варіація від досліду до досліду значення мікротвердості зв'язки Ni–Sn зумовлена наявністю включень більш твердої і крихкої інтерметалідної фази, тому природно очікувати збільшення розкиду даних зі зменшенням навантаження. Емпіричну функцію розподілу твердості HV20г сплаву Ni + 12%Sn (світлі кружки), побудовану за результатами 200 вимірювань, показано на рис. 4.11. Як видно з рисунку, твердість становить 0,7–4,1 ГПа. Довжина діагоналі відбитка піраміди Вікерса при навантаженні 20 г становить близько 10 мкм, тобто наближена до характерного розміру неоднорідності структури. Цілком ймовірно, що максимальну твердість одержано за відбитками в інтерметалідному включенні. Варто зауважити, що ї значення (~ 4 ГПа) добре узгоджується з оцінкою твердості Ni₃Sn. Наведені на рис. 4.11 дослідні дані цілком задовільно апроксимуються статистичним



Рисунок 4.11 - Емпірична функція розподілу мікротвердості HV20g сплаву Ni + 12%Sn та її апроксимація трипараметричим розподілом Вейбула

законом Вейбула, що дає можливість використовувати параметри розподілу Вейбула у якості характеристик мікротвердості структурно-неоднорідного матеріалу. Альтернативний, більш загальний підхід до статистичного аналізу твердості структурованих матеріалів викладено у наступному підрозділі.

4.6. Статистичні параметри мікро- і нанотвердості структурованих матеріалів

4.6.1. Масштабний фактор при індентуванні структурно-неоднорідних матеріалів

При дослідженні структурно-неоднорідних матеріалів методом індентування ми маємо справу як мінімум з двома розмірними величинами. Одна з них - це розмір відбитка, друга - характерний розмір неоднорідності структури *d*. Як наслідок, результати індентування істотно залежать від співвідношення зазначених розмірів, тобто має місце масштабний фактор.

Для простоти, розглянемо матеріал, що складається з двох фаз з різними механічними властивостями і характерним розміром неоднорідності d, як показано на рис. 4.12. Розмір відбитка індентора Вікерса визначаться глибиною h або довжиною сторони квадрата $l \approx 5 h$. Якщо глибина відбитка набагато менше характерного розміру фази ($h \ll d$), то результат випробування визначається властивостями матеріалу однієї з фаз.



Фазова твердість



Рисунок 4.12 - Схема методики індентування структурно-неоднорідних матеріалів. Мала глибина індентування (а) дозволяє визначити властивості фаз, в той час як більша глибина індентування (б) дає усереднені (агрегатні) властивості.

При проведенні великого числа випробувань ймовірність попадання в ту чи іншу фазу дорівнює питомої площі, зайнятій цією фазою на досліджуваної поверхні. Якщо ж максимальна глибина відбитка значно більше характерного розміру неоднорідностей, h >> d, то дані, що визначаються з такого експерименту, є середніми в статистичному сенсі властивостями структурно-неоднорідного матеріалу.

Крім характерного розміру неоднорідності (наприклад, розміру включень), позначеного як d, необхідно також ввести в розгляд характерний розмір d_s об'єму матеріалу, який деформується при індентуванні багатофазного матеріалу. Результат індентування залежить головним чином від властивостей матеріалу в околі вершини індентора, тому в якості d_s можна взяти діаметр півсфери під індентором, окресленої ізолініями результуючого поля напружень.

При $d_s < d$ індентування обмежене однією фазою і, отже, характеризує її властивості. Деформований об'єм залежить від глибини індентування, h, геометрії індентора, а також властивостей досліджуваного матеріалу - модуля Юнга *E*, коефіцієнта Пуассона *v*, твердості *H*, кута внутрішнього тертя α і характерного розміру неоднорідності, *d*. Розмірний аналіз проблеми дає [102]:

$$\frac{d_s}{h} = \Pi_{d_s} \left(\theta, \frac{E}{H}, \nu, \alpha, \frac{h}{d} \right)$$
(4.2)

Перші чотири інваріанти - це властивості структурно-неоднорідного матеріалу, тоді як h/d пов'язує розмір відбитка з характерним розміром неоднорідності. У разі коли h/d прямує до нуля, $h \in єдиною мірою довжини в нескінченному напівпросторі і проблема задовольняє умові самоподібності. Визначені індентуванням властивості ($ *E*,*H* $) при <math>h \ll d \in$ характеристиками фази розміром *d*. Навпаки, випробування при $h \gg d$ визначає властивості композиту.

Таким чином, класичний метод інструментального індентування може бути поширений на клас гетерогенних матеріалів за умови належного вибору глибини індентування, яка, в свою чергу, залежить від характерного розміру неоднорідності. Це вимагає проведення низки випробувань і подальшого аналізу отриманих даних. Вибір статистичного критичної глибини індентування *h_{cr}*, при якій властивості фази ще можна надійно виміряти індентуванням, обґрунтовано даними як аналітичних, так і чисельних досліджень. Так, метою чисельного моделювання в [103] було вимірювання твердості конічним індентором майже ідеально жорстко-пластичної двофазної системи. Як показали розрахунки, для радіуса контакту < 0,7d твердість окремої фази вимірюється коректно, при цьому h_{cr} слабо залежить від форми фази, що досліджується, і визначається в першу чергу його характерним розміром d.

4.6.2. Статистика множинного індентування

Наявність масштабного фактора при дослідженні методом індентування структурно-неоднорідних матеріалів призводить до ускладнення методики аналізу результатів. Перше питання, що виникає при цьому - це вибір функції розподілу для кожного піка емпіричної (частотної) щільності розподілу, однозначно обумовленою своїми статистичними моментами. Якби вимірювання і сам матеріал були ідеальні, то для малих відбитків слід було б очікувати щільність розподілу у вигляді окремих піків, що характеризуються лише першим моментом (середнім значенням). На практиці, однак, є ряд причин, що призводять до розмиття піків гістограми. По-перше, самі вимірювання вносять випадкову похибку; по-друге, властивості кожної фази мають свою власну внутрішню мінливість; по-третє, відбитки індентора не є нескінченно малі. Тому аналіз дослідних даних вимагає врахування статистичних моментів більш високого порядку.

Використані у подальшому викладі позначення статистичних параметрів відповідають [104]. Інтегральна функція розподілу неперервної випадкової величини $\xi \epsilon$

$$F_{\xi}(x) = \Pr(\xi \le x) = \int_{-\infty}^{x} p_{\xi}(t) dt , \qquad (4.3)$$

де $p_{\xi}(t) = \frac{d}{dx} F_{\xi}(x)$ - щільність ймовірності. Середнє значення (математичне сподівання) *E*, дисперсія *D* і середньоквадратичне (стандартне) відхилення *SD* випадкової величини ξ визначаються співвідношеннями

$$E[\xi] = \int_{-\infty}^{\infty} t \, dF_{\xi}(t); \quad D[\xi] = (SD[\xi])^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (t - E[\xi])^2 \, dF_{\xi}(t). \tag{4.4}$$

Відповідні емпіричні статистики для скінченого набору N реалізацій випадкової величини (у нашому випадку, результатів вимірювань) $\xi = \{\xi_n\}_{n=1}^N$ мають вигляд

$$\hat{E}[\xi] = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \xi_n; \qquad \hat{D}[\xi] = \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^{N} \left(\xi_n - \hat{E}[\xi] \right)^2$$
(4.5)

Емпірична функція розподілу для скінченої вибірки дорівнює

$$\hat{F}_{\xi}(x) = \Pr(\xi_n \le x) = \sum_{\xi_n \le x} p_n, \qquad (4.6)$$

де $p_n \in$ ймовірність $Pr(\xi = \xi_n)$ в даному досліді.

В [105] для статистичного опису механічних властивостей кожної фази використано нормальний розподіл, який визначається середнім значенням $E[\xi] = \mu_{\xi}^{j}$ і стандартним відхиленням $SD[\xi] = s_{\xi}^{j}$:

$$p_{\xi}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}s_{\xi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu_{\xi})^2}{2s_{\xi}^2}\right].$$
(4.7)

Для ідентифікації його параметрів використовують емпіричну функцію розподілу (4.6), де $\xi = \{\xi_n\}_{n=1}^N$ упорядкована вибірка випадкових значень вимірюваної властивості. В нашому випадку,

$$\hat{F}_{\xi}(\xi_i) = \frac{1}{N} \left(i - \frac{1}{2} \right), \quad i = 1, 2, ..., N.$$
 (4.8)

У загальному випадку припускається, що структурно-неоднорідний матеріал складається з *n* фаз з достатньою контрастністю механічних властивостей, при цьому об'ємний/поверхневий вміст фази *j* дорівнює *c_j*. Середнє значення $E[\xi] = \mu_{\xi}^{j}$ і стандартне відхилення $D[\xi] = s_{\xi}^{j}$ для кожної фази визначають шляхом мінімізації функції [105]

$$\sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{j=1}^{n} c_{j} \Phi\left(\xi_{i}; \mu_{\xi}^{j}, s_{\xi}^{j}\right) - \hat{F}_{\xi}(\xi_{i}) \right)^{2}.$$
(4.9)

Умова для об'ємних часток різних фаз очевидна: $\sum_{j=1}^{n} c_j = 1$.

4.6.3. Перевірка методики: віртуальний експеримент

Запропонована методика дослідження застосовна до гетерогенних структур загального вигляду. Для перевірки її працездатності та демонстрації потенційних можливостей в [32] проведено комп'ютерний експеримент для двофазного композитного матеріалу, який складається з однієї неперервної фази (матриці) і випадково розташованих дискретних включень другої фази (рис. 4.13). Для зменшення кількості параметрів, включення взято круглими і однаковими за розміром (діаметром d). Положення відбитка індентора Вікерса в межах структурної комірки при багаторазовому індентуванні визначається датчиком випадкових чисел або вузлами рівномірної сітки. Останнє реалізувати експерименті можливо В при використанні наноіндентора з програмованим режимом роботи. Розглядалися три розміри відбитка, а саме l = 0.1d (малий відбиток), l = d (середній відбиток) і l = 3d(великий відбиток).



Рисунок 4.13 - Структурна модель двофазного матеріалу з різним вмістом дисперсної фази $c_2 = 1 - c_1$: (a) - $c_2 = 0.15$; (б) - $c_2 = 0.3$

Як і в [105], припускаємо, що твердість матеріалів матричної фази HV_1 і включень HV_2 розподілена по нормальному закону (6) з параметрами μ^1, s^1 і μ^2, s^2 відповідно. У разі, коли частина f_1 площі відбитка $S_1 = f_1 l^2$ зайнята матричної фазою, а $S_2 = f_2 l^2 (f_1 + f_2 = 1, S = S_1 + S_2)$ - включеннями, виміряна твердість передбачається пропорційною парціальним часткам фаз: $HV = f_1 HV_1 + f_2 HV_2$. Для практичних розрахунків покладемо $\mu^1 = 3.5$ ГПа, $\mu^2 = 9.25$ ГПа и $s^1 = s^2 = 0.7$ ГПа; сенс такого вибору стане зрозумілим з подальшого викладу.

