

УДК 661.878-492.2:548.2

**В. П. Бондаренко**, член-корр. НАН Украины,  
**А. А. Матвейчук, Л. М. Солодова, В. М. Ткач**, д-р физ.-мат. наук

*Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, г. Киев*

## **СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КРУПНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ WC, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА WC + 65 мас. % Co**

*Показаны результаты исследования состояния поверхностных слоев крупных микрокристаллов WC, выращенных из расплава WC + 65 мас % Co. Показано, что на поверхности крупных микрокристаллов WC, выращенных из этого сплава формируются узоры из пластин WC и бесформенные кислородсодержащие образования, обусловленные распадом эвтектики и наличием в расплаве растворенного кислорода. Механизм формирования подобных поверхностных слоев требует уточнения.*

**Ключевые слова:** *поверхностный слой, микрокристаллы, карбид вольфрама.*

### **Введение**

Крупные (миллиметрового диапазона) микрокристаллы WC являются перспективными наполнителями в широко используемых алмазных буровых инструментах, деталях пар трения, ударо- и вибростойких материалах, радиационно-защитных и антивандальных композитах. Однако технологии получения таких микрокристаллов только начинают разрабатывать [1]. Как показано в [1], рост микрокристаллов WC при охлаждении расплава WC + 65 мас. % Co довольно интенсивно развивается, достигая 1,5 мкм/с. Однако механизм роста крупных микрокристаллов остался не выясненным. Следовательно, отсутствие знаний о механизме роста не позволяет управлять процессом роста, чтобы обеспечить высокое качество микрокристаллов. По мере увеличения размеров микрокристаллов механизм роста может изменяться несколько раз [2]. Особенно сложен он тогда, когда размеры микрокристаллов в несколько раз превышают размеры кристаллического зародыша [3]. Так, размеры микрокристаллов WC, полученных в [1], превышают размеры критического зародыша в сотни тысяч раз, поэтому следует ожидать, что механизм роста таких микрокристаллов и механизм роста критического зародыша значительно отличаются. Одним из показателей механизма роста крупных микрокристаллов WC может служить состояние поверхности их граней.

В этой связи цель настоящей работы – изучить состояние поверхностей граней крупных микрокристаллов WC, извлеченных из затвердевшего расплава WC + 65 мас. % Co.

### **Методика исследования**

Крупные микрокристаллы WC (рис. 1) получили после вытравливания кобальта из компактного сплава WC + 65 мас. % Co, спеченного при температуре 1800 °C в течение 10 мин и охлажденного вместе с печью. Более подробно методика получения микрокристаллов приведена в [1].

### **Результаты исследования и их обсуждение**

Из данных рис. 1 видно, что размеры микрокристаллов WC могут превышать 1000 мкм, быть различной формы и степени совершенства. Форма одних кристаллов близка к форме совершенной трехгранной призмы, других – совершенного параллелепипеда. Некоторые образования представляют собой бесформенные сростки менее крупных микрокристаллов. На многих микрокристаллах видны сколы. Следует подчеркнуть, что полученные крупные микрокристаллы имеют *острые ребра и вершины*. Притупления ребер и вершин, наблюдавшегося в спеченных твердых сплавах с содержанием до 20 мас. % Co, [4; 5], не обнаружено. Полученные результаты указывают на то, что в такой ростовой среде в

определенных условиях роста, ограничивающие ребра и вершины грани развиваются стремительно, поэтому в процессе роста микрокристаллов быстро исчезают, а потому проявляются микрокристаллы с медленно растущими гранями. Грани совершенных микрокристаллов *гладкие*, т.е. ступеней и центров роста не видно. Это свидетельствует об отсутствии в них выходящих на поверхность дислокаций. Наиболее вероятно, в этом случае рост кристаллов осуществляется по нормальному закону. Обычно такой механизм реализуется при шероховатой поверхности грани. Вероятно, шероховатость при этом так незначительна, что при таком увеличении (100) невидна.

