

2. Dongxin Wang, Yaoli Tong c, Yingqi Li, Zhimei Tian a, Ruixia Cao d, Binsheng Yang. PEGylated nanodiamond for chemotherapeutic drug delivery // *Diamond & Related Materials*. 2013. –**36**. –Р. 26–34
3. Могильная О. А., Пузырь А. П., Бондарь В. С. Рост и биолюминесценция светящихся бактерий под воздействием афлатоксина В₁ до и после его обработки наноалмазами // *Прикладная биохимия и микробиология*. – 2010. – **46**. № 1. – С. 40–44.
4. Пузырь А. П., Буров Е. А., Бондарь В. С., Трусов Ю. Н. Нейтрализация афлатоксина В₁ озонированием и адсорбцией наноалмазами // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – **5**. –№ 1–2. – С. 122–125.
5. Purto K. V., Burakova L. P., Puzyr A. P., Bondar V. S. Interaction of linear and ring forms of DNA molecules with nanodiamonds synthesized by detonation. // *Nanotechnology*. – 2008. – **19**. – Р. 1–3.
6. Шугалей И. В., Возняковский А. П., Илюшин М. А., Гарабаджиу А. В. Изучение влияния детонационных наноалмазов на процесс пероксидного повреждения ацетилхолинэстеразы эритроцитов. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. Выпуск 16. – 2013. – С. 351–357.
7. Биологическая активность детонационных наноалмазов и перспективы их медико–биологического использования / И.В. Шугалей, А.П. Возняковский, А.В. Гарабаджиу и др. // *ЖОХ*. – 2013. – **83**. –№ 5. – С.709–744.
8. Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукции биомедицинского назначения / И.В. Шугалей, А.М. Судариков, А.П. Возняковский и др. – СПб: ЛГУ им. А.С. Пушкина, 2012. – 152 с.
9. Nanodiamonds as Carriers for Address Delivery of Biologically Active Substances. / K. V. Purto, A. I. Petunin, A. E. Burov et. Al.// *Nanoscale Research Letters*, 2010, V. 5, No.3, P.631–636.
10. Детонационный наноалмаз — перспективный носитель для создания систем доставки лекарственных веществ. / Р. Ю. Яковлев, А. С. Соломатин, Н. Б. Леонидов и др. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об–ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2012. –**56**. –№ 3–4.
11. Назаренко В. И., Демченко А. П. Наноалмазы для флуоресцентных клеточных и сенсорных технологий // *Biotechnologia Acta*. – 2013. –**6**. – № 5. – Р. 9–18.
12. Visualisation of Morphological Interaction of Diamond and Silver Nanoparticles with *Salmonella Enteritidis* and *Listeria Monocytogenes*. / E. Sawosz, A. Chwalibog, K. Mitura et. al. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2011, – **11**. –№ 9. – Р. 7635–7641.
13. Дубинина Е. Е. Продукты метаболизма кислорода в функциональной активности клеток (жизнь и смерть, созидание и разрушение). // *Физиологические и клинико–биохимические аспекты*. – СПб: Медицинская пресса, 2006. – 400 с.
14. Шугалей И.В. Кинетика и механизм окисления гемоглобина азотсодержащими окислителями. Поиск средств защиты от метгемоглобинообразующего действия. // *Дисс... д.х.н.* – СПб, 1996, – 39 с.

Поступила 28.06.15

УДК 548.39:539.2.

Н. А. Бондаренко, А. Ф. Лисовский, В. А. Мечник, доктора технических наук, **С. А. Давиденко**, ведущий инженер¹, **О. Э. Багиров**, канд. техн. наук²

¹*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины г. Киев*

²*SOCAR-AQS LLC, г. Баку, Азербайджан*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИИ АЛМАЗ – WC–Co, ЛЕГИРОВАННОЙ ДИСИЛИЦИДОМ ХРОМА

Изучено взаимодействие CrSi₂ с компонентами композиции алмаз – WC–Co. Установлено образование новых карбидных фаз. Доказано, что в композиции алмаз – WC–Co–CrSi₂ в зоне

контакта алмаз / прослойка кобальта графит не образуется. Рассмотрен механизм переноса атомов углерода из слоя графита в WC–Co–матрицу.

