

**А. Ф. Лисовский\*, Н. А. Бондаренко, С. А. Давиденко**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

\*lisovsky@ism.kiev.ua

### **Структура и свойства композита алмаз–WC–6Co, легированной 1,5 % (по массе) CrSi<sub>2</sub>**

*На мезо-, микро- и субмикроуровне изучено влияние хрома и кремния на структуру композита алмаз–WC–Co, легированной дисилицидом хрома. Установлено, что в условиях формирования структуры композита алмаз–WC–Co + CrSi<sub>2</sub> хром и кремний не растворяются в частицах алмаза и карбида WC, образуют твердый раствор Co(W,C,Cr,Si), уменьшая при этом энергию дефекта упаковки, что способствует полиморфному превращению Co<sub>(ГЦК)</sub>→Co<sub>(ГПУ)</sub>. Хром взаимодействует с атомами углерода в алмазе и карбиде WC, в результате чего исчезает слой графита в зоне контакта алмаз/Co-фаза, а в объеме WC–Co-матрицы образуется карбид Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>C. Хром и кремний обеспечивают хорошее удержание частиц алмаза WC–Co-матрицей, увеличивают значение предела прочности при сжатии композита алмаз–WC–Co + CrSi<sub>2</sub>.*

**Ключевые слова:** структура, энергия дефекта упаковки, композит, алмаз.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Композит алмаз–WC–Co получил широкое применение в горном инструменте, в котором непосредственно частицы алмаза разрушают породу. Разрушение горной породы происходит истиранием, которое осуществляется в результате микроскалывания под воздействием алмазной частицы. В этом процессе частицы алмаза и WC–Co-матрица подвергаются циклическим нагрузкам. Высокая эффективность горного инструмента, оснащенного вставками из композита алмаз–WC–Co, достигается при использовании совершенных по структуре частиц природного алмаза, хорошего их удержания WC–Co-матрицей, устойчивостью частиц алмаза и матрицы к абразивным действиям породы и циклическим нагрузкам [1].

Композит алмаз–WC–Co состоит из частиц алмаза размерами 300–1000 мкм, которые размещены в WC–Co-матрице. Матрица формируется из частиц карбида WC размерами 1,5–5 мкм и кобальтовой связки. В WC–Co-матрице содержание частиц WC составляет 80–90 % (по объему), кобальтовой фазы – 10–20 % (по объему).

Композит алмаз–WC–Co получают методом горячего прессования при температурах 1400–1500 °С и давлениях 30–40 МПа. В этих условиях происходит полиморфное превращение алмаза в графит, в результате чего на поверхности частиц алмаза образуется слой графита, что ухудшает удержание частиц алмаза WC–Co-матрицей [2]. Чтобы удалить графит с поверхности частиц алмаза, композит алмаз–WC–Co легируют карбидообразующими эле-

ментами [2]. Для легирования композита алмаз–WC–Co перспективными элементами являются хром и кремний, которые вводят в шихту композита в виде соединения CrSi<sub>2</sub> [3].

Разрушение вставок горного инструмента происходит в результате зарождения дефектов на субмикроуровне с последующим их развитием на микро- и мезоуровнях структуры композита [4–6]. В связи с этим для разработки методов подавления процессов зарождения и развития дефектов необходимы исследования влияния хрома и кремния на структуру композита алмаз–WC–Co на указанных выше уровнях иерархии структуры, что и было целью настоящей работы.

### МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования выполнены на двух составах композитов – стандартном и опытном, который был легирован CrSi<sub>2</sub>. Стандартный композит в дальнейшем будем обозначать алмаз–WC–6Co, а опытный – алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub>. Стандартный композит содержал 25 % (по объему) частиц алмаза размерами 300–400 мкм. Для создания композитов использовали природные кристаллы алмаза с хорошо сформированными гранями, которые представляли собой смесь кристаллов октаэдрического, ромбододекаэдрического и кубического габитусов. Частицы алмаза размещались в WC–Co-матрице, содержащей 6 % (по массе) Co и 94 % (по массе) WC.

Предварительными исследованиями износостойкости композита алмаз–WC–6Co, легированной 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 и 3,0 % (по массе) CrSi<sub>2</sub>, установили, что наибольшую износостойкость имеет композит алмаз–WC–6Co + 1,5 % (по массе) CrSi<sub>2</sub>, поэтому дальнейшие исследования были выполнены с использованием этого композита.