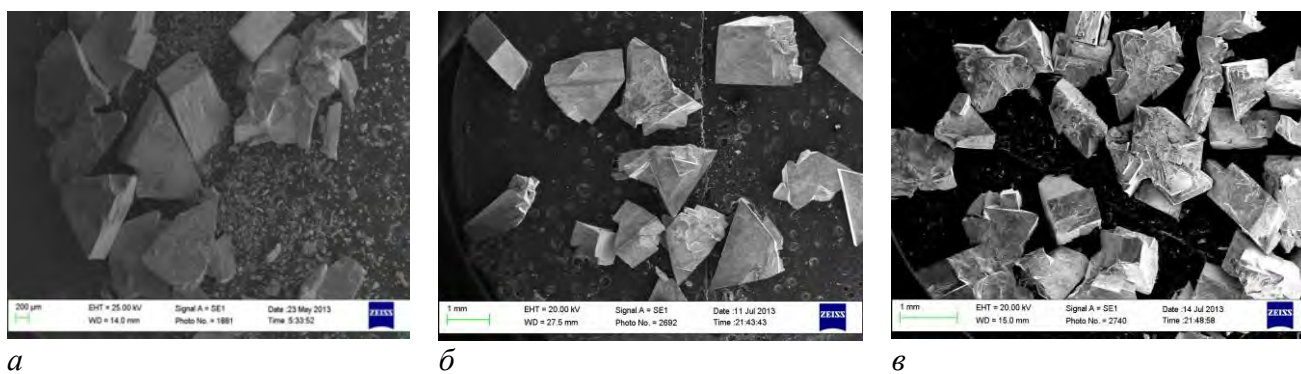


Рис. 1. Общий вид микрокристаллов WC миллиметрового диапазона: а–в – партии микрокристаллов

Поверхность некоторых микрокристаллов (рис. 2) изучали с помощью растрового электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP, укомплектованного энергодисперсным анализатором рентгеновских спектров INCA450 с детектором INCAPentaFETx3 и системой HKL CHANNEL-5 для дифракций отраженных электронов при увеличениях в 100–3000 раз.

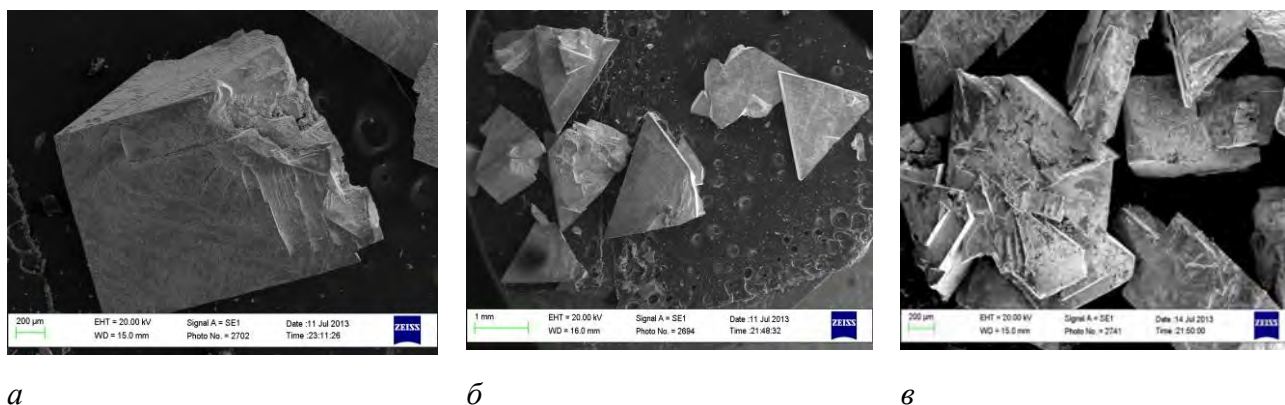


Рис. 2. Общий вид изученных микрокристаллов WC: а – крупного; б – плоского (в центре фото); в – бесформенного сростка

На микрокристаллах, образующих *сростки*, четко видны *слои*, не достигшие краев микрокристаллов. Чаще всего они имеют форму треугольников с острыми вершинами, но часть из них представляют вытянутые в одном направлении пластины с заостренными краями. На некоторых треугольниках наблюдаются притупленные вершины. Из данных рис. 2 в следует, что вершины притупляются тогда, когда упираются в соседний зародыш или микрокристалл. Толщина отдельных слоев достигает нескольких десятков микрометров. Это свидетельствует о том, что при росте некоторых микрокристаллов реализуются два механизма: нормальный и послойный, так как новый зародыш образуется быстрее, чем слой достигает края микрокристалла.

