

В. Т. Головчан (г. Киев)

О параметрах микроструктуры трехфазного композитного материала

На основании метода линейного анализа установлена связь между параметрами микроструктуры в плоскости шлифа трехфазного композитного материала. Матрица такого композита образована двумя фазами со структурой взаимно проникающих каркасов, а частицы третьей фазы равномерно распределены в ней. К материалам данного класса относятся, в частности, алмазосодержащие композитные материалы инструментального назначения.

Ключевые слова: микроструктура, трехфазный композит, алмазосодержащий композитный материал, удельные межфазные и межзеренные поверхности.

Введение. Среди большого разнообразия сверхтвердых композитных материалов инструментального и конструкционного назначения довольно обширную группу составляют трехфазные композиты. Укажем, прежде всего, на алмазно-металлические материалы с многокомпонентными связками. Химическое взаимодействие между компонентами приводит к образованию третьей фазы в форме интерметаллидов, размер частиц и концентрация которых зависит от состава связующего [1]. Алмазно-металлические композиты с пористой матрицей также можно рассматривать как трехфазные (третью фазу составляют поры).

Для оснащения буровых долот широко используют трехфазный алмазосодержащий композит на основе твердого сплава WC—Co. Заметим при этом, что сам твердый сплав может содержать третью фазу в случае незначительного (десятые доли процента) отклонения содержания углерода в карбиде вольфрама от стехиометрии [2].

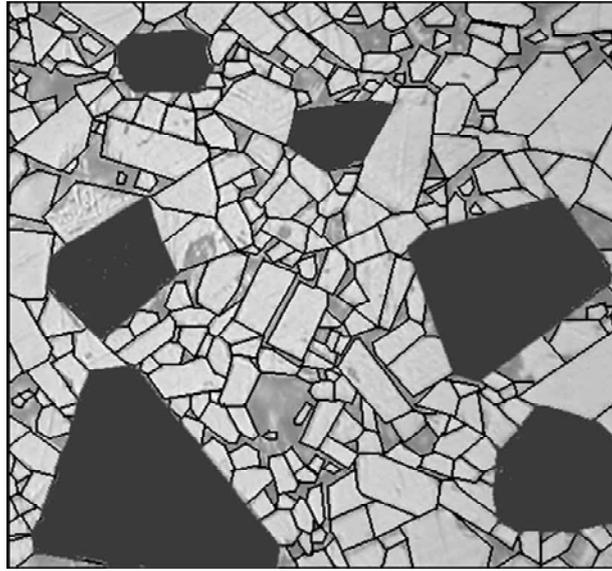
Целью настоящей работы было установление связи между параметрами микроструктуры трехфазного композитного материала, предполагая, что матрицу такого композита образуют две фазы с геометрией взаимно проникающих каркасов, а частицы третьей фазы равномерно распределены в матрице.

Вывод основных соотношений. Для установления связи между параметрами микроструктуры трехфазного композитного материала воспользуемся методом линейного анализа [3]. Пусть в плоскости шлифа (рисунок) на случайно ориентированной прямой линии выбрана база измерения $L = L_1 + L_2 + L_3$, где L_i — длина приходящегося на i -ую фазу участка. В этом случае объемное содержание фаз в композите определяется следующими равенствами:

$$V_i = \frac{L_i}{L}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (1)$$

Величину L_i составляют N_i пересечений частиц i -ой фазы с длиной $l_{k,i}$ т. е.

$$L_i = \sum_{k=1}^{N_i} l_{k,i}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2)$$



Структура трехфазного композита (схема).

Среднее значение размеров этих частиц вычисляют по формуле

$$l_i = \frac{L_i}{N_i}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (3)$$

Из приведенных равенств (1) и (3) легко вывести следующие соотношения:

$$L = l_1 N_1 + l_2 N_2 + l_3 N_3; \quad L = N_1 \frac{l_1}{V_1} = N_2 \frac{l_2}{V_2} = N_3 \frac{l_3}{V_3}. \quad (4)$$

В общем случае трехфазного композитного материала прямая линия в плоскости шлифа пересекает следы трех межзеренных и трех межфазных граничных поверхностей. При этом в соответствии со вторым основным стереометрическим соотношением [3, 4] удельные площади (на единицу объема композита) этих поверхностей $S_{i,k}$ связаны с числом точек пересечения соответствующих следов (на единицу длины секущей прямой) $m_{i,k}$ равенствами

$$S_{i,k} = 2m_{i,k}, \quad i, k = 1, 2, 3 \quad (S_{i,k} = S_{k,i}). \quad (5)$$

Здесь равные значения индексов ($i = k$) соответствуют межзеренным, а неравные ($i \neq k$) — межфазным граничным поверхностям.