На рис. 4.14 - 4.16 наведено розрахункові гістограми щільності розподілу твердості двофазного композиту при зазначених параметрах, а також результати їх апроксимації функцією (4.9). Для забезпечення статистичної значущості розрахункових даних, для кожного набору параметрів випадкова вибірка по твердості складалася з 10⁴ значень, а діапазон зміни розбивався на 50 інтервалів рівної довжини.



Рисунок 4.14 - Розподіл твердості в модельному композиті з $c_2 = 0.15$ (світлосірі смуги, крива 1) і $c_2 = 0.3$ (темні смуги, крива 2). Розмір відбитка l = 0.1d.



Рисунок 4.15 - Розподіл твердості в модельному композиті з $c_2 = 0.15$ (світлосірі смуги, крива 1) і $c_2 = 0.3$ (темно-сірі смуги, крива 2). Розмір відбитка l = d.



Рисунок 4.16 - Розподіл твердості в модельному композиті з $c_2 = 0.15$ (світлосірі смуги, крива 1) і $c_2=0.3$ (темно-сірі смуги). Розмір відбитка l = 4d.

Оскільки побудована геометрична використанням модель 3 імовірнісного підходу, спосіб вибору точок індентування не має значення. Як показує досвід обчислень, періодичний (квадратний) і невпорядкований набори відбитків дають практично однакові значення твердості. Як видно з наведених рисунків, функція (4.9) забезпечує задовільну апроксимацію результатів комп'ютерного моделювання в усьому діапазоні співвідношень *l/d*. Отримані в [32] шляхом розв'язання оптимізаційної задачі значення параметрів μ^1, s^1 і μ^2, s^2 наведено в табл. 4.4. З таблиці видно, що у випадку малих (порівняно включенням) відбитків "вілновлені" значення 3 статистичних параметрів близькі до вихідних. Це дає підстави говорити про коректність методики та достовірність результатів моделювання. Більш важливий висновок полягає в тому, що методика забезпечує адекватне визначення статистичних параметрів твердості окремих фаз за умови $h \ll d$. Для випадку *h* >> *d* моделювання пророкує зближення статистичних параметрів.

	l = 0.1d		l = d		l = 4d	
<i>C</i> ₂	0.15	0.30	0.15	0.30	0.15	0.30
μ1, ΓΠα	3.50	3.52	3.79	4.46	4.31	5.31
<i>s</i> ¹ , ГПа	0.74	0.76	0.89	1.18	0.64	0.59
μ^2 , ГПа	9.14	9.15	6.34	6.76	3.64	4.65
<i>s</i> ², ГПа	0.83	0.81	0.80	0.85	0.61	0.61
<i>Е</i> , ГПа	4,35	5,22	4,29	5,21	4,21	5,11
<i>SD</i> , ГПа	2,10	2,61	1,32	1,47	0.67	0,67

Таблиця 4.4 - Результати апроксимації емпіричних гістограм функцією (4.9)

З рис. 4.14 - 4.16 і табл. 4.4 випливає, що в міру збільшення навантаження/відбитка статистика твердості наближається до стандартного нормального розподілу з середніми значеннями 4.2 ГПа для $c_2 = 0.15$ і 5.1 ГПа для $c_2 = 0.3$. Зауважимо, що зазначені середні практично збігаються з обчисленими за результатами моделювання емпіричними середніми *E* (передостанній рядок табл. 4.4), при цьому розмірний ефект дуже малий. Навпаки, стандартне відхилення *SD* (останній рядок табл. 4.4) цілком очікувано збільшується із зменшенням розміру відбитка і тому може бути використано в якості непрямої характеристики ступеня неоднорідності структури матеріалу.

4.6.4. Застосування методики: натурний експеримент

Запропоновану методику множинного індентування було застосовано в [32] для оцінки статистичних параметрів твердості двофазного матеріалу, отриманого шляхом інтенсивного електроспікання порошків нікелю та олова [43, 106]. За аналогією з модельним експериментом, було взято два зразка з масовим вмістом олова 6 і 12%, що позначаються далі як Ni+6%Sn і Ni+12%Sn відповідно. Інтенсивне електроспікання зразків здійснювали шляхом прямого пропускання струму промислової частоти через зразок при одночасному прикладанні до нього тиску 150 МПа. Дослідження спеченого зразка методом скануючої електронної мікроскопії показало [106], що його структура практично вільна від пор, макроскопічно однорідна і складається з двох фаз - нікелю та інтерметаліду Ni₃Sn. Об'ємний вміст інтерметаліду в спеченому матеріалі в 2,5 рази перевищує вміст олова у вихідній суміші, тому, як і в модельному експерименті, $c_2 = 0.15$ для Ni+6%Sn і $c_2 = 0.3$ для Ni+12%Sn. Що важливо для даного дослідження, матеріал має розвинену мікроструктуру з характерним розміром *d* порядку 10 мкм (рис. 3.12) і значний контраст властивостей фаз.

Випробування при малому навантаженні (5 мН) були проведені з використанням наноіндентора G-200 в Харківському фізико-технічному інституті НАН України. На кожному зі зразків було проведено по 200 випробувань, при цьому відбитки розташовувалися в квадратному порядку на відстані 20 мкм один від одного, див. рис. 4.17. Світлі ділянки на знімку відповідають нікелю, темні - інтерметаліду Ni₃Sn.



Рисунок 4.17 - Фрагмент структури Ni+6% Sn з квадратною сіткою відбитків: 1 - в нікелі; 2 - в інтерметаліді; 3 - в суміші фаз [32]. Відстань між відбитками 20мкм

Навіть неозброєним оком видно, що відбиток №2 в нікелі значно більший - а, отже, твердість нижче, ніж в інтерметалідній фазі (№1). Відповідні цим відбиткам криві "навантаження-переміщення індентора" наведено на рис. 4.18, звідки випливає що максимальна глибина занурення індентора в нікель при навантаженні 5 мН становить близько 220 нм, тоді як в Ni₃Sn - лише 130 нм. Як відомо, твердість пропорційна квадрату лінійного розміру відбитка: отже, твердості фаз розрізняються приблизно втричі.



Рисунок 4.18 - Криві навантаження - переміщення наноіндентора для нікелевої (крива 1) інтерметалідної (крива 2), і змішаної (крива 3) фаз матеріалу Ni+6%Sn.

Побудовані за результатами цих випробувань гістограми (емпіричні щільності ймовірності) для матеріалів Ni+6%Sn i Ni+12%Sn наведено на рис. 4.19 і 4.20 відповідно. Результати апроксимації емпіричних гістограм функцією (4.9) показані на цих малюнках суцільною лінією, а ідентифіковані параметри розподілу наведені в перших двох колонках табл. 4.5. Ці дані якісно близькі до наведених на рис. 4.14 і в табл. 4.4. Це цілком очікуваний результат, оскільки розмір відбитка l становить порядку 1 мкм, тобто виконується умова $l \approx 0.1d$. Кількісна ж згода прогнозованих моделлю і виміряних значень є наслідком належного вибору вхідних параметрів для віртуального експерименту, див. розділ 4.6.3. Обчислені в [32] за формулою (4.5) емпіричні



Рисунок 4.19 - Розподіл твердості Ni+6% Sn ($c_2 = 0.15$): 200 відбитків з P = 5мН. Суцільна крива - апроксимація формулою (4.9)



Рисунок 4.20 - Розподіл твердості Ni+12% Sn ($c_2 = 0.30$): 200 відбитків з P = 5мН. Суцільна крива - апроксимація формулою (4.9)

середні дорівнюють 4.3 ГПа і 5.0 ГПа для Ni+6%Sn і Ni+12%Sn відповідно, тобто практично збігаються з отриманими в віртуальному комп'ютерному експерименті.

	Nano Indenter G200		ПМТ-3		ПМТ-3	
Прилад	індентор Берковича		індентор Вікерса		індентор Вікерса	
	<i>P</i> = 5 мН		<i>P</i> = 200 мН		P = 2 H	
Зразок	Ni+6%Sn	Ni+12%Sn	Ni+6%Sn	Ni+12%Sn	Ni+6%Sn	Ni+12%Sn
μ^1 , ГПа	3.55	3.83	2.08	2.02	1.39	1.44
<i>s</i> ¹ , ГПа	0.54	0.90	0.67	0.34	0.43	0.26
$μ^2$, ΓΠα	9.21	8.34	3.95	3.69	2.38	2.35
<i>s</i> ², ГПа	0.82	1.22	0.49	0.23	0.18	0.11
Е, ГПа	4,33	5,0	2.50	2.43	1.62	1.63
<i>SD</i> , ГПа	1,79	2.13	1.26	0.75	0,58	0,27

Таблиця 4.5 - Результати апроксимації емпіричних даних функцією (4.9)

В таблиці 4.5 також наведено результати аналогічного статистичного аналізу даних по мікротвердості (P = 200 мН) і макротвердості (P = 2 H) Ni+6%Sn i Ni+12%Sn, отриманих за допомогою твердоміра ПМТ-3. Ці істотно відрізняються від одержаних В комп'ютерному результати емпіричні середні були нечутливі експерименті, де ЛО величини навантаження. Тому зменшення середньої твердості по мірі збільшення навантаження однозначно пов'язане з розмірним ефектом твердості. При малих навантаженнях твердість сильно залежить від глибини відбитка: так, твердість по Вікерсу нікелю марки Ni 200 дорівнює HV = 1.7 ГПа для h > 20мкм, HV = 2.2 ГПа для h = 10 мкм і HV = 3.7 ГПа для h = 1 мкм. Останнє значення близько до μ^1 , одержаному шляхом статистичного аналізу масиву експериментальних даних для двох різних матеріалів, що дозволяє говорити як про достовірність цих даних, так і про застосовність методики для оцінки твердості окремих фаз структурно-неоднорідного матеріалу. В літературі

відсутня інформація про механічні властивості інтерметаліду Ni₃Sn. Дана методика прогнозує його твердість в межах 8.4 - 9.2 ГПа. Ці значення, так само як і залежність "навантаження - переміщення індентора" для Ni₃Sn (крива 3 на рис. 4.18) отримано вперше.

