

13. Методика определения удельного электрического сопротивления дисперсных порошков сверхтвердых материалов. М 23.9-303:2014. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – 6 с.
14. Методика аналитической оценки линейных размеров зерен порошков сверхтвердых материалов (СТМ). М 28.5-271:2008. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 18 с.
15. Чураев Н. В. Развитие исследований поверхностных сил // Коллоидный журн. – 2000. – 62. – № 5. – С. 581–589.
16. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков. – М.: Химия, 1976. – 432 с.
17. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
18. Разработка научных основ электрической сепарации по проводимости / С. А. Кривов дисс. д-ра техн. наук. – М. : 2000. – 348 с. – Режим доступа: <http://www.dissercat.com/content/razrabotka-nauchnykh-osnov-elektricheskoi-separatsii-po-provodimosti>.

Поступила 06.06.16

УДК 620.22

А. Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко, доктора технических наук

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

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИИ АЛМАЗ–WC–Co

Рассмотрены особенности формирования структуры межфазной поверхности алмаз/WC–Co матрица. Предложен механизм массопереноса атомов углерода в композиции алмаз–WC–Co в период ее спекания. Определены перспективные направления формирования непосредственного контакта частиц алмаза и WC–Co матрицы без образований включений графита.

Ключевые слова: композиция алмаз–WC–Co, массоперенос углерода.

Введение

Композиция алмаз–WC–Co состоит из частиц алмаза размером 300–800 мкм и WC–Co матрицы. В матрице содержатся 80–90 об.% частиц карбида WC размером 0,5–5 мкм, сцементированных кобальтом, и 10 – 20 об.% кобальта. Композицию алмаз–WC–Co применяют в породоразрушающих элементах горного инструмента. Непосредственно с породой взаимодействуют частицы алмаза. В этой связи работоспособность горного инструмента зависит от удержания частиц алмаза WC–Co матрицей [1], что определяется структурой межфазной границы алмаз/матрица. Таким образом, при создании горного инструмента на основе композиционных алмазосодержащих материалов центральной проблемой является формирование требуемой структуры на межфазной поверхности алмаз/матрица.

Для исследования структуры межфазной поверхности алмаз/матрица [2] использовали трансмиссионную электронную микроскопию с разрешающей способностью 2 нм. В результате на межфазной поверхности алмаз/матрица обнаружили включения графита

толщиной 50–100 нм. Включения графита негативно влияют на удержание частиц алмаза матрицей и работоспособность бурового инструмента в целом.

Как свидетельствуют результаты исследования [2], для создания высокоэффективного горного инструмента на основе композиционных алмазосодержащих материалов необходимо сформировать структуру межфазной поверхности алмаз/матрица, не содержащей включений графита, и обеспечить высокую адгезию частиц алмаза и матрицы. Этой цели возможно достичь в результате раскрытия механизма формирования структуры межфазной поверхности алмаз/матрица, что явилось предметом настоящего исследования.

Экспериментальные исследования

Для создания композиции алмаз-WC-Co использовали частицы алмаза размером 300–400 мкм. Содержание алмаза в композиции составило 25 об. %. Частицы алмаза размещали в

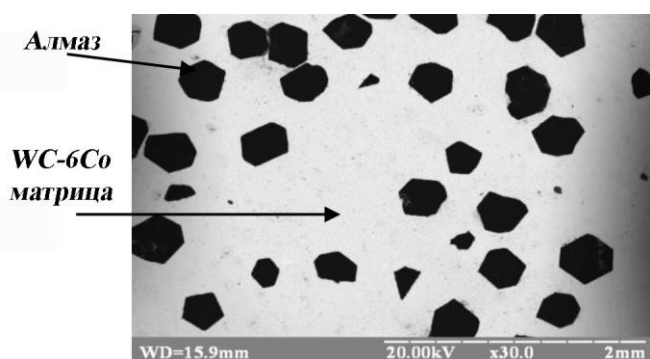


Рис. 1. Структура композиции алмаз-WC-Co

твердосплавной WC-6Co матрице. В матрице содержалось 94 мас.% частиц карбида WC размером 1–3 мкм и 6 мас.% Co в качестве связки карбидных частиц. Композицию алмаз – WC – 6Co получили горячим прессованием при температуре 1500 °C и давлении 40 МПа. Дополнительно по описанной методике изготовили композицию, в шихту которой ввели 1,5 мас. % карбидообразующих элементов в виде соединения CrSi₂. Эту композицию