Ключевые слова: композиция, алмаз, дисилицид хрома.

Введение

Композицию алмаз – WC–Co получают горячим прессованием при температуре 1400–1500 °C и давлении 30–40 МПа. В этих условиях происходит полиморфное превращение алмаза в графит, на поверхности частиц алмаза образуется слой графита, снижается удержание алмаза WC–Co матрицей. При разрушении горной породы изготовленными из композиции алмаз – WC–Co вставками, частицы алмаза удаляются из композиции, в результате чего уменьшается износостойкость вставок [1]. В целях повышения продуктивности горного инструмента, в котором применяется композиция алмаз – WC–Co, необходимо с поверхности частиц алмаза удалить слой графита и обеспечить необходимую адгезию алмаза и WC–матрицы.

Первые положительные результаты в этом направлении были получены при легировании композиции алмаз – WC–Co диборидом хрома [2]. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установили, что в зоне контакта алмаз / Co-фаза не находился графит. При этом в 2,2 раза снизилась линейная интенсивность изнашивания. Влияние бора на структуру композиции алмаз – WC–Co и механические свойства матрицы WC–Co не изучены. В расплаве кобальта при температуре 1500 °C растворяется более 10 мас.% бора. При затвердевании Co-фазы и снижении температуры до 300 °C растворимость бора в кобальте составляет 0,5 мас.% [3]. При охлаждении композиции вследствие избыточного содержания бора в Co-фазе образуется соединение $Co_xB_yW_z$, которое связывает кобальт и уменьшает объемное содержание Co-фазы, в результате чего снижаются механические свойства WC–Co матрицы. Указанные недостатки можно устранить, заменив в композиции алмаз – WC–Co бор кремнием путем легирования дисилицидом кремния. В отличие от бора при температуре 300 °C растворимость кремния в кобальте составляет ~ 6,0 мас.% [3], следовательно, при оптимальном легировании в кобальтовой связке не образуется новых силицидных фаз. Кроме того, в спеченных твердых сплавах WC–Co кремний является поверхностно активным элементом, который способствует формированию границ WC/Co, WC/WC и улучшению механических свойств спеченных твердых сплавов [4].

Таким образом, формирование структуры композиции алмаз – WC–Co, легированной $CrSi_2$, не изучено. В этой связи необходимо изучить особенности формирования структуры композиции алмаз – WC–Co– $CrSi_2$, уделив особое внимание формированию структуры зоны контакта алмаз / WC–матрица.

Методика исследования

Исследовали композицию, содержащую 25 об.% частиц алмаза размерами 300–400 мкм. Частицы алмаза разместили в матрице WC–Co, содержащей 6 мас.% Co и 94 мас.% WC. В шихту матрицы ввели 1,5 мас.% $CrSi_2$, с частицами размером 10–40 мкм. Для сравнения из композиции алмаз – WC–6Co изготовили партию образцов, в которые не вводили $CrSi_2$. Образцы из композиций алмаз – WC–6Co и алмаз – WC–6Co– $CrSi_2$ получили горячим прессованием при температуре 1500 °C, давлении 40 МПа и выдержке при этой температуре в течение 8 мин. Образцы, изготовленные из композиции алмаз – WC–6Co, обозначили А, из композиции алмаз – WC–6Co– $CrSi_2$ – Б.