Таким чином, методика багаторазового індентування є перспективним способом вивчення поверхневих властивостей структурно-неоднорідних матеріалів. Ця методика застосовна до широкого кола багатофазних матеріалів, кераміки і металів і дозволяє оцінити середні значення властивостей окремих фаз композиту, а також їх об'ємний вміст. Наведені експериментальні та модельні результати по твердості композитних матеріалів свідчать про працездатність методики та її достатню роздільну здатність. Характерно, що розподіл твердості на рівні компонентів є нормальним, а на макрорівні змінюється в залежності від навантаження на індентор. При використанні техніки інструментального індентування із записом діаграми впровадження індентора аналогічний підхід може бути поширений на дослідження пружних і пластичних властивостей структурнонеоднорідних матеріалів. Функція (4.9) забезпечує задовільну апроксимацію результатів вимірювання твердості у всьому діапазоні співвідношень розміру відбитка і характерного розміру неоднорідності. Одержувані додаткові дані про досліджуваний матеріал включають оцінку ступеня неоднорідності твердості за зразком і її статистичні характеристики на різних масштабних рівнях і можуть бути використані для більш точного прогнозування зносу і оброблюваності структурно-неоднорідних матеріалів.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА СПОСОБУ ВИГОТОВЛЕННЯ БУРОВОГО ІНСТРУМЕНТУ ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ ІНТЕНСИВНОГО ЕЛЕКТРОСПІКАННЯ

В даному розділі наведено результати застосування розробленого КАМ та технології електроспікання до виготовлення інструменту, конкретно, бурових коронок. Особливість і перспективність вибраного підходу полягає в одночасності електроспікання КАМ і виробу, що виключає необхідність його повторного нагріву для високотемпературної пайки робочих елементів. Це сприяє збереженню вихідної якості алмазів і, як наслідок, підвищенню якості інструменту. При розробці технології виготовлення бурових коронок максимально використано теоретичні і дослідні результати, викладені у попередніх розділах. Разом з тим, їх "масштабування" і перенесення з лабораторних зразків на реальний інструмент не є тривіальною задачею і вимагає додаткових досліджень. Важливим є, зокрема, вибір раціонального режиму нагріву технологічного вузла для інтенсивного електроспікання коронок. Неприйнятність традиційного підходу "проб і помилок" до розв'язання даної проблеми зумовлена багатофакторністю та обмеженістю матеріальних і фінансових ресурсів. Вихід полягає у використанні методу комп'ютерного моделювання процесу електроспікання з урахуванням геометрії технологічного (принаймні, реальної вузла для вибору попереднього) параметрів силового та електричного навантаження.

5.1. Математична модель процесу інтенсивного електроспікання бурової коронки

Теоретичний аналіз теплових процесів, що протікають в технологічному вузлі для інтенсивного електроспікання при нагріві джоулевим теплом, базується на модельній крайовій задачі, сформульованій для системи рівнянь нестаціонарної теплопровідності й квазістаціонарної електропровідності

$$\rho_m C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = q(\mathbf{j}); \qquad \nabla \cdot \mathbf{j} = 0;$$
(5.1)

Тут **q** - тепловий потік, *T* - температура, ρ_m і C_p - відповідно густина і питома теплоємність. Перетік тепла задовольняє рівнянню Фур'є **q** = $-\lambda(T)\nabla T$, де $\lambda(T)$ - коефіцієнт теплопровідності. Потік електричного струму описується законом Ома **j** = $\nabla \varphi / \rho(T)$, де $\rho(T)$ - питомий опір.

Нагрів технологічного вузла відбувається шляхом перетворення енергії електричного струму в теплову енергію. Закон Джоуля-Ленца визначає потужність електричної енергії q, яка розсіюється струмом, що протікає у провіднику, як $q = \rho(T) \|\mathbf{j}\|^2$. Доля цієї енергії, яка виділяється у вигляді тепла, є $r = \eta q$, де η - коефіцієнт перетворення електричної енергії в теплову.

Рівняння (5.1) записано в загальному вигляді, з урахуванням температурної залежності всіх матеріальних параметрів. Крім того, враховується еволюція властивостей пористої заготовки КАМ (матеріалу робочих вставок) в процесі спікання. Зв'язок і нелінійність цих рівнянь обумовлена, по-перше, температурною залежністю електропровідності (питомого опору) матеріалу; по-друге, об'ємні джерела тепла в задачі теплопровідності визначаються електричним струмом, що протікає в об'ємі зразка. Деталі їх чисельного аналізу (скінченно-елементну дискретизацію по часовій та просторових координатах, алгоритми та результати тестування відповідних програмних засобів) наведено в [24, 27, 53].

Повна поверхня деталі технологічного вузла складається з частини S_p , де задано граничні умови (контакту з зовнішнім середовищем) і частини S_i , що контактує з поверхнею інших деталей технологічного вузла. Граничні умови мають вигляд заданого на цих поверхнях електричного потенціалу $\varphi = \varphi(\mathbf{x}, t)$; температури $T = T(\mathbf{x}, t)$; густини електричного струму $J = J(\mathbf{x}, t)$; питомого теплового потоку $q = q(\mathbf{x}, t)$, а також умов конвективного теплообміну $q=h(T - T^{\circ})$, де $h = h(\mathbf{x}, t)$ є коефіцієнт теплообміну, $T^{\circ} = T^{\circ}(\mathbf{x}, t)$ - температура оточуючого середовища. Оскільки комірка складається з окремих елементів, важливим моментом постановки задачі є формулювання контактних умов для тепло- і електропровідності та визначення значень контактних опорів. Контактні опори суттєвим чином впливають на протікання струму, виділення тепла та його перенос. Врахування контактних умов вносить додаткову (до температурної залежності фізичних властивостей матеріалів) нелінійність і ускладнює алгоритм розв'язання початково-крайової задачі, але є необхідним для адекватного опису електротеплофізичних процесів в об'ємі комірки.

Умови взаємодії між поверхнями деталей враховують теплопередачу і розсіяння тепла на границі контакту та потік електричного струму через зону контакту. Теплові потоки для теплопередачі і радіації в контакті мають вигляд $q_c = k_b(T_B - T)$ і $q_r = F_B(T_B - T_0)^4 - F(T - T_0)^4$ відповідно, де T - температура поверхні тіла, що розглядається, T_B - температура поверхні іншого тіла, T_0 - температура абсолютного нуля у вибраній температурній шкалі, $k_b(\overline{T})$ [Bt/(K·м²)] - контактна теплопровідність, $\overline{T} = \frac{1}{2}(T + T_B)$ - середня температура контакту, F і F_B - коефіцієнти випромінювання.

Потік електричного струму між контактними поверхнями моделюється співвідношенням $J = \gamma_b(\varphi_B - \varphi)$, де φ - електричний потенціал поверхні тіла, що розглядається, φ_B - потенціал поверхні іншого тіла і $\gamma_b(\overline{T})$ - контактна електропровідність. Розсіяна при протіканні струму через контактну зону електрична енергія $P = J(\varphi_B - \varphi) = \gamma_b(\varphi_B - \varphi)^2$ розподіляється між поверхнями тіл: $q = f \eta P$, $q_B = (1 - f) \eta P$, де f - множник, який визначає розподіл загального тепла між контактуючими поверхнями.

Розрахункова область являє собою, з огляду на симетрію конструкції, умов навантаження (і, як результат, відповідних фізичних полів), 1/4 радіального перетину технологічного вузла, показаного на рис. 5.1, з певною ідеалізацією геометрії, яка, втім, несуттєво впливає на розподіл електричного поля та температури в об'ємі комірки.



Рисунок 5.1 - Технологічний вузол для спікання коронок діаметром 76 мм

Схематизована осесиметрична геометрична та скінченоелементна модель (рис. 5.2) складається з таких елементів:



Рисунок 5.2 - Осесиметрична скінченоелементна модель технологічного вузла для електроспікання

 Робочий елемент коронки, матеріалом якого є заготовка КАМ: його механічні, тепло- і електрофізичні властивості описано у попередніх розділах
 Корпус коронки виготовлено зі сталі 20L: її властивості

$$\lambda_{20} = 54.1 - 3.510^{-3}T - 7.6310^{-5}T^{2} + 4.8810^{-8}T^{3}; d_{20} = 7800; C_{20} = 490 + 0.22T$$

3. Пуансон, виготовлений з жаростійкого сплаву ЕІ: його діаметр і висота дорівнюють 11 і 21 мм, відповідно. Температурно-залежні теплофізичні властивості сплаву (температура в °С):

$$\lambda_{_{EI}} = 11.62 + 0.0195T; \ d_{_{EI}} = 7900; \ C_{_{EI}} = 496.5 + 0.1735T$$

електроопір в діапазоні температур, що розглядається, приймається постійним і дорівнює 1.27 10⁻⁶ [Ом м].

4-5. Верхня плита 4 і підкріплюючі кільця 5 виготовлені зі сталі 20L: її властивості наведено вище.

6. Літографський камінь є електроізолятором (для розрахунків, його питомий

електроопір покладено рівним 10^5 Ом·м), а його теплопровідність та питома теплоємність дорівнюють відповідно 1 Вт/м·К та 400 кДж/кг·К.

7. Електродний графіт ЭГ-0, його електро- та теплофізичні властивості взято з довідника [108].

Зазначимо, що у двовимірній (осесиметричній) моделі робочий шар КАМ вважається суцільним, тоді як в реальному інструменті він складається з окремих елементів (зубців) специфічної форми, до того ж армованих калібруючими вставками з твесалу. Детальна тривимірна скінчено-елементна модель коронки представлена на рис. 5.3.



Рисунок 5.3 - Тривимірна скінчено-елементна модель коронки

З огляду на симетрію конструкції і зумовлену нею періодичність фізичних полів по кутовій координаті, розрахунки достатньо провести для сектора в 15° (1/48 загального об'єму технологічного вузла), що суттєво зменшує час обчислень. Частину тривимірної скінчено-елементної моделі технологічного вузла для спікання коронки показано на рис. 5.4: для наглядності, ряд деталей (зокрема, підкріплюючі кільця та ізолятори) опущено.



Рисунок 5.4 - Розрахункова схема технологічного вузла для електроспікання (тривимірна модель, 1/48 від загального об'єму вузла)

В обох моделях початкові і граничні умови вибрано таким чином, щоб вони максимально відповідали реальному процесу. В початковий момент часу t = 0 весь об'єм технологічного вузла має температуру $T = T_0$. При t > 0, на верхній плиті 4 (рис. 5.2) прикладено потенціал, який відповідає сумарній густині струму в експерименті (з огляду на симетрію задачі, на основі моделі потенціал є нульовим). На осі симетрії задано необхідні умови відсутності електричного потоків, решті вільних та теплового на поверхонь сформульовано умови конвективного теплообміну. Важливим моментом постановки задачі є задання контактних (як електричних, так і теплових) опорів на поверхнях деталей технологічного вузла. Амплітуда цих величин, в т.ч. їх залежність від температури і тиску детально досліджена в [24, 27], в даній роботі ми скористаємось одержаними там даними.