обозначили алмаз-WC-Co+CrSi₂. Структуру композиций исследовали методами оптической металлографии, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии с помощью

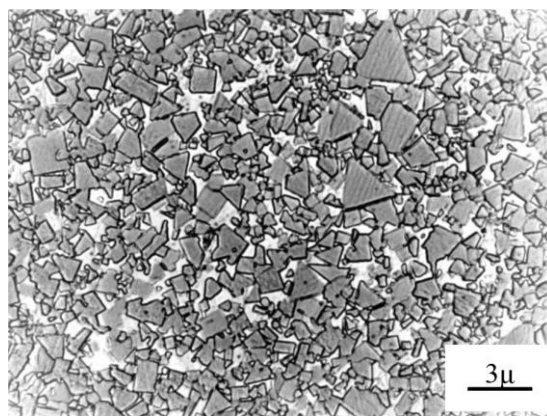


Рис. 2. Микроструктура WC-Co матрицы

прибора Neophot-21, дифрактометра ДРОН 4.13С в излучении медного анода, растрового электронного микроскопа SELMI SEM-106M с потенциалом ускорения 20 кВ, трансмиссионного микроскопа SELMI TEM с потенциалом ускорения 125 кВ. Структура композиции алмаз-WC-Co в режиме фазового контраста показана на рис. 1.

Методами стереометрии определили, что в композиции алмаз-WC-Co площадь удельной поверхности частиц алмаза составляет 85 мм²/мм³, частиц WC – 3060 мм²/мм³, удельной контактной поверхности частиц WC/WC – 955 мм²/мм³, удельной

межфазной поверхности WC/Co – 1120 мм²/мм³.

В результате исследования с помощью трансмиссионного электронного микроскопа установили, что в зоне контакта частиц алмаза и WC-6Co матрицы находились включения графита, что согласуется с ранее полученными результатами авторов [2].

Структура WC-6Co матрицы показана на рис. 2. После спекания WC-6Co матрица состояла из карбидного скелета, образованного частицами WC с прослойками кобальтовой фазы. Прослойки Co-фазы были непрерывными и подобно сети охватывали весь объем WC-6Co матрицы [3]. Показанные на рис. 2 сечения прослоек кобальта дают представление о

непосредственном контакте Со-фазы с поверхностью частиц алмаза. С помощью поверхностей шлифов WC–6Со матрицы определили, что на площади 1000 мкм² находится 340 сечений прослоек кобальта. Определим количество прослоек Со-фазы, которые контактируют с частицей алмаза. Площадь октаэдрической частицы алмаза с ребром 360 мкм составляет 449000 мкм². В результате стереометрических исследований установили, что в композиции алмаз-WC–6Со 10% площади частиц алмаза контактирует с Со-фазой, следовательно, площадь контакта указанной частицы с прослойками кобальта составляет 44900 мкм². Это означает, что частица алмаза с ребром 360 мкм контактирует примерно с 16000 прослоек кобальта, удерживающих частицу алмаза в матрице. Эти прослойки берут начало на поверхности частицы алмаза и распространяются по всему объему матрицы.

С помощью трансмиссионной электронной микроскопии установили, что в композиции алмаз-WC–Со+CrSi₂ образовались частицы карбида хрома Cr₃C₂. В зоне контакта алмаз/матрица композиции алмаз-WC–Со+CrSi₂ включений графита не выявили. Кобальтовая фаза представляла раствор углерода, вольфрама, хрома, кремния Со(C, W, Cr, Si).

