

УДК 548.39:539.2

Н. А. Бондаренко¹, канд. техн. наук, **Г. С. Олейник²**, докт. физ.-мат. наук;
В. А. Мечник¹, канд. техн. наук

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

²Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
г. Киев, Украина

О ПРИРОДЕ ПОВЫШЕННОГО АЛМАЗОУДЕРЖАНИЯ В КОМПОЗИТЕ АЛМАЗ – СПЛАВ WC–Co, ПОЛУЧЕННОГО С ДОБАВКАМИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Data on the microstructure of the diamond-hard alloy interaction zone in the composite obtained by a standard technology and a technology in which additives are introduced to the initial mixture of chromium-containing substances are presented. It is concluded that the positive role of the additive in the evaluation of diamond-retention of the composite is determined by the following two main factors: (1) lowering the densification temperature of the composite which prevents the development of the diamond→graphite phase transition; (2) binding of the excessive carbon dissolved in cobalt with the formation of binary carbide.

В [1] показано, что спекание буровых вставок по оптимизированным режимам с добавлением в исходную шихту порошков $CrB_2-W_2B_5$ приводит к увеличению их износостойкости в 2–3 раза. Это является свидетельством повышенного алмазодержания в композите с добавками. Микрофрактографическими исследованиями на растровом электронном микроскопе в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом установлено [2], что для обоих композитов в окружении частиц алмаза, которые при разрушении отделяются по поверхности сопряжения с матрицей, имеет место пониженное содержание кобальта по сравнению с матрицей. Эти композиты отличаются главным образом микроструктурой переходного слоя, формирующегося между частицами алмаза и матричной составляющей на основе твердого сплава. В частности, в композите с добавкой для такого слоя выявлены следующие отличительные особенности по сравнению с аналогичным слоем в серийном композите: а) меньший размер элементов структуры, выявляемых в микроструктуре поверхностей разрушения; б) относительное содержание кобальта является таким же, как и в матрице, а в серийном материале понижено; в) неалмазный углерод в прослойке находится в виде мелких изолированных включений, а в серийном материале – главным образом в форме пластинок хорошо упорядоченного графита; г) в составе слоя имеется хром, наиболее вероятно, в форме двойного карбида (W,Cr) C, поскольку на картинах интенсивности рентгеновского излучения пики хрома совпадают с пиками вольфрама и углерода [2].

В настоящей статье приведены некоторые новые данные о микроструктуре переходного слоя в двух указанных типах композита. Они получены дополнительными исследованиями методом просвечивающей электронной микроскопии модельных образцов композитов, спеченных в таких же условиях, как и композиты, исследованные в [1, 2], но при использовании порошка алмаза (зернистость 40/28) каталитического синтеза. Для получения образцов второго типа в исходную порошковую шихту образца 1 состава алмаз – твердый сплав ВК6 вводили хромосодержащую добавку. На основе полученных данных проведено также исследование процессов структурных превращений при спекании композита алмаз – твердый сплав, определяющих формирование микроструктуры переходного слоя.

Установлено, что для твердосплавной матрицы образцов обоих типов характерно наличие зерен карбида вольфрама полиэдрической огранки. Между такими зёрнами имеются

тонкие, хорошо сформированные границы, а в их объеме, как и во включениях кобальта, содержатся группы дислокаций (рис. 1). В обоих композитах микроструктура переходных слоев является сильно неоднородной.

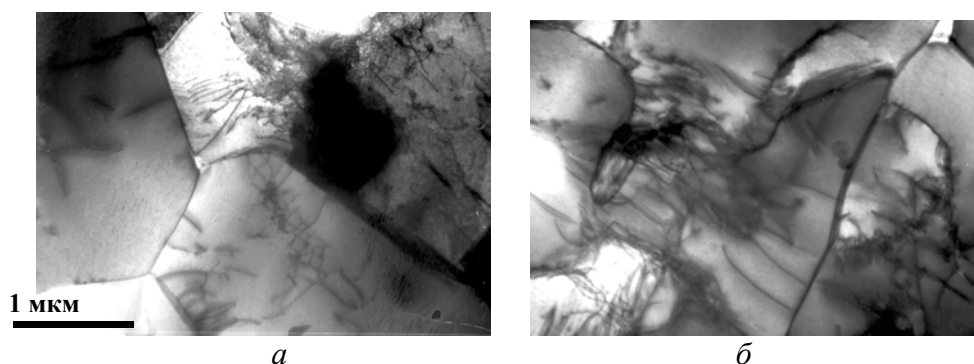


Рис. 1. Типичная дислокационная субструктура и границы зерен в матрице WC (а) и Co (б).