5.2. Чисельний аналіз електричного і температурного полів в технологічному вузлі

На рис. 5.5-5.7 наведено результати скінчено-елементного аналізу розподілу температури в технологічному вузлі для інтенсивного електроспікання бурових коронок в моменти часу t = 120, 240 та 360 секунд з

використанням осесиметричної моделі (рис. 5.2). Як видно з наведених рисунків, конструкція технологічного вузла (рис. 5.1) забезпечує локалізований і відносно рівномірний нагрів його центральної частини, а саме графітового нагрівача та вставок КАМ, що мають спікатись. Параметри нагріву вибирали з тим, щоб забезпечити якомога менший перепад температури по об'єму вставки для її повного і рівномірного спікання.



Рисунок 5.5 - Температурне поле після 120 сек нагріву



Рисунок 5.6 - Температурне поле після 240 сек нагріву



Рисунок 5.7 - Температурне поле після 360 сек нагріву

Розрахункові залежність максимальної та мінімальної температури в об'ємі вставки від часу для різних значень перепаду електричного потенціалу на вузлі наведено на рис. 5.8. Як видно, залежність від напруги є вельми суттєвою: якщо для dU = 0.3V вихід на температуру в 900°С вимагає 5 хвилин і при цьому протягом останньої хвилини температура вставки знаходиться в "робочому" діапазоні від 800 до 900°С, а для



Рисунок 5.8 - Максимальна і мінімальна температура у вставці КАМ як функція часу для напруги на вузлі dU = 0.3 В і dU = 0.4 В

dU = 0.4В температура 1000°С досягається за одну хвилину, а діапазон від 800 до 1000°С проходиться за лічені секунди. До того ж, у цьому випадку градієнт температури на вставці є вищим, що негативно позначається на якості КАМ. З огляду на вказане, вибрано параметри струму, який забезпечує нагрів робочої частини вузла для спікання за 5-6 хвилин.

Зрозуміло, що осесиметрична модель (рис. 5.2) є наближеною і не враховує деталей геометрії коронки (рис. 5.3). Для оцінки впливу останніх на температурний режим спікання розглянуто подану на рис. 5.4 уточнену, тривимірну модель технологічного вузла. Параметри нагріву відповідають даним, представленим на рис. 5.5 - 5.7. Нижче наведено деякі результати скінченоелементного аналізу даної моделі

Так, на рис. 5.9 - 5.10 показано розподіл електричного потенціалу по об'єму вузла. Як і слід було очікувати, на початковій стадії спікання основний перепад потенціалу спостерігається на пресовці КАМ, електричний опір якої є вельми значним. Втім, в процесі спікання він значно зменшується, що призводить до перерозподілу електричних полів і зниженню потужності теплових джерел Джоуля-Ленца в об'ємі КАМ. Це, в свою чергу, є чинником





Рисунок 5.9 - Розподіл електричного потенціалу після 30 секунд нагріву

Рисунок 5.10 - Розподіл електричного потенціалу після 360 секунд нагріву

зменшення температурних градієнтів в зоні спікання, що має позитивно впливати на якість виробу. Розрахункові дані щодо температури (рис. 5.11 - 5.14) підтверджують дану тезу: якщо після 60 сек спікання (рис. 5.11) перепад температури на вставці складає порядку 200°С, то на завершальній стадії процесу він не перевищує 60°С (рис. 5.14 та 5.15).



Рисунок 5.11 - Температурне поле після 60 секунд нагріву





Рисунок 5.12 - Температурне поле після 120 секунд нагріву



Рисунок 5.14 - Температурне поле після 360 секунд нагріву



Рисунок 5.15 - Температурне поле у вставці КАМ після 360 секунд нагріву

Порівняння даних по швидкості нагріву, одержаних за дво-і тривимірними моделями, наведено на рис. 5.16. Як свідчать ці дані, обидві моделі передбачають практично один і той же час виходу на температуру в 900°С. Разом з тим, тривимірна модель прогнозує більш повільний нагрів на початковій стадії спікання, що обумовлено згаданими вище факторами, а також суттєво менший перепад температури по об'єму робочої вставки з КАМ. Одержані дані використано при виборі режиму ІЕС бурової коронки.



Рисунок 5.16 - Максимальна і мінімальна температура у вставці КАМ як функція часу: розрахунок за дво-і тривимірними моделями
5.3. Спосіб виготовлення бурового інструменту без повторного нагріву алмазів. Розробка конструкції та виготовлення технологічного оснащення

В результаті попередніх комплексних досліджень процесу інтенсивного електроспікання КАМ [27, 43, 106, 109] було отримано зразки в вигляді циліндрів та кільцевих сверл діаметром 10 мм з високими експлуатаційними характеристиками. Втім, пряме перенесення встановлених у вказаних роботах оптимальних технологічних параметрів і режимів електроспікання на процес виготовлення бурової коронки не є можливим з огляду на ряд суттєвих перешкод. Одна з них полягає у нерівномірному нагріві секторів бурової коронки при високих швидкостях нагріву. Причиною цього явища є те, що навіть мала несоосність елементів комірки для спікання призводить до варіації тиску (і отже, контактних опорів) від вставки до вставки. Вказані проблеми не дозволяють перенесення параметрів спікання модельних зразків на процес виготовлення бурової коронки, тому було проведено належну корекцію та оптимізацію параметрів процесу спікання. З урахуванням наведених в підрозділі 5.2. даних чисельного моделювання та можливостей наявного устаткування щільність струму було зменшено до 7-8 А/мм², що призвело до зростання часу, необхідного для досягнення температури 850°С, до 5-6 хв. Збільшення часу спікання також дозволило досягнути рівномірного нагріву секторів коронки.

Раніше проведеними дослідженнями [33] встановлено, що при напіканні алмазовмісної матриці на суцільний металевий корпус відбувається значний тепловідвід з зони спікання, що призводить до збільшення часу спікання і, як наслідок, зниження міцності алмазів і зв'язки. В зв'язку з цим нами запропоновано спікати алмазовмісну матрицю з кільцем висотою 30 мм, виходячи із конструктивних даних повнорозмірних коронок. Доробка коронки в подальшому здійснювалась шляхом приварювання спеченого кільця до корпусу коронки. Також слід зазначити, що запропонований в роботі [33] спосіб брикетування алмазовмісного шару на корпус є дуже трудомістким, тому запропоновано варіант брикетування алмазовмісних елементів (секторів) коронки з наступним їх спіканням з одночасним припіканням до сталевого кільця. Брикетування сегментів в розробленій раніше тримісній пресформі не дало позитивних результатів внаслідок неможливості отримання сегментів однакової висоти. Це ускладнювало зборку вузла для спікання і призводило до неоднорідності нагріву в процесі спікання та суттєвого спотворення геометрії спеченої коронки. З огляду на вказане, було розроблено 12-місну пресформу для брикетування алмазовмісних елементів (рис 5.17 - 5.18), яка дозволяє отримувати елементи з однаковими геометричними розмірами (рис 5.19).

Також було проведено пошук оптимального матеріалу контейнера. Найбільш придатним виявився цільний точений контейнер з мармуру або літографського каменю, який не дає усадки при нагріванні під тиском і дозволяє отримати виріб, розміри якого практично не відрізняються від заданих. В той же час складність виготовлення суцільного контейнера і дефіцит вказаних матеріалів суттєво підвищують вартість конструкції і виробу в цілому, тому при масовому виробництві контейнери доцільно виготовляти з порошкових сумішей цементу та різних типів наповнювачів або гіпсу. Розроблено технологічну інструкцію для виготовлення контейнерів діаметром 90 мм і висотою 35мм.

Запропонований в роботі [33] технологічний вузол для спікання коронок модифіковано у відповідності з геометричними розмірами корпуса коронки (рис. 5.20). Також було удосконалено оснастку для центрування вузла для спікання коронок по вертикальній осі преса. Для електроспікання коронок було використано установку, описану в роботі [33]. Джерелом живлення є зварювальний трансформатор потужністю 35 кВт. Змінюючи схему підключення первинних обмоток трансформатора на вторинній обмотці, можливо отримати напругу 4.0, 5.0, 6.0 або 7.5 В, що дає можливість варіювати параметри спікання. Як показано в [33], довготривале спікання є неприйнятним, оскільки це призводить до окислення компонентів зв'язки і деградації алмазів. Для зменшення часу спікання до 5-6 хв. було проведено модернізацію електричної частини установки, яка включала, зокрема, збільшення поперечного перерізу контактних шин вторинної



Рисунок 5.17 - Компоненти оснастки для брикетування сегментів з КАМ для бурової коронки 76 мм.



Рисунок 5.18 - Оснастка для брикетування сегментів з КАМ для бурової коронки 76 мм

обмотки силового трансформатора до 250 мм², заміну тоководів первинної обмотки та ін. Також було проведено доопрацювання магістралей пневмопресу для використання з новим компресором на 8 атм, внаслідок чого максимальне зусилля пресу збільшено до 40 т.



Рисунок 5.19 - Брикетовані сегменти КАМ для бурової коронки

Процес виготовлення бурової коронки за технологією інтенсивного електроспікання включає такі етапи. Для виготовлення заготовок алмазовмісних робочих елементів на алмази марки AC160T зернистістю 415/350 методом грануляції наносився шар хрому. Змішування порошків металів в пропорції Ni (70%), Cu (20%), Sn (10%) проводилось у барабанному млині з використанням шарів з BK6 в режимі сухого розмелювання.

Брикети в вигляді сегментів формували одновісним двохстороннім холодним пресуванням в стальній 12-місній пресформі діаметром 76мм під тиском 500 МПа. Сегменти спікалися з одночасним напіканням на кільце висотою 30 мм, діаметром 76 мм в контейнері з будівельного цементу. В якості нагрівача використовувався електродний графіт.

Електроспікання здійснювалось при таких значеннях технологічних параметрів: струм в первинній обмотці на початку спікання складав 60А, в кінці 90А, час спікання - 390 секунд, тиск пневмокомпресора - 3 атм, що

відповідало осьовому тиску 150 МПА в зоні спікання. Контроль спікання проводився по величині усадки. Максимальна гаряча усадка становила 2 мм. Охолодження відбувалося під тиском на протязі 1 год.



Рисунок 5.20 - Вузол для електроспікання з стальним кільцем для напікання сегментів і графітовим нагрівачем

Після розбору вузла спікання і очистки коронок (Рис 5.21) геометричні розміри виробу складали: зовнішній діаметр 78,5 мм, внутрішній діаметр 57 мм.