При изготовлении опытного композита в шихту в WC–6Co-матрицы вводили 1,5 % (по массе) CrSi<sub>2</sub>, размер частиц CrSi<sub>2</sub> составлял 10–40 мкм. Образцы из композитов алмаз–WC–6Co и алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub> получили путем горячего прессования при температуре 1500 °C, давлении 40 МПа и выдержке при этой температуре 480 с.

Микро- и мезоструктуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа Neophot-21, рентгеновские исследования провели на дифрактометре ДРОН 4.13С в излучении медного анода, химический состав изучали на растровом электронном микроскопе SELMI SEM-106М с потенциалом ускорения 20 кВ. Субструктуру фаз изучали методом трансмиссионной электронной микроскопии на установке JSEM-200 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для этой цели, путем утонения образцов ионными пушками, были приготовлены фольги. Угол падения ионного пучка на образцы составлял 20°. Фольги полировали при ускоряющем напряжении 6 кВ. С помощью режимов светопольного и темнопольного электронного изображения и режима микродифракции изучали тонкую структуру кобальтовой фазы и частиц карбида вольфрама. Для определения вектора Бюргерса дислокации в кобальте применяли методику, использующую условие погасания контраста дислокации [7, 8]. Энергию дефекта упаковки  $\gamma$ , Дж/м<sup>2</sup>, кобальта определяли по характеру расщепления дислокаций из выражения [9]

$$\gamma = \frac{Gb_p^2}{8\pi r} \left[ \frac{2 - \nu(1 + \cos 2\phi)}{1 - \nu} \right], \quad (1)$$

где  $b_p$  – вектор Бюргера частичной дислокации, м;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $\varphi$  – угол между направлением вектора Бюргера полной дислокации и направлением ее линий, рад;  $G$  – модуль сдвига, Па;  $r$  – расстояние между частичными дислокациями, м.

Физико-механические свойства алмазосодержащих композитов и WC–Co-матрицы (плотность  $\rho$ , коэрцитивную силу  $H_c$ , твердость  $HV$ , предел прочности при изгибе  $R_{bm}$  и предел прочности при сжатии  $R_{cm}$ ) определяли по стандартным методикам. Трещиностойкость  $K_{Ic}$  изучали методом индентирования. Физико-механические свойства матрицы исследовали на образцах, полученных методом горячего прессования шихты WC–6Co, в которой отсутствовали частицы алмаза. Режимы получения образцов из композитов алмаз–WC–Co, алмаз–WC–Co + CrSi<sub>2</sub> и образцов из матричного материала WC–6Co были одинаковы.

Микротвердость  $H_u$  Co-фазы и карбида WC определяли на нанотвердометре Nano Indenter II под изменяющейся нагрузкой, которая увеличивалась до 10 мкН со скоростью 1 мкН/с, затем образцы выдерживали под нагрузкой 20 с и разгружали со скоростью 1 мкН/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Исследование субмикроструктуры фаз

Согласно термодинамическим исследованиям [10], в композите алмаз–WC–6Co дисилицид хрома является неустойчивой фазой. Он взаимодействует с компонентами композита, образуя карбид хрома, карбид кремния, силициды кобальта и вольфрама. Трансмиссионной электронной микроскопией в WC–6Co-матрице был обнаружен карбид хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (рис. 1), силицидные фазы не установлены.

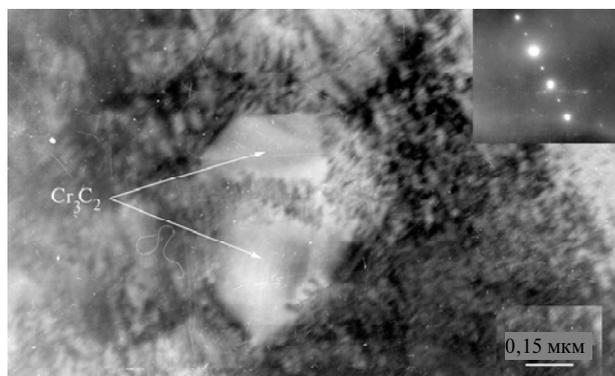


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Исследования показали, что хром и кремний не растворяются в алмазе и карбиде вольфрама. Они не оказали какого-либо влияния на состояние кристаллической решетки этих фаз. В композите алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub> кобальтовая фаза представляла твердый раствор Co(W,C,Cr,Si), содержащий 4,0 % (по массе) W, 2,8 % (по массе) Cr и 3,1 % (по массе) Si. В композите алмаз–WC–6Co в кобальтовой фазе содержание вольфрама составило 10,2 % (по массе) (данные получены рентгеноспектральным методом без учета содержания углерода). В композитах алмаз–WC–6Co и алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub> плотность дислокаций карбида WC составила 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>, величина блоков мозаики – 120 нм. На рис. 2 приведена структура WC–6Co-матрицы на субмикронном