В целом можно выделить четыре основных составляющих такой микроструктуры. Все они имеют типичное эвтектическое строение и отличаются кристалломорфологией составляющих, а также содержанием и характером распределения неалмазного углерода. Относительная количественная доля каждой из составляющих в переходных слоях отличается для частиц как одного композита, так и различных композитов. На рис. 2–5 приведены типичные электронно-микроскопические изображения различных составляющих микроструктуры переходных слоев. Опишем каждую из них.

1. Основные элементы строения первой составляющей микроструктуры – это графит и зерна карбида вольфрама, распределенные в кобальте. Углерод находится в форме тонких пластинок с микродоменной субструктурой. Судя по особенностям микроструктуры, такие пластинки могут появляться в результате отслоения образующегося в процессе спекания графита от поверхности частиц алмаза (рис. 2, а). Зерна карбида вольфрама в прослойке имеют округлую форму, их размеры в 2–3 раза меньше по сравнению с содержащимися в матричной составляющей зернами хорошо выраженной полиэдрической огранки (см. рис. 1).

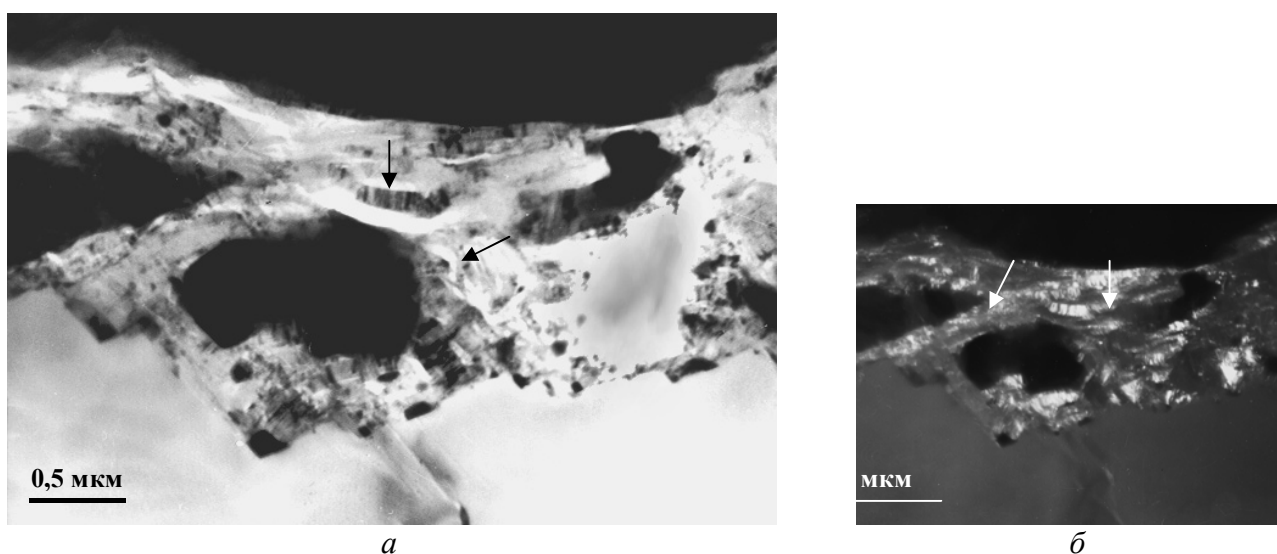


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение участка прослойки между частицей алмаза и зерном WC, которая содержит пластинки графита: светло – (а,) и темнопольное (б), в отражении 002 графита) изображения; стрелками указаны пластинки графита.

2. Вторая составляющая микроструктуры в отличие от предыдущей содержит изолированные включения углерода вблизи поверхности сопряжения алмаза и эвтектики, которая составлена зернами округлой формы карбида вольфрама и нанокристаллическими (10 – 20 нм) выделениями (рис. 3).