Рисунок 5.21 - Сегменти КАМ, напечені на сталеве кільце висотою 30мм

Відхилення діаметрів пояснюється тим, що при нагріванні відбувається усадка графітового нагрівача і часткове вигорання контейнера, яка під тиском заповнюється алмазовмісним композитом. Тому одною із задач подальшого вдосконалення даної технології являється підбір матеріалів контейнера і використання більш якісного графітового нагрівача з відповідними характеристиками або вирішення питання вибору необхідних початкових геометричних розмірів шляхом коригування розмірів деталей вузла спікання. В подальшому кільце з сегментами приварювалось до сталевого корпусу і приводилось до вигляду гостованої коронки типу БС20 (рис. 5.22).



Рисунок 5.22 - Загальний вигляд дослідної бурової коронки діаметром 76мм

5.4. Результати стендових випробувань бурових коронок діаметром 76 мм, одержаних за технологією інтенсивного електроспікання

випробовування на зносостійкість модельних Попередні зразків які являли собою окремо виготовлені циліндричні бурових коронок, алмазовмісні сегменти закріплені на корпусі механічно чи методом електрозварювання показали їх високу ефективність при бурінні сильно абразивного пісковику [110]. Випробування одиночних циліндричних вставок на машині тертя [109] показали, що при зношуванні (бурінні) абразивного пісковику зносостійкість зразків КАМ виготовлених методом

електроспікання значно (до 10 разів) перевищує зносостійкість сегментів КАМ серійних бурових коронок, виготовлених методом інфільтрації. Так, дослідна бурова коронка, яка являла собою 6 циліндричних вставок, приварених до стального корпусу, при лабораторних випробуваннях показала зносостійкість та продуктивність, яка знаходиться на одному рівні з серійною коронкою типу БС20. На завершальному етапі роботи проведено дослідження зносостійкості виготовлених методом електроспікання дослідних бурових коронок діаметром 76 мм, оснащених термостійкими монокристалічними синтетичними алмазами АС160Т 415/350 мкм у виробничих умовах Державного підприємства АЛКОН-ДІАМАНТ НТАК "Алкон" (Київ) [111].

Лабораторні випробування бурових коронок проводились згідно методики, викладеної у розділі 2.4. Під час випробувань кожною коронкою пробурено 1 м граніту, що забезпечує достовірні данні по величині лінійного зношування породоруйнівних елементів коронки. Проведені лабораторні випробування показали, що дослідний зразок бурової коронки при вказаних режимах буріння здатен руйнувати гірську породу середньої та високої твердості. Відриву секторів від корпусу бурової коронки і крихкого руйнування матриці КАМ не спостерігалося.



Рисунок 5.23 - Вигляд секторів алмазовмісної матриці після буріння

Інтенсивність зношування визначалась як відношення лінійного зношування до величини проходки і складала 0,12 мм/м. Середня швидкість буріння складала 1,05 м/год. Візуальні дослідження на оптичному мікроскопі поверхні сегментів з КАМ дослідної коронки після буріння показали, що матриця зношувалась рівномірно. На деяких сегментах спостерігались незначні сліди налипання фрагментів зруйнованої породи (рис 5.24), що могло бути пов'язано з недостатньою інтенсивністю промивки водою.



(a)





Рисунок 5.24 - Поверхня сегменту коронки після буріння

Зниження швидкості буріння від 2,6 м/год в першому рейсі до 0,6 м/год в останньому рейсі, на нашу думку, пов'язане з зависанням коронки на калібруючих вставках із твесала, що підтверджується аномальним ступінчатим зношуванням калібруючих вставок (Рис. 5.25).



Рисунок 5.25 - Аномальне ступінчате зношування калібруючої вставки з

твесалу

Оскільки спостерігався значний виліт алмазів з матриці і збереження більшості ріжучих граней в процесі випробування (Рис 5.24) то нами було зроблено припущення, що зниження швидкості буріння не пов'язано з засалюванням зв'язки або затупленням алмазних кристалів. Отримані характеристики зношування та продуктивності дослідних коронок знаходяться на одному рівні з відповідними параметрами серійних коронок. Результати випробувань [111] наведено в Табл.5.1.

	W	Режим обробки/Параметри			ν			
	Зношування при вскритті, м	Обороти, об∖хв	Осьове навантаження, кгс	Проходка, мм	Час, год	Зношування, мм	Інтенсив. зношування, мм/м	ШІвидкість прохідки, м/год
К-1 (вскриття Н=50 мм)	0,66							
К-2 (вскриття H=100 мм)	1,02							
Коронка №1 дослід 1		500	800	250	0,23	0,097	0,39	1,1
дослід 2		500	800	250	0,2	0,066	0,26	1,3
Коронка №2 дослід 1		500	1250	300	0,12	0,685	2,28	2,5
дослід 2		500	1000	170	0,24	0,008	0,05	0,71
Коронка №3 дослід 1		500	1000	250	5хв.	0,046	0,18	2,6
дослід 2		500	1000	230	0,25	0,004	0,02	0,92
дослід 3		500	1000	150	0,27	0,026	0,17	0,6

Таблиця 5.1 - Результати випробувань електроспеченої бурової коронки

Дослідно-промислова перевірка в умовах АЛКОН-ДІАМАНТ НТАК "Алкон" (Київ) показала, що оснащені розробленим КАМ дослідні бурові коронки перевищують виготовлені методом просочування серійні коронки БС20 зі зв'язкою ВК8-мідь по швидкості буріння в 1,25 рази, за проходкою - в 1,18 рази. Технічний акт випробувань наведено у додатку А.

5.5. Рекомендації щодо раціонального вибору параметрів порошкових сумішей та технологічних параметрів процесу для виробництва КАМ методом інтенсивного електроспікання

Для реалізації процесу електроспікання вставок з КАМ Ø9-10мм необхідне устаткування з такими характеристиками:

1	
зусилля пресу	- 2т,
робочий хід	- 20 мм,
ширина і висота вікна	-200×200 мм.
2. Прес для пресування брикет	iB:
зусилля пресу	- Зт,
робочий хід	- 40 мм.
3. Джерело вторинного живле	ення
напруга	- 3 B,
струм	- 1,5 - 2 кА,
потужність	- до 10 кВт.
4. Пнемо компресор -	робочий тиск 3 атм.

5. Пресформи :

1. Прес лля спікання:

Для попереднього брикетування КАМ,

для брикетування контейнера для спікання з літографського каменю.

Для реалізації процесу електроспікання бурових коронок Ø76мм необхідно устаткування з такими характеристиками:

1. Прес для спікання:

зусилля пресу	- 15т,
робочий хід	- 40 мм,

ширина і висота вікна	-280×280 мм.
2. Прес для брикетування ро	бочого шару:
зусилля пресу	- 100т,
робочий хід	- 40 мм,
ширина і висота вікна	- 150 мм і 120 мм,

3. Прес для брикетування контейнерів (зовнішній діаметр 86 мм, внутрішній діаметр 76 мм, висота 40 мм):

зусилля пресу	-100 т,
ширина і висота вікна	- 150 мм и 120 мм,
робочий хід	- 40 мм.

4. Джерело вторинного живлення

напруга	- 3 B,
струм	- 10 - 12 кА,
потужність	- 40 кВт.
. п	

5. Пнемо компресор - робочий тиск 6 атм.

6. Пресформи :

для брикетування алмазоносного робочого шару,

для брикетування контейнера та технологічних корків з цементних сумішей або літографського каменю.

Вибір порошкової суміші здійснюється у відповідності до типу оброблюваного матеріалу. Оскільки зі збільшенням концентрації олова підвищується твердість зв'язки КАМ, то для помірно твердих і дуже абразивних порід слід використовувати композити 3 високими концентраціями олова (10% і більше). Для твердих і малоабразивних порід оптимальними є КАМ з концентрацією олова 4-8%. Для підвищення шільності пресовки після попереднього (холодного) пресування та функціональності спечених КАМ доцільно додавати 10-20% міді замість нікелю. Перспективним з точки зору підвищення зносостійкості зв'язки КАМ і композиту у цілому є використання у якості наповнювача зв'язки дрібнозернистих порошків тугоплавких сполук.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в дисертаційній роботі розв'язано важливу науковотехнічну задачу, яка полягає у встановленні закономірностей формування структури і властивостей композиційних алмазовмісних матеріалів зі зв'язкою на основі Ni-Sn при інтенсивному електроспіканні, що дозволило за рахунок оптимізації параметрів технологічного процесу, складу і структури КАМ розробити і реалізувати високоефективну технологію виробництва алмазних бурових коронок.

В ході теоретичних досліджень:

- запропоновано макрокінетичну модель процесу формування інтерметалідів в системі Ni-Sn в неізотермічних умовах;

 розвинуто мікромеханічну модель КАМ з недосконалим контактом алмаззв'язка, яка забезпечує прогнозування теплопровідності КАМ та оцінку контактної провідності міжфазної границі;

- розвинуто методику множинного індентування як перспективний спосіб дослідження поверхневих властивостей структурно-неоднорідних тіл, який дає оцінку як середніх значень властивостей окремих фаз і композиту в цілому, так і ступеню неоднорідності твердості на різних масштабних рівнях.

В ході експериментальних досліджень:

 розроблено багатокомпонентну зв'язку КАМ на основі Ni-Sn, яка забезпечує інтенсивне електроспікання за наявності обмеженої долі рідкої фази;

- з використанням системи комп'ютерного моніторингу встановлено закономірності інтенсивного електроспікання зв`язки КАМ системи Ni-Cu-Sn;

досліджено мікроструктуру та механічні властивості електроспечених
 зв'язок системи Ni-Cu-Sn та КАМ на їх основі;

 розроблено комп'ютеризований пристрій для вимірювання теплопровідності твердих тіл, з допомогою якого досліджено теплофізичні властивості зв'язки і КАМ на її основі.

В результаті проведених досліджень встановлено, що:

1. Інтенсивне електроспікання в присутності рідкої фази є перспективним методом виготовлення КАМ для бурового і породоруйнівного інструменту. Встановлено, що електронагрів під тиском 150 МПа порошкової суміші Ni+12%Sn+алмаз до 900°C за 10 секунд з наступною витримкою протягом 30 секунд забезпечує одержання КАМ з практично безпористою зв'язкою, яка складається лише з нікелю та інтерметаліду Ni₃Sn, при збереженні вихідної якості алмазів. Спікання не потребує відновлювальної чи захисної атмосфери, що значно спрощує технологічний процес, а обмеженість зони нагріву і швидкоплинність процесу знижують енерговитрати на порядок у порівнянні з традиційними технологіями. Встановлено доцільність використання міді як легуючої добавки для підвищення міцності і пластичності КАМ, хрому як ефективного карбідоутворюючого елементу та тугоплавких сполук на основі карбідів та боридів перехідних металів (WC, TiC, TiB₂ та інші) в якості наповнювача (до 15-20%) для підвищення зносостійкості зв'язки.