Ограничимся рассмотрением частного типа микроструктур, в которых отсутствуют межзеренные граничные поверхности в фазах 1 и 3, т. е. $m_{1,1} = m_{3,3} = 0$. Такая ситуация возможна в том случае, когда границы зерен не выявляют под микроскопом (как, например, межзеренная структура связки в сплавах WC—Co) или когда фаза является дисперсной. Для такой микроструктуры на базе измерений L выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} L(m_{2,2} + m_{1,2} + m_{1,3} + m_{2,3}) &= N_1 + N_2 + N_3; \\ L(m_{1,2} + m_{1,3}) &= 2N_1, \quad L(m_{1,3} + m_{2,3}) = 2N_3. \end{aligned} \quad (6)$$

Перепишем равенства (6) с учетом (4) в форме

$$m_{1,2} + m_{1,3} = \frac{2V_1}{l_1}; \quad m_{1,3} + m_{2,3} = \frac{2V_3}{l_3}; \quad m_{2,2} + m_{1,2} = \frac{V_1}{l_1} + \frac{V_2}{l_2} - \frac{V_3}{l_3}. \quad (7)$$

В данные три уравнения входят четыре микроструктурных параметра: $m_{1,2}$, $m_{1,3}$, $m_{2,3}$ и $m_{2,2}$. Для их определения введем дополнительно еще одно уравнение, которым задаем смежность $C_{2,2}$ второй фазы:

$$C_{2,2} = \frac{2S_{2,2}}{2S_{2,2} + S_{1,2} + S_{2,3}} = \frac{2m_{2,2}}{2m_{2,2} + m_{1,2} + m_{2,3}}. \quad (8)$$

Параметр $C_{2,2}$ определяет относительную долю контактной поверхности зерен второй фазы в полной поверхности их границ, т. е. он характеризует степень скелетности рассматриваемой микроструктуры [5]. При выводе (8) использованы равенства (5). Уравнения (7) и (8) образуют замкнутую алгебраическую систему относительно неизвестных $m_{1,2}$, $m_{1,3}$, $m_{2,3}$ и $m_{2,2}$. Ее решение приводит к таким выражениям для удельных поверхностей:

$$S_{2,2} = 2C_{2,2} \frac{V_2}{l_2}; \quad S_{1,2} = 2 \left[(1 - C_{2,2}) \frac{V_2}{l_2} - \frac{V_3}{l_3} + \frac{V_1}{l_1} \right]; \quad (9)$$

$$S_{2,3} = 2 \left[(1 - C_{2,2}) \frac{V_2}{l_2} + \frac{V_3}{l_3} - \frac{V_1}{l_1} \right]; \quad S_{1,3} = 2 \left[\frac{V_1}{l_1} + \frac{V_3}{l_3} - (1 - C_{2,2}) \frac{V_2}{l_2} \right].$$

Таким образом, удельные межзеренная $S_{2,2}$ и межфазные $S_{1,2}$, $S_{2,3}$ и $S_{1,3}$ поверхности определяются объемным содержанием фаз, средним значением длин их хорд и коэффициентом смежности второй фазы. Численные значения этих микроструктурных параметров должны обеспечивать положительные значения удельных поверхностей. Несложный анализ приводит к заключению, что это возможно лишь при выполнении условия

$$\left| (1 - C_{2,2}) \frac{V_2}{l_2} - \frac{V_1}{l_1} \right| < \frac{V_3}{l_3} < (1 - C_{2,2}) \frac{V_2}{l_2} + \frac{V_1}{l_1}. \quad (10)$$

Для вывода соотношения, которое связывает микроструктурные параметры $C_{2,2}$, V_k и l_k ($k = 1, 2, 3$), воспользуемся равенством

$$\frac{S_{1,3}}{S_{2,3}} = \frac{V_1}{V_2}. \quad (11)$$

Физический смысл данного выражения состоит в следующем. Как предполагалось выше, частицы третьей фазы контактируют лишь с частицами первой и второй фаз. Поэтому отношение соответствующих межфазных поверхностей должно быть равным отношению объемных концентраций этих фаз (что достаточно очевидно для крупнозернистой третьей фазы, когда $l_3 \gg l_1, l_2$). Равенство (11) с учетом последних двух в (9) можно преобразовать к следующему виду:

$$1 - C_{2,2} = \frac{(1 - V_3) \frac{V_1}{l_1} + (V_2 - V_1) \frac{V_3}{l_3}}{(1 - V_3) \frac{V_2}{l_2}}. \quad (12)$$

Таким образом, из семи микроструктурных параметров рассматриваемого трехфазного композитного материала независимы между собой только пять (так как $V_3 = 1 - V_1 - V_2$).

Соотношение (12) совместимо с двойным неравенством (10). Для доказательства этого перепишем (12) в такой форме:

$$(1-C) \frac{V_2}{l_2} - \frac{V_1}{l_1} = \frac{V_3}{l_3} \frac{V_2 - V_1}{V_2 + V_1}.$$

Так как второй сомножитель в правой части данного уравнения меньше единицы, то выполнение левого неравенства в (10) делается очевидным.