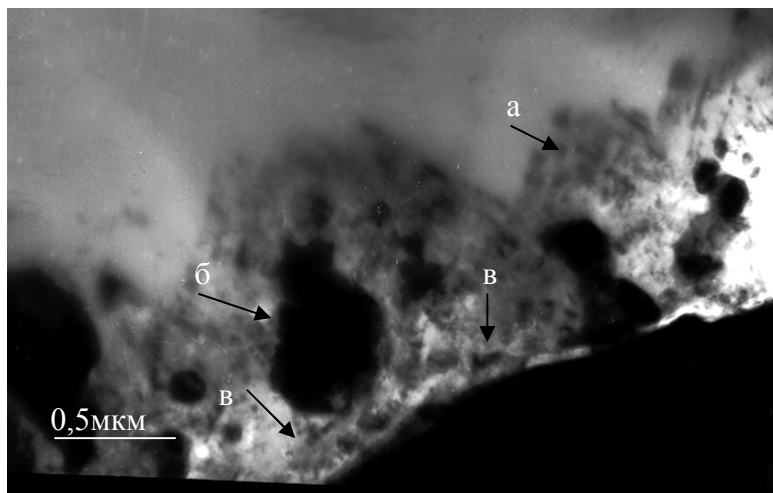


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение прослойки с локальными изолированными включениями неалмазного углерода: нанокристаллические выделения (а), частицы карбида вольфрама (б), выделения углерода (в).

3. Отличительная особенность составляющей третьего типа – это сочетание колоний нанодисперсных зерен и полное отсутствие неалмазного углерода в их составе (рис. 4).

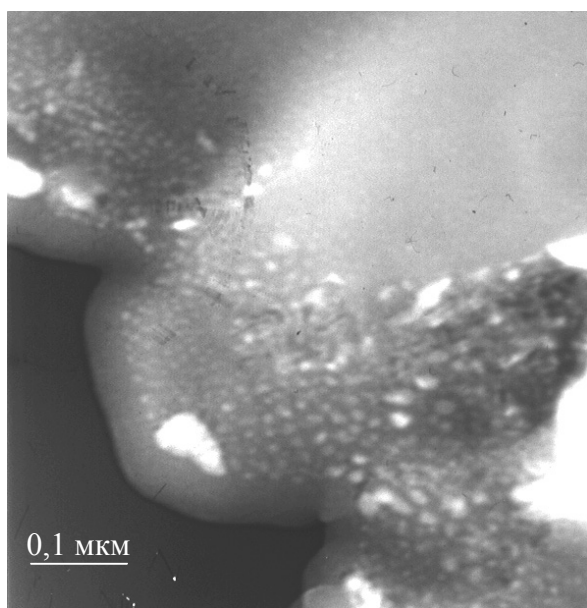


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение нанодисперсной эвтектики, содержащейся в переходном слое алмаз – твердый сплав.

По периметру поверхностей сопряжения алмаз – твердый сплав, как правило, содержится не один тип микроструктуры, а сочетание описанных выше ее составляющих, в том числе и в отдельных микрообъемах. Типичный пример такого сочетания иллюстрирует рис. 5, а, б: виден фрагмент «А» с выделениями правильно ограненных кристаллов и участок «В» с пластинчатыми выделениями графита. По результатам наших исследований для образцов композита, полученных по стандартной технологии, объемная доля микроструктуры первого типа как составляющей переходной зоны является гораздо большей по сравнению с образцами, полученными с добавкой хромсодержащих веществ. Наличие в этой микроструктуре пластинчатых выделений графита, граничащих с частицами алмаза, по нашему мнению, и обуславливает уменьшение алмазоудержания такого композита. В [2] нами установлено, что для образцов серийного композита, характеризующегося меньшей износостойкостью, характерно наличие крупных

пластинок включений графита в ямках вырыва частиц алмаза или на поверхностях их отрыва от матрицы.