2. Вперше досліджено закономірності процесу електроспікання під тиском багатокомпонентних систем в присутності рідкої фази, які полягають в значному підвищенні електропроводністі і інтенсивності нагрівання зразка, збільшенні швидкості усадки (в два рази при тиску 150 МПа) та підвищенні фізико-механічних властивостей і зносостійкості спечених зразків у порівнянні з твердофазним спіканням. Визначено оптимізовані під процес інтенсивного електроспікання склад вихідної суміші та діапазон значень технологічних параметрів, які забезпечують одержання безпористого КАМ.

3. Встановлено, що провідними механізмами консолідації КАМ системи Ni-Sn при IEC є термоактивована пластична деформація частинок порошку нікелю, плавлення олова і його масоперенос в пористій пресовці та хімічна взаємодія компонентів зв'язки з утворенням інтерметалідних сполук, переважно Ni₃Sn₄ і Ni₃Sn.

4. Розроблено макрокінетичну модель процесу формування інтерметалідів системи Ni-Sn в порошковій суміші при неізотермічних умовах на базі рівнянь балансу мас, закону Ареніуса та закону діючих мас, яка забезпечує

прогнозування тривалості хімічних реакцій в залежності від складу композиції і температури з похибкою 10-20%. Зокрема, для Ni+12%Sn модель передбачає завершення реакцій за 30 секунд при 900°C, тоді як при 800°C на це потрібно до 5 хвилин.

5. Встановлено, що межа плинності і твердість одержаних інтенсивним електроспіканням сплавів на основі Ni-Sn зростають зі збільшенням масового вмісту олова від 2% до 16% і є значно (в два рази для Ni+16%Sn) вищими у порівнянні з чистим нікелем внаслідок формування гетерогенної мікроструктури з включеннями інтерметалідних сполук у якості армуючої фази пластичної нікелевої матриці. Вказана мікроструктура забезпечує високу міцність і пластичність зв'язки, 40% деформація стиску якої не приводить до макроруйнування.

6. Показано, що адгезійно-активні сполуки мають суттєвий вплив на теплофізичні властивості КАМ. Зокрема, модифікація міжфазної границі алмаз - зв'язка Ni+6%Sn шляхом механічного нанесення (накатки) шару порошку хрому товщиною 3-5 мкм на поверхню алмазів підвищує її контактну теплопровідність на порядок, до значення 2,3·10⁷ Вт/(м²·K), характерного для випадку хімічного зв'язку фаз. Як наслідок, ефективна теплопровідність алмазовмісного композиту зростає на 15 - 25%.

7. З використанням розвинутої методики множинного індентування визначено статистичні параметри твердості зв'язки Ni-Sn, а саме середні значення твердості окремих фаз та композиту в цілому, а також ступінь неоднорідності твердості зразка на різних масштабних рівнях. Вперше одержано оцінку твердості армуючої фази зв'язки - інтерметаліду Ni₃Sn, яка становить 2,4 ГПа, 3,7-3,9 ГПа і 8,4-9,2 ГПа при навантаженні 2H, 200мH і 5мH відповідно.

8. Запропонована високоефективна енергоощадна технологія електроспікання забезпечує виготовлення в одному циклі двох коронок без попереднього спікання робочих елементів за час 5-6 хв. при потужності нагріву ~40 кВт та енерговитратах до 2 кВт-год на коронку.

9. Дослідно-промислова перевірка у виробничих умовах Державного підприємства АЛКОН-ДІАМАНТ НТАК "Алкон" (Київ) показала, що виготовлені за технологією ІЕС дослідні бурові коронки, оснащені розробленим КАМ, перевищують виготовлені методом просочування серійні коронки БС20 зі зв'язкою ВК8-мідь по швидкості буріння в 1,25 рази, за проходкою - в 1,18 рази.

Практична значущість роботи визначається тим, що

- отримано комплекс нових даних щодо впливу кінетики технологічних параметрів IEC на фізико-механічні та експлуатаційні властивості КАМ;

- розвинуті методики вимірювання теплопровідності і множинного індентування та розроблені теоретичні моделі можуть бути застосовані до широкого кола багатофазних матеріалів, а одержана з їх використанням інформація є важливою при прогнозуванні працездатності, зношування та оброблюваності структурно-неоднорідних матеріалів;

- визначено оптимальні технологічні параметри IEC, розроблено технологічні інструкції та рекомендації щодо вибору багатокомпонентних порошкових сумішей для виробництва КАМ методом інтенсивного електроспікання;

- розроблений високоефективний енергоощадний спосіб інтенсивного електроспікання бурових коронок є потенційною основою промислової технології виготовлення алмазного інструменту.

Перспективні напрямки продовження досліджень полягають в

 дослідженні фізичних механізмів ущільнення і консолідації при електроспіканні багатокомпонентних систем в присутності обмеженої долі рідкої фази і розробці відповідних теоретичних моделей;

- застосуванні методу інтенсивного електроспікання для консолідації порошків субмікро- і нанорозмірного діапазонів та їх сумішей;

- удосконаленні розробленого технологічного процесу (оптимізації конструкції технологічного вузла, застосуванні змінного в часі режиму термосилового навантаження, імпульсного струму і т.д.) та засобів автоматизованого керування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

- Сверхтвердые материалы. Получение и применение: в 6 т. / Под общей редакцией Н. В. Новикова. Т.З. Композиционные инструментальные материалы. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2005. – 280 с.
- Вовчановский И. Ф. Породоразрушающий инструмент на основе славутича для бурения глубоких скважин / Вовчановский И. Ф. - Киев: Наук.думка, 1979. - 205 с.
- Майстренко А. Л. Композиционные алмазосодержащие материалы / А. Л. Майстренко. – Киев: Наук. думка, 2014. – 342 с.
- Цыпин Н. В. Износостойкость композиционных алмазосодержащих материалов для бурового инструмента / Н. В. Цыпин. – Киев: Наукова думка, 1983. – 210 с.
- Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов / Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, И. А. Лавриненко, Я. Ф. Моцак. – Киев: Наукова думка, 1977. – 188 с.
- Синтетические алмазы в геологоразведочном бурении / Бугаев А. А., Лившиц В. Н., Иванов В. В. и др. – Киев: Наукова думка, 1978. – 232 с.
- Бондаренко Н.А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник Киев: Институт сверх-твердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. 456 с.
- Лоладзе Т. Н. Синтетические алмазы в промышленности / Т. Н. Лоладзе, Г. В. Бокучава. – Киев: Наукова думка, 1974. – 149 с.
- Гаргин В. Г. Влияние продолжительности нагрева на прочность синтетических алмазов / В. Г. Гаргин // Сверхтвердые материалы. 1980. № 6. С. 23–25.

- Шатохін В.В. Закономірності зв'язку між довговічністю утримання алмазних зерен при циклічному навантаженні і фізико-механічними властивостями металевих зв'язок: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01/ Шатохін Володимир Володимирович, ІНМ НАНУ. – Київ, 2010. – 143с.
- Применение вакуумной технологии и адгезионно- активных металлов и сплавов при изготовлении алмазных буровых коронок / Ю. В. Найдич,
 В. П. Уманский, Т. Б. Коноваленко и др. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2002. – Вып. 35. – С. 120 – 126.
- Тучинский Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки / Л. И. Тучинский. – М.: Металлургия. – 1986. – 270 с.
- 13. Garay J. E. Current-activated, pressure-assisted densification of materials / J.
 E. Garay // Annual Reviews in Materials Research. 2010. Vol. 40. P.
 445 468.
- Munir A. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / A. Munir, V. Quach // Journal of American Ceramic Society. – 2010. – Vol. 94. – P. 1 – 19.
- Grasso S. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008 / S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza // Science and Technology of Advanced Materials – 2009. – P. 10.
- Райченко А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А. И. Райченко. М.: Металлургия. 1987. 128 с.
- Spark plasma sintering of alumina / Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao et al. //
 Journal of American Ceramic Society. 2002. Vol. 85. P. 1921 1927.
- Райченко А. И. Теория спекания металического порошка импульсним электрическим розрядом / А. И. Райченко // Порошковая металургия. – 1985. – № 1. – С. 29 – 33.

- Андрущик Л. О. Фізичні основи електроконтактного спікання порошкових матеріалів / Л. О.Андрущик, Ю. В. Корнюшин, С. П. Ошкадьоров // Вісник АН УРСР. – 1988. – № 3. – С. 21.
- Метод исследования процесса высокоскоростного резистивного электроспекания порошковых материалов / В. Гершель, С. Зигель, Л. О. Андрущик и др. // Порошковая металлургия. – 1986. – № 2. – С. 23 – 25.
- Майстренко А. Л. Интенсивное электроспекание алмазосодержащих композиционных материалов / А. Л. Майстренко, С. А. Иванов, В. П. Переяслов, М. Н. Волошин // Сверхтвердые материалы. 2000. № 5. С. 39–45.
- Кущ В. И. Исследование механизма и кинетики уплотнения при интенсивном электроспекании. Сообщение 1. Лабораторные исследования / В. И. Кущ, С. А. Иванов, А. Л. Майстренко, В. П. Переяслов // Сверхтвердые материалы. – 2007. – №2. – С. 18–25.
- Кущ В. И. Исследование механизма и кинетики уплотнения пористого тела при интенсивном электроспекании. Сообщение 2. Теоретическая модель и ее проверка / В. И. Кущ, С. А. Иванов, А. Л. Майстренко, В. П. Переяслов // Сверхтвердые материалы. – 2007. – №4. – С. 21 – 29.
- Кущ В. И. Исследование механизма и кинетики уплотнения пористого тела при интенсивном электроспекании. Сообщение 3. Прогнозирование кинетики усадки и сравнение с экспериментом / В. И. Кущ, С. А. Иванов, А. Л. Майстренко, В. П. Переяслов // Сверхтвердые материалы. – 2007. – №5. – С. 49 – 56.
- Bobrovnitchii G. S. Electrosintering production of novel grade diamond composites / G. S. Bobrovnitchii, S. N. Monteiro, R. C. Tardim // Materials Science Forum. – 2010. – 660. – P. 854 – 859.
- 26. Подоба Я. О. Вплив технологічних параметрів інтенсивного електроспікання на працездатність вставок, виготовлених з

композиційних алмазовмісних матеріалів на кобальтовій зв'язці / Я. О. Подоба, В. П. Переяслов, В. М. Сердюк, Л. М. Бологова // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 2. – С. 40 – 50.