Стереометрические характеристики структуры образцов получили методом секущих [5] с помощью оптического микроскопа Neophot. Рентгенофазовый анализ осуществили с помощью дифрактометра ДРОН 4.13С в излучении медного анода. Химический состав изучали с помощью растрового электронного микроскопа SELMI SEM – 106М с потенциалом

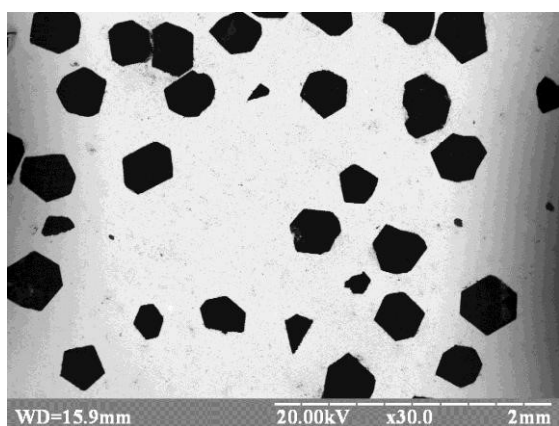


Рис. 1. Структура композиции алмаз – WC–Co

ускорения 20 кВ. Зону контакта алмаз / WC–Co матрица исследовали просвечивающей электронной микроскопией на приборе SELMI TEM с потенциалом ускорения 125 кВ.

Результаты исследования и их обсуждение

Структура композиции алмаз – WC–6Co на мезоуровне показана на рис. 1. Частицы алмаза имеют ограниченную геометрическую форму, равномерно расположены в матрице WC–Co. Такую же структуру имеют образцы Б, изготовленные из композиции алмаз – WC–6Co–CrSi₂.

Стереометрические характеристики исследуемых образцов приведены в таблице. Контактная WC/WC и межфазная WC/Co поверхности в матрице довольно развиты. Средний размер d_{wc} частиц WC образцов Б меньше чем образцов А. Это обусловлено тем, что хром является активным ингибитором увеличения размеров частиц WC.

Стереометрические характеристики образцов

Образец	d_{wc} , мкм	l_{Co} , мкм	$S_v^{алм}$, мм ² /мм ³	S_v^{WC} , мм ² /мм ³	$S_v^{WC/Co}$, мм ² /мм ³	$S_v^{WC/WC}$, мм ² /мм ³
А	2,10	0,7	85	3030	1120	955
Б	2,00	0,7	85	3600	1450	1075

Примечание. Обозначения: d_{wc} – средний размер частиц WC; l_{Co} – толщина прослоек кобальтовой связки; $S_v^{алм}$, S_v^{WC} , $S_v^{WC/Co}$, $S_v^{WC/WC}$ – площадь удельной поверхности соответственно частиц алмаза, карбида вольфрама, межфазной поверхности WC/Co и контактной WC/WC.

Структура зоны контакта алмаз/WC–Co матрица, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, показана на рис.2. Из приведенных данных следует, что матрица WC–Co тесно контактирует с частицами алмаза, при этом 10% поверхности частиц алмаза контактируют с прослойками Co-фазы, 90% – с частицами WC. При сканировании электронным пучком поверхности композиции алмаз – WC–Co в частице алмаза возникает зона возбуждения 20 мкм, в Co-фазе – 0,6 мкм, в частице WC – 0,3 мкм. Это означает, что сканирующая электронная микроскопия не позволяет определить в зоне контакта алмаз / матрица WC–Co, графитовый слой толщиной до 0,2 мкм. Для этого использовали просвечивающую электронную микроскопию. При этом установили, что в образцах А слой графита находился как в зоне контакта алмаз / Co-фаза, так и алмаз / WC. В образцах, легированных CrSi₂ (группа Б) в зоне контакта алмаз / Co-фаза слоя графита не было обнаружено, в зоне контакта алмаз / частица WC графит находился. Просвечивающей электронной микроскопией в матрице WC–Co были обнаружены частицы Cr₃C₂ размером 0,10–0,15 мкм (рис.3). Кроме того, установлено, что в матрице WC–Co равномерно по объему распределен карбид Co₃W₃C. Силицидных фаз в композиции алмаз – WC–Co–CrSi₂ обнаружено не было. Кобальтовая фаза представляла твердый раствор Co(W,C,Cr,Si).