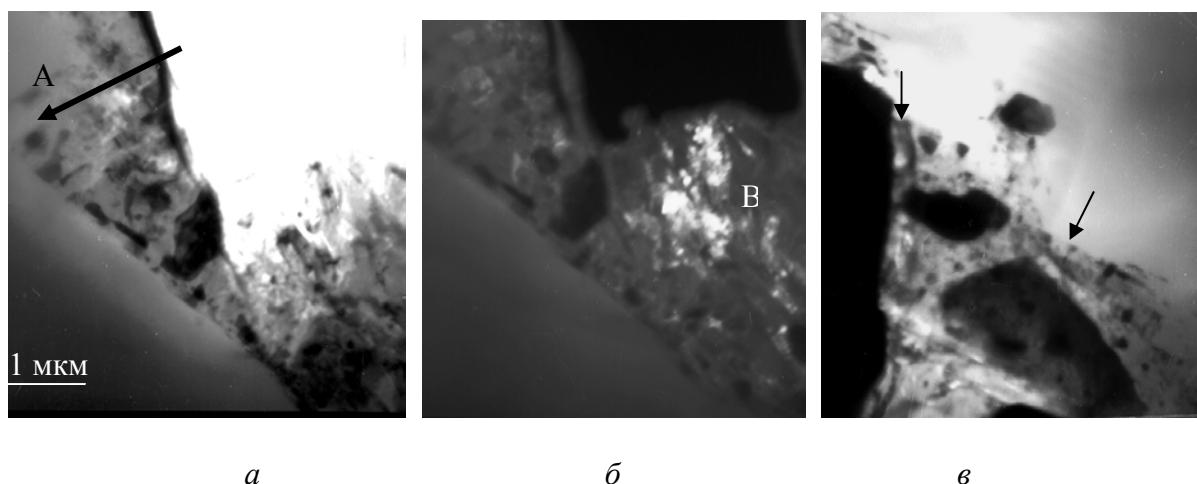


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение составляющих микроструктуры переходного слоя на основе нанодисперсных ограниченных выделений (указаны стрелками) с включениями графита (а- светлое и б- темное поле, в 002 графита) и без него (в).

Далее рассмотрим, как проходит структурообразование в переходной зоне между частицами алмаза и матрицей WC–Co в композите и влияние на этот процесс хрома. Является очевидным, что формирование микроструктуры в переходной зоны – это результат структурных превращений, протекающих в процессе спекания композита и на стадии его охлаждения. Поэтому остановимся на развитии этих процессов в каждом отдельном случае.

Известно [3,4], что спекание твердого сплава проходит согласно жидкофазному механизму, реализуемому за счет формирования эвтектики в системе карбид вольфрама WC–Co. Температура образования эвтектики составляет ~ 1300 °C. Спекание композита алмаз – твердый сплав из-за неоднородности фазового состава по объему должно осуществляться в двух системах: WC – Co матричная составляющая и (WC–Co–C) объемы матрицы, окаймляющие частицы алмаза. В связи с этим в окружении частиц алмаза будут проходить структурные превращения, отличающиеся от реализуемых в матрице. Они будут определять формирование переходной зоны. Еще на стадии твердофазного спекания при наличии контактов кобальт–алмаз возможно взаимодействие. По данным [5], уже при 1200 °C такое взаимодействие осуществляется по эвтектическому типу с образованием выделений неалмазного углерода. Кроме того, в тройной системе WC–Co–C при 1275 °C возможно образование эвтектики. При ~ 1300 °C образующийся в матрице расплав эвтектики WC–Co будет распределяться по объему, что неизбежно будет приводить к изменению соотношения фазовых составляющих в окружении частиц алмаза. Прежде всего, это относится к раствору вольфрама и углерода в кобальте. В этом случае кобальт будет обогащаться углеродом и обедняться вольфрамом, так как известно, что углерод понижает растворимость вольфрама в кобальте [3,4]. В целом на стадии жидкофазного спекания структурообразование матрицы обусловлено структурными превращениями в системе WC–Co(C,W), а в переходном слое WC – Co(C,W)–C (алмаз и графит).

Структурообразование в композите, в том числе формирование составляющих микроструктуры переходной зоны на стадии охлаждения, определяется превращениями в твердом растворе вольфрама и углерода в кобальте. В окружении частиц алмаза такой раствор всегда сильно обогащен углеродом, что и будет способствовать его выделению в свободном виде. Таким образом, наличие включений неалмазного углерода в переходной зоне алмаз–матрица в композите является закономерным. Это подтверждают также наши данные электронно-микроскопического исследования. Как видно из вышеизложенного, включения графита вблизи частиц алмаза в форме пластин являются наиболее неблагоприятными факторами, способствующими снижению алмазоудержания композита. При этом подобные выделения в наибольшей мере характерны для композита, получаемого по стандартной технологии. Хо-

рошо сформированные пластинки графита и их непосредственная связь с частицами алмаза (см. рис.1) свидетельствуют о том, что такой графит образуется на стадии твердофазного спекания, предшествующей уплотнению в присутствии эвтектики в системе WC–Co. В связи с этим рассмотрим возможную роль хрома в предотвращении этого процесса.