уровне, из которой следует, что в матрице хорошо сформированы контакты WC/WC и WC/Co. Электронная дифракция кобальтовой фазы композита алмаз–WC–6Co, приведенная на рис. 3, показывает, что кобальт представлен в виде гранецентрированной кубической (ГЦК) модификации.

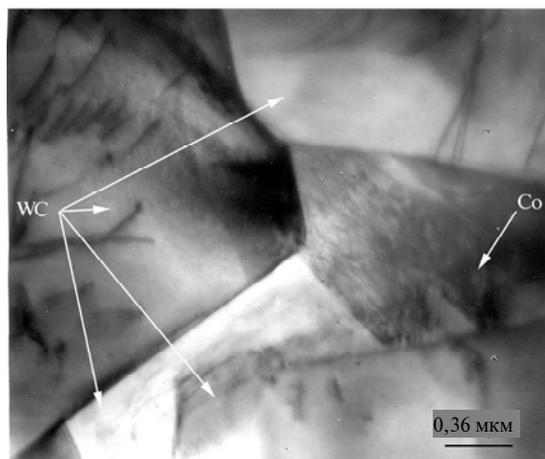


Рис. 2. Субструктура WC–6Co-матрицы.

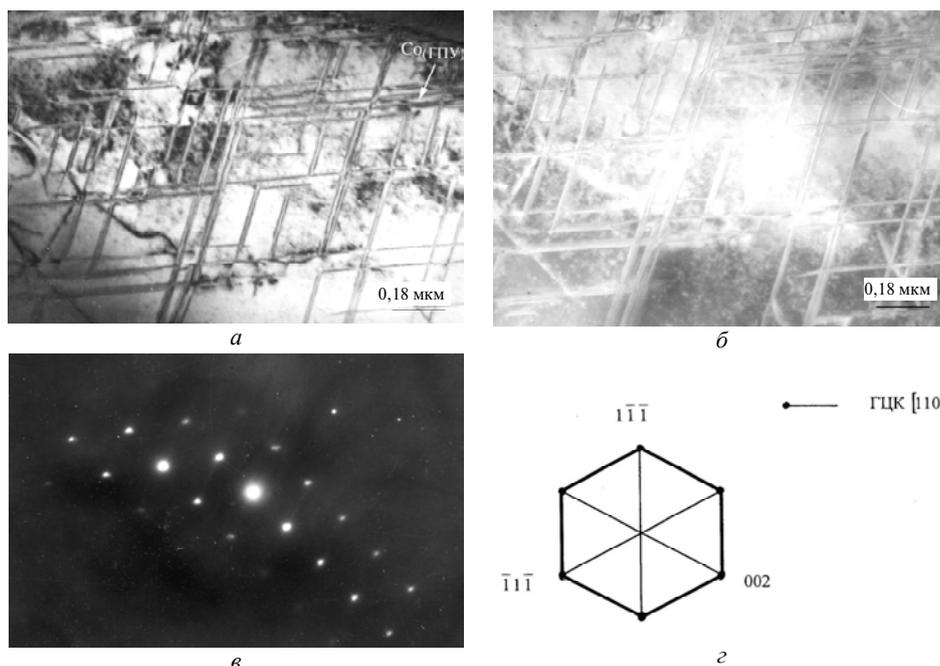


Рис. 3. Светопольное (а) и темнопольное (б) изображение участка кобальтовой фазы композита алмаз–WC–6Co; дифракция электронов, ориентировка фольги [110] (в); схематическая диаграмма соотношения между дифракционными точками фазы  $Co_{(ГЦК)}$  (г).