Механизм массопереноса углерода в композиции алмаз-WC–Со

При нагревании до температуры 1500 °С в зоне контакта алмаз – Со-фаза вследствие аллотропного превращения алмаза образуются включения графита. При температуре

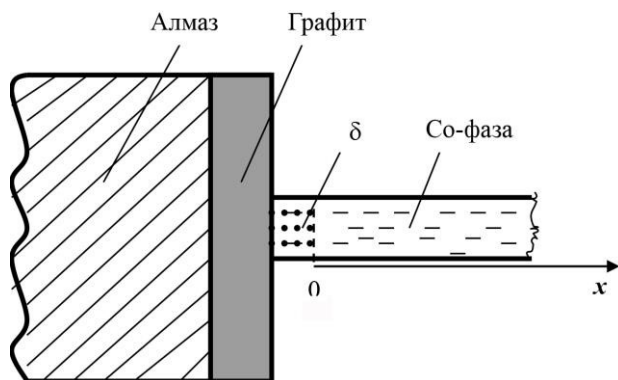


Рис. 3. Модель взаимодействия частицы алмаза с прослойкой Со-фазы

горячего прессования углерод не взаимодействует с частицами WC. Образовавшийся графит взаимодействует только с жидкими прослойками Со-фазы.

С учетом размеров частиц алмаза и прослоек Со-фазы исследуем их взаимодействие с помощью модели (рис. 3), состоящей из размещенного на грани алмаза полубесконечного стержня (прослойки Со-фазы).

При температуре 1500 °С Со-фаза находится в виде

расплава кобальта, в котором растворены вольфрам и углерод [4]. Рассмотрим условия, при которых взаимодействуют включение графита и Со-фаза. Для этого рассмотрим диаграмму состояния тройной системы W–C–Со, а именно участок вертикального разреза диаграммы состояния W–C–Со через углеродный угол (рис. 4). Если состав матрицы WC–Со соответствует точке *a* (рис. 4), то в этой матрице расплав кобальта насыщен по углероду, поэтому углерод в расплаве кобальта не растворяется (термодинамически растворение запрещено, жидкая фаза и графит находятся в равновесии). В этом состоянии слой графита в зоне контакта алмаз – Со-фаза сохраняется до полного охлаждения композиции. Необходимо отметить, что при охлаждении растворимость углерода в Со-фазе снижается. При затвердевании эвтектики при температуре 1300–1340 °С в Со-фазе содержание углерода составляет 0,9 мас. % и при охлаждении до температуры 700 °С снижается до 0,1 мас. % [4]. Согласно рис. 4 избыточный углерод выпадает в виде включений графита. Появление этого графита в структуре композиции алмаз–WC–Со в дальнейшем будем называть вторичным графитом.

Точка *b* на рис. 4 соответствует двухфазному WC–Co сплаву с минимальным содержанием углерода. Точка *c* определяет нижнюю границу содержания углерода, при котором существует двухфазная область WC – расплав Co при температуре 1500 °С. В точке *b* расплав кобальта не насыщен по углероду, графит растворяется в Co-фазе, в результате чего состав Co-фазы по углероду перемещается в состояние, определяемое точкой *a*. По достижении точки *a* Co-фаза прекращает взаимодействовать с графитом при условии, что весь объем WC–Co матрицы достиг состояния соответствующего точке *a*.