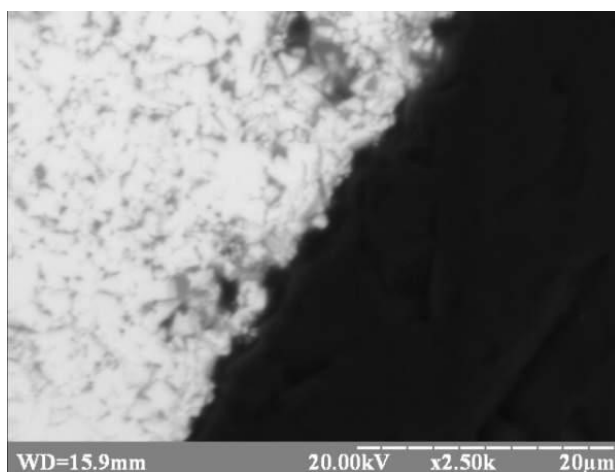


Рис. 2. Структура зоны контакта алмаз / WC–Co матрица

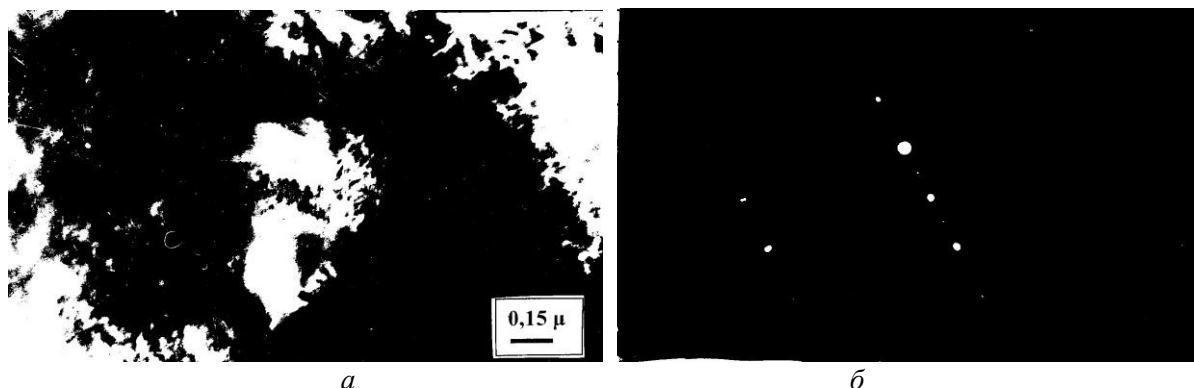
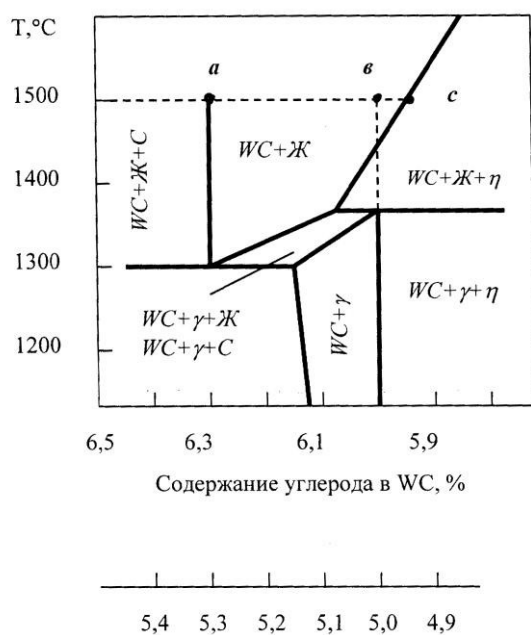


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение частицы карбида хрома (а) и микродифракция электронов (б)