- 27. Подоба Я. О. Закономірності ущільнення та формування властивостей композиційних алмазовмісних матеріалів на металевій зв'язці при інтенсивному електроспіканні : автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук : спец. 05.02.01 "Матеріалознавство" / Подоба Ярослав Олександрович. Київ, ІНМ НАНУ. 2012. 20 с.
- Towards a better understanding of nickel/diamond interactions: the interface formation at low temperatures / B. B. Bokhonov, A. V. Ukhina, D. V. Dudina et al. // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 51799 51806.
- Пат. 20674 А Україна, МПК В22F 3/14. Технологічний вузол для електроспікання алмазовмістких виробів / В. П. Переяслов, А. Л. Майстренко, С. А. Іванов. Заявл. 14.03.97, Опубл. 15.10.01. Бюл.№ 9.
- Шмегера Р. С. Вплив контактної провідності міжфазної границі "алмазметалева зв'язка" на теплопровідність алмазовмісних композитів. / Р. С. Шмегера, Я. О. Подоба, В. І. Кущ, А. С. Бєляєв // Сверхтвердые материалы. – 2015. – № 4. – С. 39 – 52.
- 31. ГОСТ 9450—76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
- Кущ В. И. Методика множественного индентирования для определения параметров твердости структурно-неоднородных материалов / В. И. Кущ, С. Н. Дуб, Р. С. Шмегера, Ю. В. Сирота // Сверхтвердые материалы. – 2015. – № 3. – С. 40 – 51.
- 33. Дутка В. А. Моделювання процесу дифузії при інтенсивному електронапіканні під тиском порошкової суміші на металічну основу / В. А. Дутка, А. Л. Майстренко, С. А. Іванов, В. П. Переяслов // Сверхтвердые материалы. 2007. № 1. С. 60 72.

- Скороход В. В. Порошковые материалы / Скороход В. В. Киев: Техника. – 1982. – 168 с.
- 35. Найдич Ю. В. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита / Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко. – Киев : Наукова думка. – 1967. – 178 с.
- Yu H. Solder/substrate interfacial reactions in the Sn-Cu-Ni interconnection system / H. Yu, V. Vuorinen, J. K. Kivilahti // Journal of Electronic Materials. – 2007. – Vol. 36. – P. 136 – 146.
- Schmetterer C. Cu-Ni-Sn: A key system for lead-free soldering / C. Schmetterer, H. Flandorfer, Ch. Luef, A. Kodentsov, H. Ipser // Journal of Electronic Materials. 2009. Vol. 38. P. 10-24.
- 38. Bader S. Rapid formation of intermetallic compaunds by interdiffusion in the Cu-Sn and Ni-Sn systems / S. Bader, W. Gust, H. Hieber // Acta metall. mater. – 1995. – Vol. 43. – P. 329 – 337.
- Klepser C.A. Growth of intermetallic phases at low temperature / Klepser
 C.A. // PhD Thesis, MIT. 1996. 138 p.
- Nash P. Thermodynamic calculation of phase equilibria in the Ti–Co and Ni– Sn systems / P. Nash, H. Choo, R. B. Schwarz // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33. – P. 4929 – 4936.
- 41. Gupta K. P. An expanded Cu-Ni-Sn system / K. P. Gupta // Journal of Phase
 Equilibria. 2000. Vol. 21. P. 479 484.
- 42. Schmetterer C. A new investigation of the system Ni-Sn / C.Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter et al.// Intermetallics. 2007. Vol. 15. P. 869 884.
- 43. Шмегера Р. С. Интенсивное электроспекание металлических матриц алмазосодержащих композитов в присутствии жидкой фазы / Р. С. Шмегера // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб.

науч. тр. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2011. – Вип. 14. – С. 507 – 510.

- 44. Кущ В. І. Механічні властивості одержаної інтенсивним електроспіканням двокомпонентної металевої зв'язки КАМ на основі нікелю / В. І. Кущ, А. Л. Майстренко, Р. С. Шмегера // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2013. – Вип. 16. – С. 513 – 520.
- 45. Şimşir M. Effects of composition and sintering temperature on the mechanical properties of diamond reinforced metal matrix composites / M. Şimşir, K. E. Öksüz // Journal of Superhard Materials. 2013. № 6. C. 52 68.
- 46. Kattner U. R. Phase Biagrams for gead-aree iolder φlloys / U. R. Kattner // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2002. – Vol. 54. – P. 45 – 51.
- 47. Ghosh G. Thermodynamic modeling of the Ni-Pb-Sn system / G. Ghosh // Metall. Mater. Trans. A. – 1999. – Vol. 30. – P. 1481 – 1494.
- 48. Gur D. Reactive isothermal solidification in the Ni–Sn system / D. Gur, M. Bamberger // Acta Materialia. 1998. Vol. 46. P. 4917 4923.
- 49. Choi W. K. Prediction of primary intermetallic compound formation during interfacial reaction between Sn-based solder and Ni substrate / W. K. Choi, H. M. Lee // Scripta Materialia. 2002. Vol. 46. P. 777 781.
- 50. Van Beek J. A. Multiphase diffusion in the systems Fe-Sn and Ni-Sn / J.
 A.van Beek, S. A. Stolbe, F. J. J. van Loo // Z. Metallkde. 1982. Vol. 73,
 № 7. P. 439 444.
- 51. Еременко В. Н. Контактные реакции при растекании олова в никеле / В.
 Н. Еременко, Н. Д. Лесник, Л. И. Кострова, П. А. Верховодов // Порошковая металлургия. 1985. № 3. С. 31 34.

- Laurila T. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials / T. Laurila, V. Vuorinen, J. K. Kivilahti // Materials Science and Engineering. – 2005. – Vol. 49. – P. 1 – 60.
- 53. Подоба Я. А. Выбор технологических параметров процесса интенсивного электроспекания с помощью компьютерного моделирования / Я. А. Подоба // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения. Киев:ИСМ им В.Н. Бакуля, ИПЦ Алкон НАНУ, 2009. С.176 183.
- 54. Kim K. T. A densication model for mixed metal powder under cold compaction / K. T. Kim, J. H. Cho // International Journal of Mechanical Sciences. – 2001. – Vol. 43. – P. 2929 – 2946.
- Bouvard D. Modelling the densification of powder composites by power law creep / D. Bouvard // Acta Matallurgica Materialia. 1993. Vol. 41. P. 1413 1420.
- Storakers B. The visco-plastic compaction of composite powders / B. Storakers, N. A. Fleck, R. M. McMeeking.// Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 1999. Vol. 47. P. 785 815.
- 57. Kim K. T. Cold compaction of composite powders / K. T. Kim, J. H. Cho, J. S. Kim // Journal of Engineering Materials and Technology. 2000. Vol. 122. P. 119 128.
- Yamaguchi K. Compaction and sintering characteristics of composite metal powders / K. Yamaguchi, N. Takakura, S. Imatani // Journal of Material Processing Technology. – 1997. – Vol. 63. – P. 364 – 369.
- Skrinjar O. Cold compaction of composite powders with size ratio / O. Skrinjar, P.-L. Larsson // Acta Materialia. - 2004. - Vol. 52. - P. 1871 -1884.

- Martin C. L. Isostatic compaction of bimodal powder mixtures and composites / C. L. Martin, D. Bouvard // International Journal of Mechanical Sciences. – 2004. – Vol. 46. – P. 907 – 927.
- Tvergaard V. Influence of voids on shear band instabilities under plane strain condition / V. Tvergaard // International Journal of Fracture Mechanics. – 1981. – Vol. 17. – P. 389 – 407.
- Kushch V. I. Effect of microstructure on yield strength of porous solid: A comparative study of two simple cell models / V. I. Kushch, Ya. O. Podoba, M. B. Shtern // Computational Materials Science. 2008. Vol. 42. P. 113 121.
- Jenkins W. D. Effect of temperature on the tensile properties of high-purity nickel / W. D. Jenkins, T. G. Digges // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1952. – Vol. 48. – Research Paper 2317.
- 64. MatWeb: Material property database / http://www.matweb.com/index.aspx
- Ogasawara N. Representative strain of indentation analysis / N. Ogasawara,
 N. Chiba, X. Chen // Journal of Materials Research. 2005. Vol. 20. P. 2225 2234.
- 66. Скороход В. В. Теория нелинейно-вязкого и пластического поведения пористых материалов / В. В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1987. – №8. – С. 23 – 30.
- 67. Кущ В. И. Теоретическая оценка предела текучести и усадки под давлением зернистого композитного материала с пористой матрицей / В. И. Кущ, Я. А. Подоба // Сверхтвердые материалы. 2009. №6. С. 21 33.
- 68. Сорокова С. Н. Связанная модель спекания порошков системы Ti₇TiAl₃
 / С. Н. Сорокова, А. Г. Князева // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314, № 2. С. 96 101.

- Шмегера Р. С. Макрокінетична модель формування інтерметалідів системи Ni-Sn при інтенсивному електроспіканні / Р. С. Шмегера, В. І. Кущ, А. Г. Князєва // Наукові нотатки: Міжвузівський збірник, Вип. 53. – Луцьк: 2016. – С. 195 – 199.
- 70. Shmegera R. S. Intensive electro sintering of diamond composites with multicomponent N-Sn based binder / R. S. Shmegera, V. I. Kushch // Scientific Letters of Rzeszow University of Technology 2016. Vol. 33, Nº 2. P. 153 166.
- 71. Binnewies M. Thermochemical Data of Elements and Compounds (Second revised and extended edition) / M. Binnewies, E. Milke // Weinheim, Wiley. VCH. 2002. 928 c.
- Fields R. J. Physical and mechanical properties of intermetallic compaund commonly found in solder joints / R. J. Fields, S. R. Low, G. K. Lucey, Jr. // Metal Science of Joining. Proceedings of TMS Symposium, Cincinnati. Oct. 20–24, 1991.
- Новіков М. В. Оцінка якості композиційних алмазовмісних матеріалів за електро- і теплопровідністю / М. В. Новіков, А. Л. Майстренко, В. І. Кущ, С. А. Іванов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – №1. – С.105 – 112.
- 74. Stoner R. J. Measurements of the Kapitza conductance between diamond and several metals / R. J. Stoner, H. J. Maris, T. R. Anthony, W. F. Banholzer // Physical Review Letters. 1992. Vol. 68. P.1563 1566.
- 75. Chen H. Effect of Cr addition and processing conditions on interface microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composite / H. Chen, C. C. Jia, S. J. Li // The 18-th International Conference on Composite Materials (ICCM18) . – ICC Jeju, Korea. – August 21 – 26, 2011.