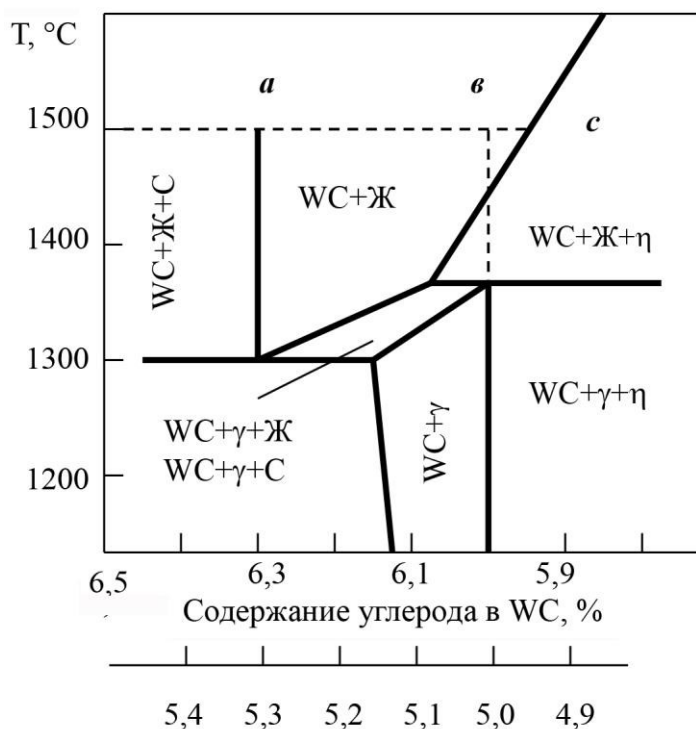


Рис. 4. Участок вертикального разреза диаграммы состояния системы W–C–Co через углеродный угол для сплава WC–16Co ([4])

кобальта не насыщен углеродом, процесс взаимодействия алмаза с WC–Co матрицей можно разделить на три этапа: первый – аллотропное превращение алмаза в графит и образование включений графита на поверхности частицы алмаза; второй – растворение графита в Co-фазе, образование слоя δ , насыщенного углеродом; третий – диффузия углерода из слоя δ в прослойку кобальта. Рассмотрим движение атомов углерода на каждом этапе.

Поток атомов углерода q_1 из частицы алмаза в слой графита определяется как масса графита, образовавшегося на единице межфазной поверхности в единицу времени. Количество образовавшегося графита зависит от субструктуры зерна алмаза, содержания в нем примесей и включений. Так, скорость превращения алмаз \rightarrow графит природных алмазов ниже, чем алмазов, полученных синтезом из расплавов металлов. Поток атомов углерода q_1 можно определить экспериментально из зависимости

$$q_1 = l_{\text{гр}} \rho / t, \quad (1)$$

где $l_{\text{гр}}$ – толщина слоя графита, образовавшегося за время t , ρ – плотность графита.

В начальный момент в зоне контакта графита с расплавом кобальта углерод растворяется в Co-фазе. Растворение углерода в слое δ до его насыщения определяется потоком q_2 атомов, который описывается выражением [5]

объем WC–Co матрицы достиг состояния соответствующего точке *a*.

При формировании структуры композиции алмаз–WC–Co в начальный период взаимодействия на границе графит/Co-фаза образуется насыщенный углеродом слой δ толщиной l_δ , за которым следует прослойка кобальта с переменным содержанием углерода (см. рис. 3). Слой δ образуется в результате растворения углерода, поступающего из графита. В процессе образования слоя δ в Co-фазе возникает градиент концентрации по углероду, так как за слоем δ в Co-фазе содержание углерода соответствует точке *b* (рис. 4). Под действием этого градиента концентрации возникает диффузионный поток углерода из слоя δ вдоль прослойки кобальта.

Таким образом, если при температуре 1500 °С расплав

$$q_2 = K(C_{\max} - C_{\min}), \quad (2)$$

где K – коэффициент, учитывающий скорость перемещения атомов углерода из слоя графита в слой δ ; C_{\max} , C_{\min} – содержание углерода в Co-фазе соответственно максимальное и минимальное.

На рис. 4 C_{\max} – содержание углерода в расплаве кобальта, определяемое точкой a , C_{\min} – точкой b или c . С учетом изложенного для диффузии углерода из слоя δ в прослойку кобальта принимаем граничное условие $C_{(0,t)} = C_{\max}$ и начальное $C_{(x,0)} = C_{\min}$. Начало координаты x размещено на границе слой δ – расплав кобальта (см. рис. 3). Таким образом, диффузия углерода в прослойке кобальта описывается классическим уравнением теплопереноса [6]

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{(x,t)}}{\partial x^2}; (0 < x < \infty, t > 0)$$

где t – время; D – коэффициент диффузии.