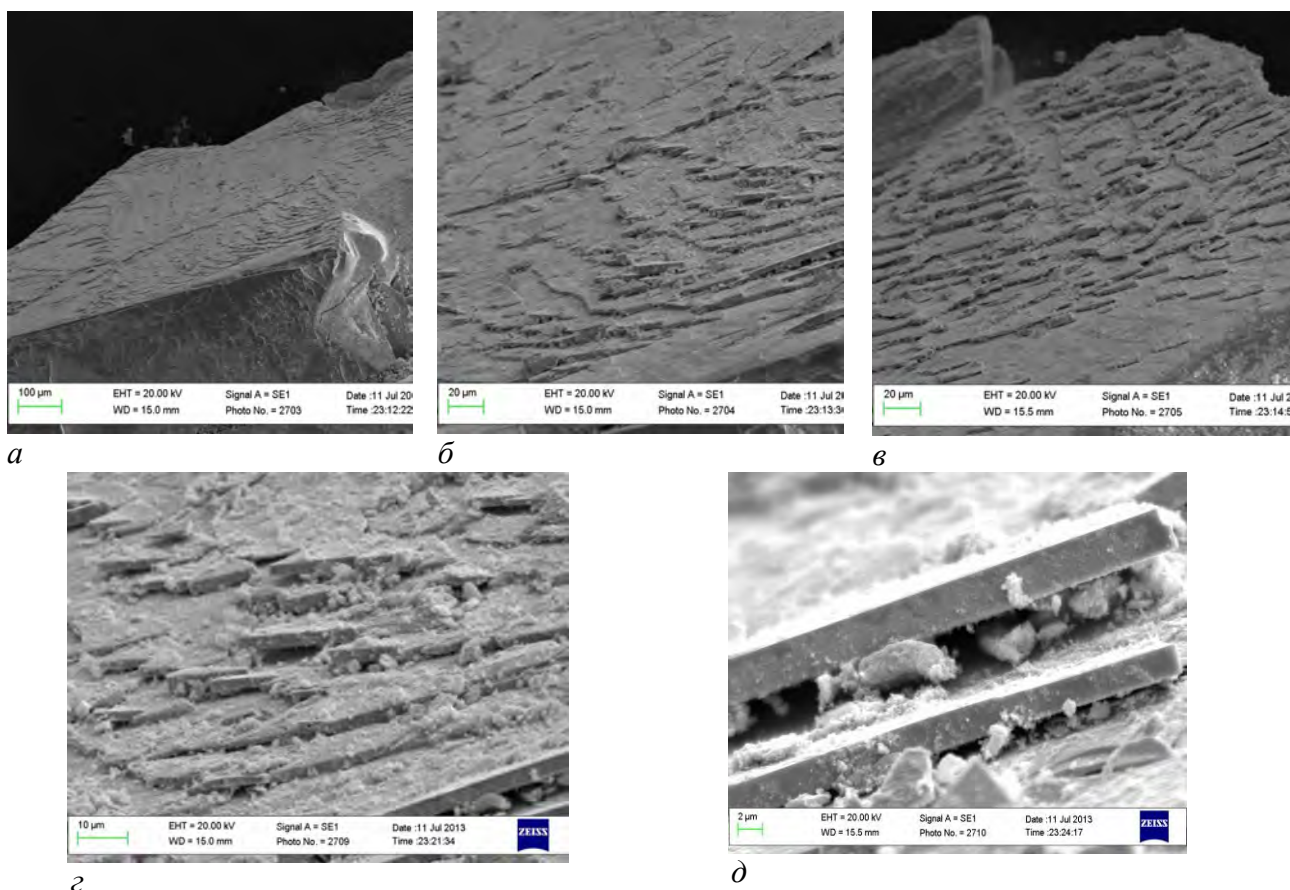


Рис. 3. Общий вид узоров на базисной поверхности микрокристалла WC при разном увеличении

Особый интерес представляют узоры, сформировавшиеся на гранях хорошо огранных крупных микрокристаллов простой формы. Строение узора, сформировавшегося на *базисной* грани, хорошо видно на рис. 3. Он представляет собой наслоенные друг на друга длинные с четкими краями пластины толщиной несколько микрометров (рис. 3 б–д). Интересно, что большинство из этих пластин с заостренными концами (рис. 3 з), направленными от центра грани к вершинам треугольника. В зазорах между пластинами, толщина которых примерно равна толщине пластин, расположены бесформенные скопления очень мелких частиц (несколько десятков нанометров).