В композиции алмаз – WC–Co слой графита является динамичным образованием. Со стороны алмаза он прирастает атомами углерода, образующегося в результате полиморфного превращения алмаз → графит. Со стороны матрицы углерод из графитового слоя диффундирует в спеченный твердый сплав WC–Co. Для того чтобы графитовый слой в зоне контакта алмаз / матрица WC–Co не образовывался, необходимо создать условия, при которых диффузионный поток углерода в матрицу будет превышать поток углерода из алмаза. Возможности уменьшить поток углерода из частиц



Содержание углерода в сплаве (84% WC, 16% Co), %

Рис. 4. Участок вертикального разреза диаграммы состояния системы W–C–Co через углеродный угол для сплава WC–16Co [7]

контакта алмаза / Co-фаза сохраняется до полного охлаждения композиции. Точка *b* на рис. 4 соответствует минимальному содержанию углерода в двухфазном твердом сплаве WC–Co, точка *c* находится на границе двухфазной области WC – расплав кобальта и трехфазной области WC – расплав кобальта – η-фаза при температуре 1500 °C (η-фазой обозначен карбид Co_3W_3C).

Наибольший градиент по углероду можно создать, если в расплаве кобальта поддерживать состав, соответствующий точке *c*.

В композиции алмаз – WC–Co область расплава кобальта, прилегающая к слою графита, насыщается углеродом, состав твердого сплава WC–Co соответствует точке *a*. Если для приготовления композиции алмаз – WC–Co использовать твердый сплав, соответствующий составу точки *b*, возникает диффузионный поток атомов из слоя графита в матрицу WC–Co. В результате в расплаве кобальта увеличится содержание углерода, т. е. состав WC–Co твердого сплава перемещается из точки *b* в точку *a*, после чего диффузия прекратится. В дальнейшем слой графита будет увеличиваться. Описанный механизм массопереноса углерода наблюдали в образцах А, в результате чего обнаружили графит в месте контакта прослойки кобальта с частицами алмаза. При легировании композиции алмаз – WC–Co дисилицидом хрома последний растворялся в Co-фазе, снижая ее углеродный потенциал. Кроме того, как свидетельствуют результаты термодинамического исследования [8], в системе C–W–Co дисилицид хрома не устойчив, взаимодействует с компонентами системы, образуя устойчивые карбидные фазы хрома. Это означает, что поступающий в расплав углерод связывается хромом, что подтвердили результаты экспериментального исследования (рис. 3).

Хром взаимодействует не только с диффундирующим из графитового слоя углеродом, но и карбидом WC, в результате чего образуется карбид Co_3W_3C . Таким образом, легированный $CrSi_2$ твердый сплав WC–Co, по составу соответствует точке *c* на рис. 4. Карбид Co_3W_3C взаимодействует с углеродом, находящимся в расплаве кобальта, по реакции $Co_3W_3C + C \rightarrow WC + Co$. Это означает, что содержащийся в матрице карбид Co_3W_3C является стоком для углерода и это позволяет поддерживать градиент концентрации углерода по всему объему матрицы WC–Co и соответственно диффузионный поток углерода из слоя графита. По нашему мнению, диффузионный поток углерода из слоя графита в матрицу превышал поток углерода из частицы алмаза, в результате чего в образцах Б в зоне контакта прослойка кобальта / алмаз графитовый слой не образовывался.

Необходимо обратить внимание на особую роль кремния в композиции алмаз – WC–Co. В системе WC–Co кремний является поверхностно активным элементом, вследствие чего наблюдается повышенная концентрация кремния на межфазных и контактных границах WC/Co, WC/WC, алмаз/Co, алмаз/WC. Согласно исследованиям [8], кремний образует устойчивые прочные связи с W, C и Co. Это означает, что, находясь на межфазных границах, кремний способствует хорошей адгезии контактирующих фаз.