Краевые условия запишем следующим образом $C_{(0,t)} = C_{\max}$, $C_{(x,0)} = C_{\min}$, $\frac{\partial C_{(+\infty,t)}}{\partial x} = 0$, при этом C_{\max} и C_{\min} являются постоянными. С учетом этих условий диффузия углерода в прослойку кобальта описывается выражением [6]

$$\frac{C_{(x,t)} - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (3)$$

Из выражения (3) нашли поток углерода q_3 , поступающего в прослойку кобальта,

$$q_3 = (C_{\max} - C_{\min}) \frac{k_c}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (4)$$

где k_c – коэффициент массопереноса.

Из (4) следует, что максимальное количество атомов углерода поступает в прослойку кобальта в начальный момент времени, а затем уменьшается пропорционально \sqrt{t} .

Пути повышения работоспособности композиции алмаз-WC-Co

Описывающие массоперенос углерода в композиции алмаз-WC-Co простые выражения (1) – (4) можно применять для решения практических задач, а также разработать технологические операции для предотвращения образования включений графита и соответственно повышения работоспособности композиции.

Из рассмотренного механизма массопереноса углерода следует, что использовать для изготовления композиции алмаз-WC-Co твердосплавные смеси WC-Co с избытком углерода недопустимо, так как при формировании структуры в композиции образуется расплав кобальта, насыщенный углеродом. В этом расплаве отсутствуют потоки углерода q_2 и q_3 и в зоне контакта алмазная частица – матрица образуются устойчивые включения графита. Для изготовления композиции алмаз-WC-Co наиболее приемлемы твердосплавные смеси WC-Co, содержащие углерод на нижней границе двухфазной области WC-Co (точка b на рис. 4). В таких твердосплавных смесях допускается небольшой дефицит углерода, определяемый точкой c на рис. 4. Такой состав твердосплавной смеси увеличивает градиент содержания углерода в расплаве кобальта и интенсифицирует диффузионный поток углерода. Включения графита в зоне контакта алмаз – матрица не будут образовываться при условии, что диффузионный поток углерода q_3 будет превышать количество углерода q_1 ,

образующегося в результате аллотропного превращения алмаза в графит. Для обеспечения такого условия, необходимо разработать технологические операции уменьшения количества образуемого углерода q_1 и увеличения диффузионного потока q_3 . Уменьшить q_1 можно в результате выбора частиц алмаза с совершенной структурой. Поток q_3 определяется диффузией углерода. Наиболее интенсивный диффузионный поток углерода наблюдается в начальный период, с течением времени он уменьшается согласно зависимости (4). В этой связи для создания композиции алмаз-WC-Co целесообразно применять технологии, обеспечивающие формирование требуемой структуры за наиболее короткое время. В этом направлении определен интерес представляют электроискровое спекание (*spark plasma sintering* – SPS), спекание в пульсирующей плазме (*pulse plasma sintering*– PPS) [7], сверхвысокое скоростное горячее прессование (*ultrahigh pressure rapid hot consolidation* – UPRC) [8] и интенсивное электроспекание [9].

Одним из путей поддержания высокого диффузионного потока q_3 углерода является легирование Co-фазы карбидообразующими элементами. При этом важно, чтобы карбидообразующие элементы растворялись как в расплаве кобальта, так и твердой Co-фазе, а растворенные в твердой Co-фазе карбидообразующие элементы создавали химические связи с атомами углерода на поверхности частиц алмаза, что гарантирует высокую адгезию прослойки кобальта и частиц алмаза. Этим условиям отвечают кремний, хром, молибден. Растворенный в расплаве кобальта кремний способствует снижению активности углерода с образованием связи Si-C. В результате термодинамических исследований [10] установили, что при введении $CoSi_2$, $CrSi_2$ в композицию алмаз-WC-Co образуются стабильные фазы $CoSi$, SiC , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , WSi_2 . Образование карбидных фаз поддерживает высокий градиент концентрации по прослойке Co-фазы, способствует диффузии углерода в Co-фазу и в конечном итоге позволяет сформировать непосредственный контакт частиц алмаза с прослойками Co-фазы.