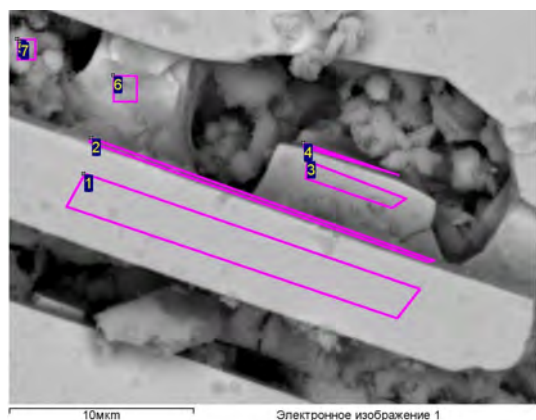


Рис. 4. Общий вид мест определения химического состава в структурных элементах узора

Содержание химических элементов в пластинах и бесформенных образованиях приведено в табл. 1 для областей, указанных на рис. 4. Как видим, пластины представляют собой чистый WC (область 1). Слой, сформировавшийся на внутренней поверхности пластин (область 2), кроме W содержит много углерода и кислорода. Близка по составу область 1 область 3, области 2 область 4. В областях 5 и 7 обнаружено очень высокое содержание кислорода. Область 6 занимает промежуточное положение в сравнении с областями 2, 4, 5 и 7. Интересно, что в областях с содержанием кислорода из металлов содержится только W. Кобальт, в расплаве которого выращивали исследуемые микрокристаллы, не обнаружены ни в одной области.

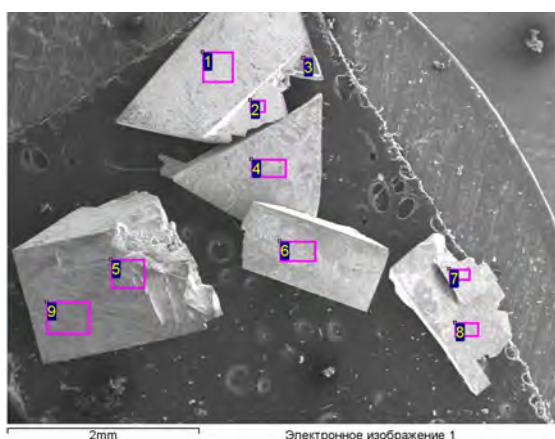
Таблица 1. Химический состав в областях, показанных на рис. 4

Спектр	Содержание, %						Суммарное
	C		O		W		
	мас.	ат.	мас.	ат.	мас.	ат.	
1	6,35	50,92	–	–	93,65	49,08	100,0
2	8,56	38,85	10,93	37,27	80,51	23,88	100,0
3	7,83	46,60	4,30	19,22	87,87	34,18	100,0
4	6,14	34,93	7,76	33,10	86,10	31,98	100,0
5	3,66	13,13	<b>26,13</b>	70,41	70,21	16,46	100,0
6	4,69	24,14	12,40	47,95	82,92	27,91	100,0
7	3,99	15,82	<b>21,82</b>	64,96	74,19	19,22	100,0

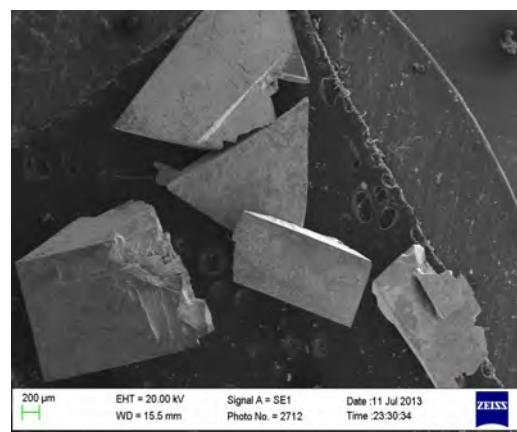
Таблица 2. Химический состав поверхностей микрокристаллов, показанных на рис. 5

Спектр	Содержание, %				Суммарное
	C	O	Co	W	
1	3,84	14,41	0,92	80,83	100,0
2	4,11	14,36	–	81,53	100,0
3	6,59	–	–	93,41	100,0
4	6,45	6,27	–	87,27	100,0
5	4,89	5,40	–	89,72	100,0
6	5,37	7,18	–	87,45	100,0
7	5,77	8,09	–	86,14	100,0
8	7,93	5,67	–	86,40	100,0
9	4,88	3,73	–	91,38	100,0

Строение и состав боковой грани микрокристалла, показанного на рис. 2 а, приведены слева на рис. 5 а, б и в табл. 2 (спектры 5, 9). Как следует из данных табл. 2, в областях 5 и 9 кобальт не обнаружен, а содержится только W, C и O, причем содержание C и O в областях 5 и 9 довольно близкое. Отличительной чертой поверхности этой грани является наличие на ней нескольких типов узоров (рис. 6): лабиринтный (внизу и слева), полосчатый (справа вверху) и пластинчатый (в центре вверху).