Выводы

Введенный в композицию алмаз–WC–Co дисилицид хрома, взаимодействует с углеродом графитового слоя и карбида вольфрама, образуя устойчивые карбидные фазы. В результате в зоне контакта алмаз / прослойка кобальта слой графита не образуется, в матрице появляется карбид Co_3W_3C , в кобальтовой фазе растворяются хром и кремний. Введение $CrSi_2$ в композицию алмаз – WC–Co способствует активной диффузии углерода из зоны контакта алмаз / прослойка кобальта в матрицу WC–Co.

Вивчено взаємодію $CrSi_2$ з компонентами композиції алмаз – WC–Co, встановлено утворення нових карбідних фаз. Доведено, що в композиції алмаз – WC–Co– $CrSi_2$ у зоні контакту алмаз / прошарок кобальту графіт не утворюється. Розглянуто механізм перенесення атомів вуглецю з шару графіту у матрицю WC–Co.

Ключові слова: композиція, алмаз, дисиліцид хрому.

Interaction $CrSi_2$ with components of a composite diamond – WC–Co was studied, formation new carbide phases was established. It is proved, that in a composite diamond – WC–Co– $CrSi_2$ in a zone of contact diamond / the layer of cobalt is absent graphite. The mechanism of transfer of carbon atoms from a graphite layer in WC–Co - a matrix is considered.

Key words: a composition, diamond, chromium.

Литература

1. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. / Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник . – К.: ИСМ 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. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Гос. Науч.-техн. изд-во л-ры по черной и цветной металлургии, 1962. – 608 с.
4. Composition and Structure of Cemented Carbides Produced by MMT-Process / A. F. Lisovsky, N. V. Tkachenko. // Powder Metallurgy Intern. – 1991. – 23. – N 3. – P. 157–161.
5. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М. : Металлургия, 1970. – 375 с.
6. О массопереносе углерода в композиции алмаз – WC-Co / А.Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко. // Сверхтвердые матер. – 2015.
7. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов / В. И. Третьяков. – М. : Металлургия, 1976. – 528 с.
8. Термодинамическое исследование легирования композиции алмаз – WC-Co силицидами переходных металлов / А. Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко. // Сверхтвердые матер. – 2012. – № 4. – С. 33–37.

Поступила 27.04.15

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

С. Н. Назарчук, канд. техн. наук

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

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛЬФРАМА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА АЛМАЗ – КАРБИД ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННОГО РЕАКЦИОННЫМ СПЕКАНИЕМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Рассмотрено изменение физико-механических свойств образцов алмазного композита, полученных реакционным спеканием в условиях высокого давления смеси нанопорошков алмаза и вольфрама, при увеличении концентрации в ней вольфрама, определено ее оптимальное значение. Показано, что при неравномерном распределении фаз в объеме композита ухудшаются указанные свойства.

Ключевые слова: алмаз, вольфрам, карбид вольфрама, высокое давление.

Введение

В настоящее время эффективная работа металлообрабатывающего инструмента обеспечивается применением поликристаллических композиционных материалов на основе алмаза, известных на мировом рынке как PCD (Polycrystalline Diamond), характерной особенностью которых является наличие жесткого каркаса из соединенных алмазных частиц.

При спекании алмазных порошков без добавок образуется, как правило, поликристалл с низким уровнем физико-механических свойств. Поэтому спекание осуществляют в присутствии металлов группы железа (в основном кобальта). Это позволяет получать композиты с высокими физико-механическими свойствами, однако последние резко ухудшаются при повышении температуры – термостабильность таких композитов невысокая.

Основной проблемой при формировании алмазных поликристаллов путем спекания является графитизация алмазных частиц при воздействии высокой температуры и высокого давления на алмазные порошки. Графитизация происходит как прямым переходом алмаза в графит при температуре более 1900 °С, так и через газовую фазу при взаимодействии алмаза с содержащимся в порах кислородом и кислородосодержащими группами на поверхности алмазных частиц [1]. Графитизация препятствует прочной взаимосвязи алмазных частиц и формированию прочного и твердого поликристалла [2].