Равенство (12) может быть использовано для вычисления наименьшей из хорд, измерение которой является наиболее сложным. В случае, когда $l_1 < l_2$, l_3 , соответствующая формула имеет вид

$$l_1 = \frac{V_1}{(1-C_{2,2}) \frac{V_2}{l_2} - (V_2 - V_1) \frac{V_3}{l_3(1-V_3)}}. \quad (13)$$

Приведенные соотношения для трехфазного композита превращаются в соответствующие равенства для двухфазного материала, если положить равным нулю объемное содержание третьей фазы, т. е. $V_3 = 0$. Так, например, в случае двухфазного твердого сплава WC—Co при $V_1 = V_{Co}$, $V_2 = V_{WC}$, $l_1 = l_{Co}$, $l_2 = d_{WC}$ имеем

$$S_{WC/WC} = 2C \frac{V_{WC}}{d_{WC}}; \quad S_{WC/Co} = 4 \frac{V_{Co}}{l_{Co}}; \quad \frac{l_{Co}}{d_{WC}} = \frac{1}{1-C} \frac{V_{Co}}{V_{WC}}. \quad (14)$$

Здесь C — коэффициент смежности зерен карбидной фазы. Независимыми из пяти микроструктурных параметров являются лишь три ($V_{WC} + V_{Co} = 1$). Последнее равенство в (14) используют для вычисления средней толщины кобальтовых прослоек. Вывод этого равенства содержится в [6].

Для крупнозернистой дисперсной фазы, когда среднее значение размеров ее частиц l_3 значительно превосходит величины l_1 и l_2 , строгие равенства (9) и (12) могут быть заменены приближенными соотношениями, которые по структуре совпадают с (14).

Заключение

Микроструктура материала — это центральное звено, связывающее технологию его производства с физико-механическими свойствами. Процесс приготовления металлографических шлифов для исследования микроструктуры алмазосодержащих композитных материалов сопряжен со значительными техническими трудностями [1]. Использование формул (5), (9) и (13) может оказать экспериментатору существенную помощь в корректном определении параметров микроструктуры таких материалов. Продемонстрируем применение соотношения (13) для вычисления средней толщины кобальтовых прослоек в алмазосодержащем композитном материале на основе твердого сплава BK10, данные о котором приведены в [7]. Этот материал был получен методом электроимпульсного спекания с такими параметрами микроструктуры: $V_{Co} = 0,128$, $V_{WC} = 0,672$, $V_C = 0,2$, $d_{WC} = 1,9$ мкм и $d_C = 10$ мкм. Для возможных значений коэффициента смежности карбидной фазы $C = 0,55, 0,60, 0,65$ получаем из формулы (13) средние значения толщин кобальтовых прослоек $l_{Co} = 0,879, 1,00, 1,162$ мкм. Аналогичные величины для сплава BK10 равны соответственно 0,804, 0,905, 1,034 мкм, т. е. меньше на 10 %.

О влиянии микроструктурных параметров на твердость, коэффициент интенсивности напряжений и коэрцитивную силу твердых сплавов WC—Co можно составить представление по эмпирическим соотношениям, приведенным в [8]. Статистическая обработка результатов вычислений из [6] дает следующее выражение для предела прочности твердого сплава при сжатии:

$$\sigma_c = 1,383 + 0,975 C + 2,789 \frac{1}{\sqrt{l_{Co}}} . \quad (15)$$

Таким образом, предел прочности прямо пропорционален коэффициенту смежности карбидной фазы и обратно пропорционален квадратному корню из толщины кобальтовых прослоек, то есть является функцией двух микроструктурных параметров.

Полученные в данной статье формулы (9) и (13) являются оригинальными. Автору неизвестны какие-либо опубликованные источники, которые содержали бы аналогичные соотношения.

1. Кизиков Э. Д., Верник Е. Б., Кошевой Н. С. Алмазно-металлические композиции. — Киев: Техніка, 1988. — 134 с.
2. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1975. — 248 с.
3. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. — М.: Металлургия, 1970. — 376 с.
4. *Quantitative image analysis of microstructures* / Ed. by H. E. Exner and H. P. Hougardy. — Germany, Stuttgart: DGM Informationsgesellschaft mbH, 1988. — 236 p.
5. Roebuck B., Bennett E. G. Phase size distribution in WC/Co hardmetal // *Metallography*. — 1986. — **19**. — P. 27—47.
6. Головчан В. Т., Литошенко Н. В. О прочности твердых сплавов системы WC—Co // *Современные спеченные твердые сплавы: Сб. науч. тр. / Под ред. Н. В. Новикова*. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — С. 298—312.
7. Moriguchi H., Tsuzuki K., Ikegaya A. Diamond dispersed cemented carbide produced without using ultrahigh pressure equipment // *Proc. 15th Int. Plansee Seminar, Wattens, Tyrol, Austria, 28 May—1 June, 2001*. — Reutte: Plansee Holding AG, 2001. — Vol. 2. — P. 326—336.
8. Golovchan V. T. Some analytical consequences of experimental data on properties of WC—Co hardmetals // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2008. — **26**, N 4. — P. 300—305.

Институт сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 27.11.08