Хром и его соединения хорошо растворяются в кобальте [3], причем хром способствует повышению растворимости вольфрама в кобальте, т. е. является примесью, приводящей к снижению растворимости углерода. Наши данные [2] позволяют также сделать вывод, что в присутствии легирующей примеси хрома в композите образуется тройной (WCoCr) карбид как в матрице, так и переходной зоне. Кроме того, хром является очень активным по отношению к углероду. Уже при 1100–1200 °С в контакте с алмазом он образует карбиды [6], а по данным [3] в системе Cr₃C₂–Co при 1280 °С возникает эвтектика. Исходя из этих данных, можно предполагать положительную роль примеси хрома как в уплотнении композита при спекании, так и непосредственно в формировании микроструктуры переходного слоя алмаз–матрица.

По данным [1], при спекании композита с добавкой хрома начальная температура его активной усадки снижается. Это позволяет сделать вывод, что в его присутствии процессы массопереноса, способствующие уплотнению композита, активируются. Одним из действенных механизмов в этом случае может быть образование эвтектики в системе Cr₃C₂–Co в отдельных микрообъемах и (или) же снижение температуры образования эвтектики в системе WC–Co в присутствии растворенного в кобальте хрома. Положительная роль этого фактора состоит в том, что уплотнение композита при температурах менее 1300 °С, т. е. ниже температуры образования эвтектики в традиционной системе (WC–Co), будет предотвращать возможное превращение алмаз→графит в композиции. Кроме того, в композите большей плотности будет более однородное распределение фазовых составляющих, а значит и образующейся эвтектики. Известно [4], что начальная температура уплотнения твердых сплавов при спекании существенно зависит от содержания кобальта. В частности, она возрастает с уменьшением содержания кобальта, что определяется понижением количества образующейся на основе кобальта эвтектической жидкости.

В композите с добавками хрома на стадии охлаждения формирование переходного слоя определяется процессами структурных превращений в растворе Co–C–W–Cr. Из-за повышенного содержания вольфрама в таком растворе имеет место кристаллизация как WC, так и тройных (WCoCr) и (или) двойных (WCo) карбидов на его основе. Это и будет способствовать формированию мелкозернистого состояния в переходном слое, а неалмазный углерод будет выделяться в виде микровключений в локальных объемах, где его концентрация повышена.

В работе [7] отмечены основные факторы, определяющие повышенную характеристику алмазоудержания в композитах. Это – химическое взаимодействие алмаза с матричной составляющей, увеличение протяженности контактного сопряжения частиц алмаза с матрицей за счет увеличения шероховатости поверхности их огранки, формирование механических контактов с использованием обработки высокими давлениями. Полученные нами экспериментальные данные о структурном состоянии переходной зоны взаимодействия алмаз–матрица WC–Co в композите и их анализ являются основанием для заключения, что для повышения алмазоудержания в композитах рассмотренного выше состава, получаемых при обычных давлениях горячего прессования, следует применять добавки веществ, которые способствуют снижению температуры жидкофазного спекания, и таким образом могут предотвращать (или полностью исключать) фазовое превращение алмаз→графит на стадии твердофазного спекания, а также способствуют повышению величины растворимости вольфрама в кобальте.

Литература

1. Новиков Н. В., Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А., и др. Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. 2. Результаты аттестации структурного состояния сверхтвердых материалов состава алмаз – твердый сплав ВК6 // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т.9, № 2. – С. 107 – 116.
2. Бондаренко Н. А., Новиков Н. В., Мечник В. А., Олейник Г. С., и др. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз-твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью // Сверхтв. материалы. – 2004. – № 6. – С.3 – 15.
3. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 247 с.
4. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства лишь в микрообъемах спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 526 с.
5. Симкин Э. С. Исследование взаимодействия алмаза с кобальтом под давлением // Сверхтвердые материалы. – 1979. – № 2. – С.11 – 14.
6. Цыпин Н. В., Симкин Э. С., Костенецкая Г. Д. Металлографическое исследование взаимодействия алмазов с металлами при высоких температурах // Адгезия и пайка материалов. – 1979. – № 4. – 78 – 80.
7. Бугаков В. И., Поздняков А. А. Влияние высокого давления на закрепление алмазного зерна в связке // Ежегодник 2004. – № 11. – Троицк: ИФВД РАН, 2005. – С. 154 – 157.

Поступила 24.07.2006 г.