Подобно кремнию хром растворяется в расплаве кобальта твердой Co-фазе, образует карбиды хрома, связывая углерод. Следует отметить, что элементы Si, Cr, Mo также связывают вторичный углерод в карбиды. В системе W-C-Co кремний поверхностно активный [11] и, следовательно, обеспечивает высокую адгезию фаз. Первые положительные результаты введения дисилицида хрома в композицию алмаз-WC-Co были получены в [12].

Выводы

1. Одной из особенностей формирования структуры межфазной поверхности алмаз/матрица является образование на поверхности алмаза включений графита.

2. Перенос углерода из зоны контакта алмаз/матрица в объем WC-Co матрицы осуществляется по следующему механизму: на первом этапе происходят аллотропное превращение алмаза в графит и образование включений графита на поверхности частицы алмаза, на втором – растворение графита в Co-фазе и образование слоя δ , насыщенного углеродом, на третьем – диффузия углерода из слоя δ в прослойку кобальта, на четвертом – связывание углерода карбидообразующими элементами.

3. Для удаления включений графита необходимо поддерживать интенсивный диффузионный поток атомов углерода из зоны контакта алмаз/матрица в WC-Co матрицу, что достигается введением карбидообразующих элементов, например бора, кремния, хрома, молибдена.

Розглянуті особливості формування структури міжфазної поверхні алмаз/WC-Co матриця, запропоновано механізм масопереносу атомів вуглецю в композиції алмаз-WC-Co в період її

спікання, визначені перспективні напрямки, які дозволяють сформувати безпосередній контакт часточок алмазу і WC–Co матриці без утворення включень графіту.

Ключові слова: композиція алмаз–WC–Co, масоперенос вуглецю.

THE MECHANISM OF FORMATION OF STRUCTURES OF INTERFACIAL AREA DIAMOND–WC–Co

Mass transfer process of carbon atoms in a composite diamond–WC–Co during its sintering is considered, physical model of this process is created. Perspective directions of suppression of the processes leading to formation of a layer of graphite in a zone of contact a particle of diamond and WC–Co matrix are proved.

Key words: diamond–WC–Co composite, carbon mass transfer

Литература

1. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. – К: Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
2. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз – твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью. / Н. А. Бондаренко, Н. В. Новиков, В. А. Мечник и др. // Сверхтвердые матер. – 2004. – № 6. – С. 3–15.
3. Lisovsky A. F. On the formation at a refractory skeleton in composite materials. A review. // J. Superhard Mater. – 2013. – 35. – N 2. – P. 65–76.
4. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
5. Расчет процесса растворения твердой фазы в неподвижной жидкой фазе. / И. П. Добровольский, Б. А. Карташкин, С. Ф. Мамедов, М. Х. Шоршоров, // ДАН СССР. – 1971. – 200. – № 5. – С. 1059–1062.
6. Лыков А. В. Тепломассообмен. – М.: Энергия, 1972. – 560 с.
7. Michalski A. and Siemiaszko D. Nanocrystalline Cemented Carbides Sintered by the Pulse Plasma Method // Int. J. Refract. Metal. and Hard Mater. – 2007. – 25, N 2. – P. 153–158.
8. Wang X., Fang Z. and Sohn H.Y., Nanocrystalline Cemented Tungsten Carbide Sintered by an Ultra-High-Pressure Rapid Hot Consolidation Process// Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Mater. Engquist.– Denver, US. – 2007. – P. 8–10.
9. Майстренко А. А. Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов в технологических процессах–. К.: Наук. думка. 2014.– 342 с.
10. Lisovsky A. F., Bondarenko N.A.. Thermodynamic study of the doping of the diamond–WC–Co composition with silicides of transition metals// J. Superhard mater. – 2012. –34. – N 4. – P. 239–242.
11. Lisovsky A. F., Tkachenko N. V. Composition and Structure of Cemented Carbides Produced by MMT-Process. // Powder Metallurgy International. – 1991. – 23. – N 3. – P. 157–161.
12. Особенности формирования структуры композиции алмаз–WC–Co, легированной дисилицидом хрома. /Н. А. Бондаренко, А. Ф. Лисовский, В. А. Мечник и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАН Украины, 2015. – Вып. 18. – С. 300–305.

Поступила 31.05.16