Электронное изображение 1  
а



б

Рис. 5. Общий вид микрокристаллов с точками определения их химического состава

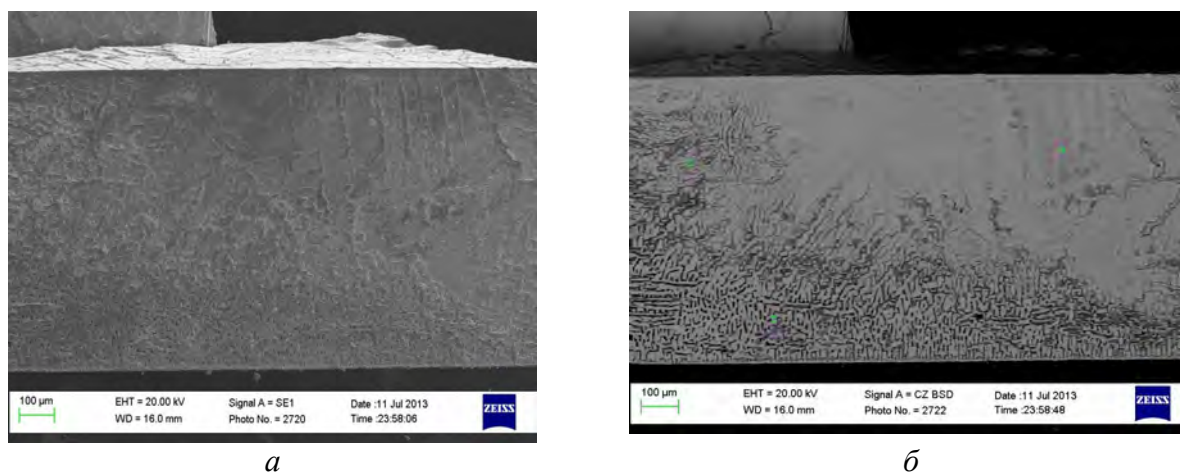


Рис. 6. Общий вид узоров на поверхности боковой грани микрокристаллов

Строение отдельных частей *лабиринтного* узора показано на рис. 7 а-и, как видим, части этого узора состоят из горизонтальных, вертикальных и наклоненных пластин разного размера и разной кривизны. Между пластинами расположены такие же мелкозернистые бесформенные включения, как на базисной грани. Большинство этих включений состоит из сфероподобных наночастиц размером 10–40 нм (рис. 7 и-л). Вместе с тем, среди сфероподобных наличествуют пластинчатые наночастицы с треугольными и квадратными гранями (рис. 7 к). Сфероподобные частицы, вероятно, являются оксидом вольфрама, пластинчатые – карбидом WC. В этой связи в точках, охватывающих несколько микрометров, фиксируется как кислород, так и углерод.

Отличительные признаки *полосчатого* узора: строчечное расположение пластин WC; в несколько раз большее расстояние между пластинами, чем в лабиринтном узоре, и сплошное заполнение карбидом WC межстрочного пространства имеющего вид длинных полос (рис. 8).

В области *пластинчатого* узора строчек частиц WC не обнаружено (см. рис. 6 б). Поверхность пластин в этом узоре подобна поверхности фазы, расположенной между строчками в области полосчатого узора.

Общий вид поверхностей граней микрокристаллов, расположенных справа от описанного микрокристалла (см. рис. 5), подобен ему: на базисных поверхностях (области 1, 2, 4) наблюдается пластинчатый узор, развивающийся от центра грани, на боковых (области 6, 8) – лабиринтный, полосчатый и пластинчатый. Только на небольшом участке (область 3) в поверхностном слое не зафиксировано кислорода. Вероятно, этот участок был закрыт расположенным над ним кристаллом от большого объема расплава, что препятствовало образованию на нем поверхностного слоя.

Аналогичные результаты по составу и строению поверхностного слоя микрокристаллов получили для групп микрокристаллов, показанных рис. 9 и 10 и в табл. 3, 4. Во всех случаях на поверхностях микрокристалла наблюдались узоры и кислород.