- 76. Selective interfacial bonding in Al(Si)–diamond composites and its effect on thermal conductivity / P. W. Ruch, O. Beffort, S. Kleiner et al. // Composites Science and Technology – 2006. – Vol. 66. – P. 2677 – 2685.
- 77. Xia Y. Effect of carbide formers on microstructure and thermal conductivity of diamond-Cu composites for heat sink materials Trans / Y. Xia, Y. Song, C. Lin et al. // Nonferrous Met. Soc., China. 2009. Vol. 19. P. 1161 1166.
- Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications / T. Schubert, Ł. Ciupiński, W. Zieliński et al. // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 58. – P. 263 – 266.
- 79. Kidalov S.V. Thermal Conductivity of Diamond Composites / S.V. Kidalov,
 F. M. Shakhov // Materials. 2009. Vol. 2. P. 2467 2495.
- Меснянкин С. Ю. Современный взгляд на проблемы теплового контактирования твердых тел / С. Ю. Меснянкин, А. Г. Викулов, Д. Г. Викулов // Успехи физических наук. 2009. Т. 179, № 9. С. 945 970.
- 81. Modeling the thermal conductivity of diamond reinforced aluminium matrix composites with inhomogeneous interfacial conductance / K. Chu, C. C. Jia, X. Liang et al. // Materials & Design. 2009. Vol. 30. P. 4311 4316.
- 82. Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures /
 E. A. Ekimov, N. V. Suetin, A. F. Popovich et al. // Diamond and Related Materials. 2008. Vol. 17. P. 838 843.
- 83. Stoner R. J. Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K / R. J. Stoner, H. J. Maris // Physical Review. 1993. Vol. B 48. P. 16 373 16 387.
- 84. Nanoscale thermal transport / D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson et al.
 // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 93. P. 793 818.

- Weber L. On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X (X=Cr, B) diamond composites / L. Weber, R. Tavangar // Scripta Materialia. 2007. Vol. 57. P. 988 991.
- 86. Monachon C. Effect of diamond surface orientation on the thermal boundary conductance between diamond and aluminum / C. Monachon, L. Weber // Diamond and Related Materials.– 2013. Vol. 39. –P. 8 13.
- 87. Кизиков Э. Д. Алмазно-ометаллические композиции / Э. Д. Кизиков, Е.
 Б. Верник, Н. С. Кошевой. Киев: Наукова думка. 1988. 129 с.
- Найдич Ю. В. Прочность алмазометаллического контакта и пайка алмазов / Ю. В. Найдич, В. П. Уманский, И. А. Лавриненко // Киев: Наукова думка. – 1988. – 135 с.
- Qualitative link between work of adhesion and thermal conductance of metal/diamond interfaces / C. Monachon, G. Schusteritsch, E. Kaxiras et al. // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 115. P. 123509 123509–7.
- 90. Новиков Н. В. Оценка качества металлоалмазных композитов по их теплопроводности и электросопротивлению / Н. В. Новиков, А. Л. Майстренко, В. И. Кущ, С. А. Иванов. // Механика композитных материалов. – 2006. – Т. 42. – № 3. – С. 361 – 374.
- 91. Novikov N.V. Non-destructive technique of the metal matrix-diamond composite quality monitoring / N. V. Novikov, A. L. Maystrenko, V. I. Kushch et al. // Proceedings of 2-nd International Industrial Diamond Conference. – Rome, Italy. – 2007.
- 92. Hasselman D. P. H. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance / D. P. H. Hasselman, L. F. Johnson // Journal of Composite Materials. – 1987. – Vol. 21. – P. 508 – 515.
- 93. Kushch V. I. Generalized Maxwell and Rayleigh models of composite with imperfect elliptic interfaces / V. I. Kushch, V. S. Chernobai, S. V. Shmegera,

R. S. Shmegera, Y. O. Podoba // Тези міжнародної конференції
"Micromech2014: Advances in micromechanics of materials". – 2014. – Жешув, Польша. – С. 30 – 31.

- 94. The measurement of thermal properties of diamond / Y. Yamamoto, T. Imai,
 K. Tanabe et al. // Diamond and Related Materials. 1997. Vol. 6. –
 p.1057 1061.
- 95. Tabor D. Hardness of metals / D. Tabor. Oxford: Oxford University Press.
 1951. 175 p.
- 96. Булычев С.И. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора / С.И. Булычев, В. П. Алехин // М.: Машиностроение. 1990. 223 с.
- 97. Oliver W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // Journal of Materials Research. 1992. Vol. 6. P. 1564 1583.
- 98. Дуб С.Н. Оценка упруго-пластических свойств материалов по данным наноиндентирования и компьютерного моделирования. 1. Состояние проблемы (литературный обзор). / С. Н. Дуб, В. И. Кущ // Сверхтвердые материалы. – 2012. – № 3. – С. 3 – 12.
- 99. Федорченко И. М. Современные представления о механизме трения и износа и основные тенденции в розвитии композиционных материалов триботехнического назначения / И. М. Федорченко // Порошковая металургия. – 1979. – № 4. – С. 53 – 65.
- 100. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6-и т. / Под общей ред. Н.В. Новикова. – Т. 5: Обработка материалов лезвийным инструментом / Под ред. С.А. Клименко. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ. – 2006. – 316 с.

- 101. Дуб С.Н. Оценка упруго-пластических свойств материалов по данным наноиндентирования и компьютерного моделирования. 2. Экспериментально-теоретическая методика / С. Н. Дуб, В. И. Кущ // Сверхтвердые материалы. – 2012. – № 4. – С. 3 – 15.
- 102. Randall N. X. Localized micro-hardness measurements with a combined scanning force microscope/nanoindentation system / N. X. Randall, R. Christoph, S. Droz et al. // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 291. – P. 348 – 354.
- 103. Durst K. Finite element study for nanoindentation measurements on twophase materials / K. Durst, M. Goken, H. Vehoff // Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19. – P. 85 – 93.
- 104. Крамер Г. Математические методы статистики / Г.Крамер. М.: Мир. –
 1975. 648 с.
- 105. Randall N. X. Nanoindentation analysis as a two-dimensional tool for mapping the mechanical properties of complex surfaces / N. X. Randall, M. Vandamme, F. – J. Ulm // Journal of Materials Research. – 2009. – Vol. 24. – P. 679 – 690.
- 106. Шмегера Р. С. Металічна зв'язка на основі нікелю для інтенсивного електроспікання алмазовмісних композитів / Р. С. Шмегера, В. І. Кущ, А. Л. Майстренко // Сверхтвердые материалы. – 2014. – № 6. – С. 44 – 53.
- 107. Шмегера Р. С. Вплив розмірного фактору на теплопровідність алмазовмісних композитів: моделювання і експеримент / Р. С. Шмегера, А. С. Бєляєв // Перспективні технології на основі новітніх фізикоматералознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матералів: Тези IX Міжнарод. конф. молодих вчених. – 2016. – Київ: НТУУ КПІ. – С. 6.

- 108. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. Под ред. В. П. Соседова. / М.: Металлургия. – 1975. – 336 с.
- 109. Подоба Я. О. Вплив технологічних параметрів інтенсивного електроспікання працездатність на вставок. виготовлених 3 композиційних алмазовмісних матеріалів на кобальтовій зв'язці / Я. О. Подоба, В. П. Переяслов, В. М. Сердюк та ін. // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 2. – С. 40 – 50.
- 110. Майстренко А. Л. Альтернативная технология спекания алмазных буровых коронок / А. Л. Майстренко, А. П. Закора, Р. К. Богданов, В. М. Сердюк, В. П. Переяслов, Р. С. Шмегера, М. В. Супрун // В сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2011. – Вип. 14. – С. 28 – 30.
- 111. Шмегера Р. С. Інтенсивне електроспікання алмазних бурових коронок та результати їх стендових досліджень / Р. С. Шмегера, В. М. Сердюк, М. В. Супрун // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2015. – Вип. 18 – С. 109 – 113.

Додаток А

"ЗАТВЕРДЖУЮ" Директор державното підприємства 'АЛКОН-Діамант" 45000000 Д.т.н. М.О. Бондаренко MANT 25 monte 2014 p. ТЕХНІЧНИЙ АКТ

лабораторних випробувань дослідних бурових коронок діаметром 76 мм вироблених по технології електроспікання.

Комісія у складі

1. Голова комісії - старший науковий співробітник ІНМ Богданов Р.К.

2. Члени комісії

- заступник директора з виробництва "АЛКОН-Діамант" Коростишевський Д.Л.
- молодший науковий співробітник ІНМ Шмегера Р.С.

склали цей акт про наступне.

В період вересня-жовтня 2014 р. на державному підприємстві "АЛКОН-Діамант" було проведено стендові порівняльні випробування дослідних бурових коронок діаметром 76 мм виготовлених за технологією електроспікання, розробленою молодшим науковим співробітником відділу №9 Шмегерою Р.С. по темі №0967.

Випробування проводились шляхом буріння блоку коростишевського граніту X категорії буримості в умовах, що відповідають виробничим.

Породоруйнівна частина матриці дослідної бурової коронки була виготовлена по технології інтенсивного електроспікання з використанням Ni-Cu-Sn наповнювача та оснащена алмазами марки AC 160T зернистістю 415/350 мкм з відносною концентрацією 100%.

За базу порівняння були прийняті серійні бурові коронки типу БС20 діаметром 76 мм, що були оснащені алмазами марки AC 160T зернистістю 415/350 мкм.

Випробування проводились в таких умовах: частота обертання бурової коронки –500 об/хв; осьове навантаження – 1000 даН; витрати промивної рідини – 15 дм³/хв; промивна рідина –вода.

Таблиця. Результати порівняльних випробувань серійних коронок типу БС20 та дослідних коронок діаметром 76 мм

Тип		Середні показники буріння		
інструменту	Кількість,	Механічна швидкість	Проходка на	
	ШТ	буріння, м/год	коронку, м	
БС20	2	1,6	20,4	
Дослідна	2	2,0	24,2	

Наведені в таблиці результати лабораторних випробувань свідчать, що дослідні бурові коронки діаметром 76 мм оснащені синтетичними алмазами AC160T 415/350 перевищують серійні коронки БС20 діаметром 76мм по механічні швидкості буріння в 1,25 рази і за проходкою в 1,18 рази.

Комісія зазначає, що за результатами випробувань дослідні коронки діаметром 76 мм, які були вироблені за технологією електроспікання, можуть бути рекомендовані для буріння свердловин в породах IX-X категорій за буримістю.

Голова комісії, старший науковий співробітник ІНМ

Члени комісії: заст.директора з виробництва "АЛКОН-Діамант"

молодший науковий співробітник ІНМ

Р.К.Богданов Д.Л.Коростишевський Р.С.Шмегера