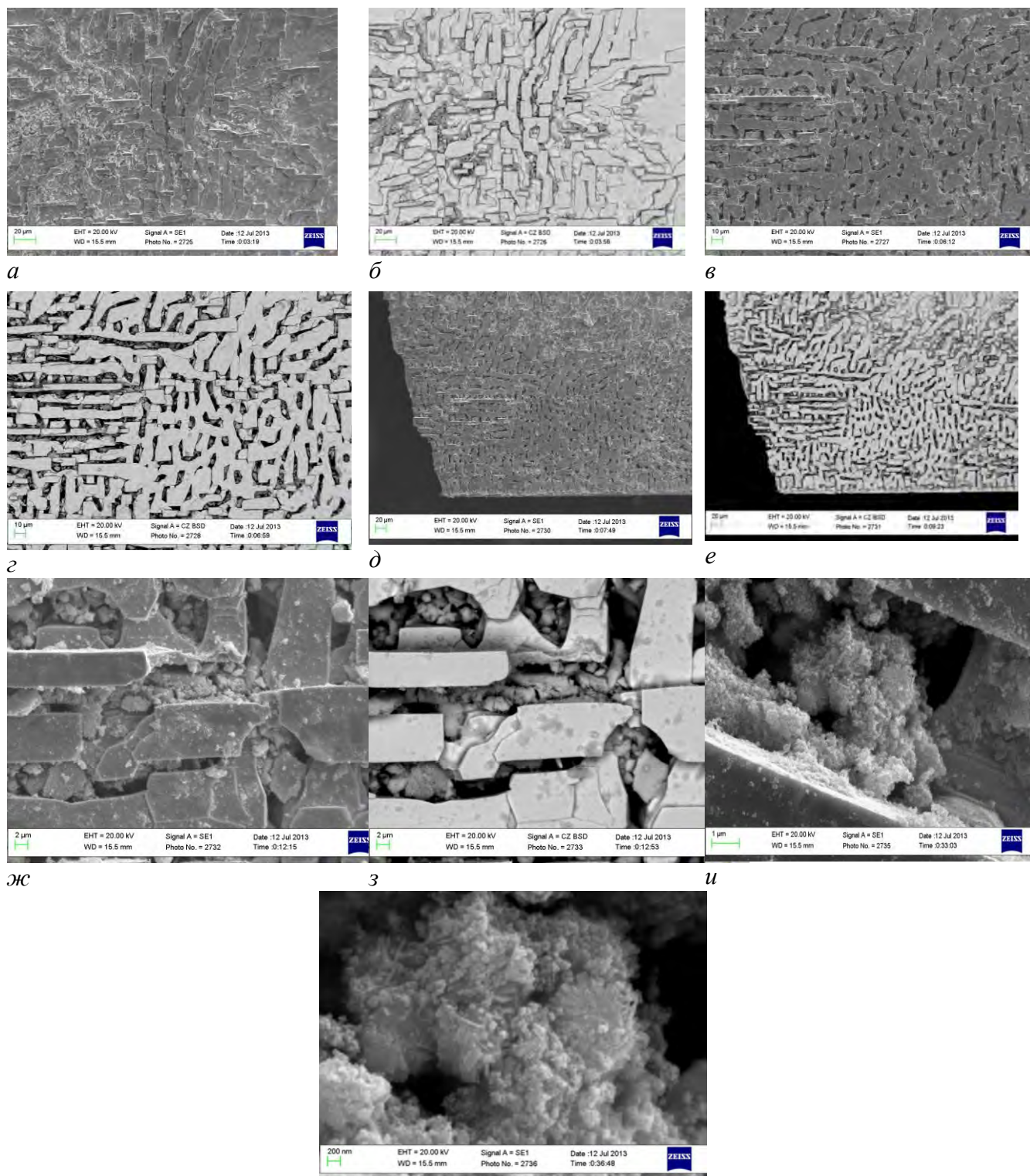
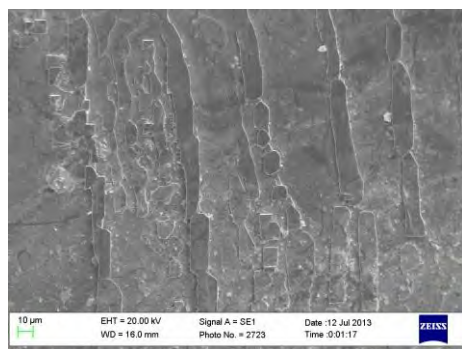
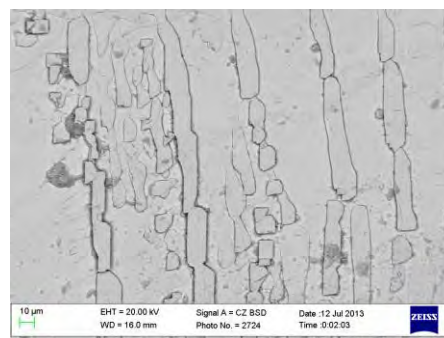


Рис. 7. Структура лабиринтного узора и бесформенных образований боковой грани микрокристалла WC (см. рис. 6) при разных увеличениях

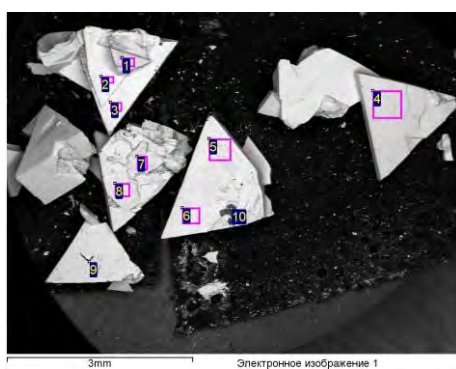


а

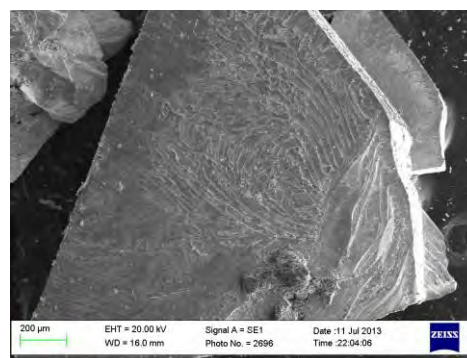


б

Рис. 8. Строение полосчатого узора на боковой поверхности микрокристалла, показанного на рис. 2. а



а



б

Рис. 9. Общий вид микрокристаллов WC, показанных на рис. 2 б, с номерами спектров в точках определения химического состава (а) и узора на базисной грани микрокристалла с точками 5, 6, 10

Таблица 3. Химический состав поверхностей микрокристаллов, показанных на рис. 9 а

Спектр	Содержание, мас. %					Сумарное
	C	O	Al	Ca	W	
1	11,56	5,84	–	–	82,60	100,0
2	5,65	3,78	–	–	90,58	100,0
3	6,18	2,64	–	–	91,18	100,0
4	8,91	6,93	–	–	84,15	100,0
5	4,71	4,92	–	–	90,37	100,0
6	5,40	2,97	–	–	91,63	100,0
7	6,22	10,38	–	–	83,40	100,0
8	6,21	9,43	–	–	84,35	100,0
9	7,69	4,41	–	–	87,90	100,0
10	12,63	25,47	4,12	1,18	56,59	100,0

В сечениях крупных микрокристаллов явлений, которые могли бы обуславливаться узорами, видимыми на поверхностях микрокристаллов, не обнаружено [1]. Вероятно, узоры и бесформенные образования с большим содержанием кислорода в них обусловлены процессами, происходящими только на поверхности сформировавшихся микрокристаллов при температуре солидус, когда распадается эвтектика, и ниже, когда распадается твердый раствор W и C в Co. Достаточно большой размер микрокристалла обеспечивает в данных условиях кристаллизации перепад температуры, как по высоте микрокристалла, так и по его ширине. В этой связи строение узоров на поверхности микрокристалла также изменяется как

по высоте, так и по ширине микрокристалла. В пользу того, что эвтектика распадается на поверхности микрокристалла, свидетельствует то, что в объеме остывшего расплава, из которого были извлечены исследуемые микрокристаллы, включений эвтектики не обнаруживается [1]. Очень мало также включений вторичного WC и C в Co. Как упоминалось, кобальт в бесформенных образованиях не обнаруживается, поскольку он удалился при кипячении образца в растворе (1:1) соляной кислоты в H<sub>2</sub>O.

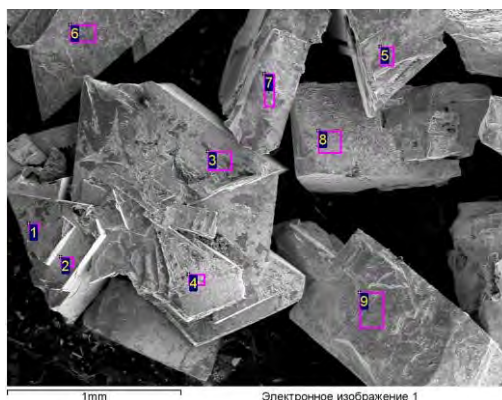


Рис. 10. Общий вид микрокристаллов, показанных на рис. 2 в, с номерами спектров определения химического состава

Таблица 4. Химический состав в точках, показанных на рис. 10

Спектр	Содержание, %								Суммарное
	C		O		Al		W		
	мас.	ат.	мас.	ат.	мас.	ат.	мас.	ат.	
1	2,94	21,30	6,59	35,86	–	–	90,47	42,84	100,0
2	3,14	21,06	7,92	39,92	–	–	88,95	39,03	100,0
3	17,29	52,96	12,99	29,88	2,75	3,76	66,97	13,40	100,0
4	4,73	17,91	20,59	58,57	3,50	5,90	71,19	17,62	100,0
5	7,27	46,25	3,48	16,63	–	–	89,26	37,12	100,0
6	7,06	43,89	4,31	20,12	–	–	88,63	35,99	100,0
7	7,69	42,65	6,28	26,15	–	–	86,04	31,20	100,0
8	5,29	26,81	12,04	45,81	–	–	82,68	27,38	100,0
9	3,64	28,76	3,97	32,54	–	–	92,39	47,70	100,0

Присутствие кислорода в бесформенных образованиях, расположенных между пластинами WC (см. рис. 4 и 7 к, л), вероятно, обусловлено наличием растворенного кислорода в расплаве кобальта, так как при температуре 1700 °С в жидком кобальте содержание кислорода составляет 0,52 мас. % [6]. В связи с тем, что WC практически ничего не растворяет, в объеме пластин WC кислород не содержится, а на их поверхности он накапливается в процессе роста пластин столько, что при остывании расплава может сформироваться оксид вольфрама.

Вместе с тем, можно утверждать, что кислородсодержащее соединение образовалось между пластинами WC и на их поверхности в процессе кипячения в растворе соляной кислоты в H<sub>2</sub>O, поэтому механизм образования узоров на поверхностях микрокристаллов и механизм роста микрокристаллов требует уточнения.

Поскольку узоры из WC и бесформенные кислородсодержащие образования на поверхности микрокристаллов формируются в процессе распада эвтектики и твердого раствора W и C в Co, скорость охлаждения начиная с температуры 1800 °С до линии солидус и выдержка при температуре 1800 °С не должны влиять на размеры кристаллов. При этом



главное достаточно продолжительно выдержать кристаллы при этой температуре для полного растворения исходных частиц WC в расплаве, чтобы они не служили подложками при выделении WC из расплава. Для того, чтобы остатки частиц WC служили центрами кристаллизации, выдержки при температуре 1800 °C должны быть непродолжительными. В случае продолжительной выдержки при температуре 1800 °C размеры кристаллов будут изменяться только с изменением скорости охлаждения в двухфазной области WC+Co диаграммы состояния. В связи с тем, что температурный диапазон для сплава BK65 очень узкий, управлять ростом кристаллов сложно, так как при этом скорость охлаждения следует изменять прецизионно. Таким образом представление о механизме роста кристаллов WC из полностью расплавленного состояния требует дальнейшего уточнения.

#### **Выводы**

На поверхности крупных микрокристаллов WC, выращенных из сплава WC + 65 мас. % Co, формируются узоры из пластин WC и бесформенные кислородсодержащие образования, обусловленные распадом эвтектики и наличием в расплаве растворенного кислорода. Механизм формирования подобных поверхностных слоев требует уточнения.

*Показано результати дослідження стану поверхневих шарів великих мікрокристалів WC, вирощених з розплаву WC + 65 мас. % Co. Показано, що на поверхні великих мікрокристалів WC, вирощених з цього сплаву формуються візерунки з пластин WC і безформні кисневовмісні утворення, зумовлені розпадом евтектики і наявністю в розплаві розчиненого кисню. Механізм формування подібних поверхневих шарів потребує уточнення.*

**Ключові слова:** *поверхневий шар, мікрокристали, карбід вольфраму.*

*It is shown the results of the study of surface layers of large microcrystals of WC, grown from WC + 65% (by weight) Co melt. It is shown that on the surface of large microcrystals WC, grown from WC + 65% Co alloy, patterns from WC plates and shapeless oxygen containing formations form due to disintegration of the eutectic and the presence of dissolved oxygen in the melt. The mechanism of formation of such surface layers requires clarification.*

**Key words:** *Surface layer, microcrystals, tungsten carbide.*

#### **Литература**

1. Бондаренко В.П., Матвейчук А.А., Солодова Л.М. Крупные микрокристаллы WC, выращенные из расплава WC + 65 мас. % Co // Сверхтвердые материалы 2014.
2. Кристаллизация: Физическая энциклопедия: в 2 т. – М.: Сов. энцикл., 1990. –Т. 2. – С. 496–502.
3. Современная кристаллография: в 3 т. – М.: Наука, 1980. – Т. 3. – 401 с.
4. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
5. Ехнер Н.Е. Physical and chemical nature of cemented carbides (review) // Современные спеченные твердые сплавы: сб. науч. трудов (под общ. ред. Н.В. Новикова. – К: ИСМ им. В.М. Бакуля НАН Украины, 2008. – С. 147–182.
6. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов – М.: Металлургиздат, 1962. – т. 1. – 1448 с.

*Поступила 27.05.14*