Тонкая структура кобальтовой фазы характеризуется присутствием полных дислокаций, дефектов упаковки (расщепленных дислокаций), двойников. Дефекты упаковки в гранецентрированной кубической модификации кобальтовой фазы являются прослойками гексагонального с плотной упаковкой кобальта (ГПУ). Присутствие в тонкой структуре кобальтовой фазы частич-

ных дислокаций позволило по характеру расщепления дислокаций определить величину энергии дефекта упаковки  $\gamma$ , Дж/м<sup>2</sup>, кобальтовой фазы.

Рассматривали случай образования дефекта упаковки в результате расщепления полной дислокации  $\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$  на две частичные дислокации Шокли по следующему уравнению:

$$\pm \frac{1}{2}[1\bar{1}0] = \pm \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \pm \frac{1}{6}[1\bar{2}1].$$

Значение энергии дефекта упаковки определили из условия видимости частичных дислокаций дефекта упаковки и нескольких условий невидимости. Рассчитанная по выражению (1) энергия дефекта упаковки кобальтовой фазы в композите алмаз–WC–6Co составила  $18 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

Растворенные в Co-фазе хром и кремний оказали влияние на тонкую структуру кобальта (рис. 4). Электронная дифракция кобальтовой фазы в композите алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub> показывает существенное увеличение прослоек гексагональной фазы (см. рис. 4, в). В композите алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub> энергия дефекта упаковки Co-фазы составила  $5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Низкое значение энергии дефекта упаковки способствовало полиморфному превращению Co<sub>(ГЦК)</sub> → Co<sub>(ГПУ)</sub>.

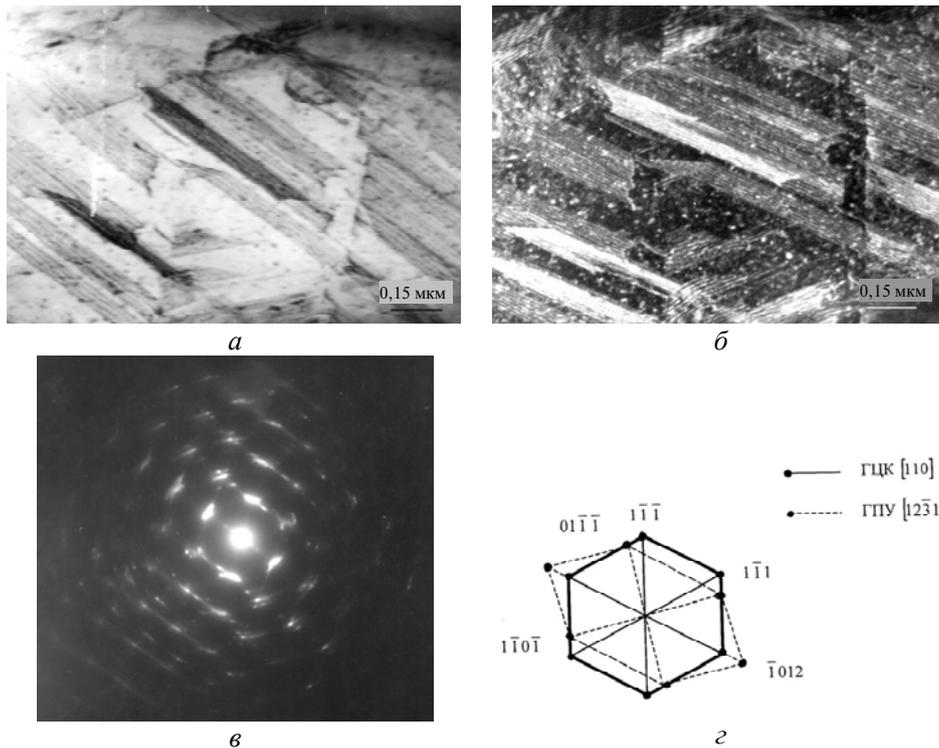


Рис. 4. Светопольное (а) и темнопольное (б) изображение участка кобальтовой фазы композиции алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub>; дифракция электронов, ориентировка фольги [110] (в); схематическая диаграмма соотношения между дифракционными точками фазы Co<sub>(ГЦК)</sub> и Co<sub>(ГПУ)</sub> (г).

### Исследование микро- и мезоструктуры

На рис. 5 на мезоуровне представлена структура композита алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub>. Частицы алмаза с хорошо сформированными гранями кристал-

лов равномерно расположены в WC-6Co-матрице. Такую же структуру имеют образцы, изготовленные из композита алмаз-WC-6Co.

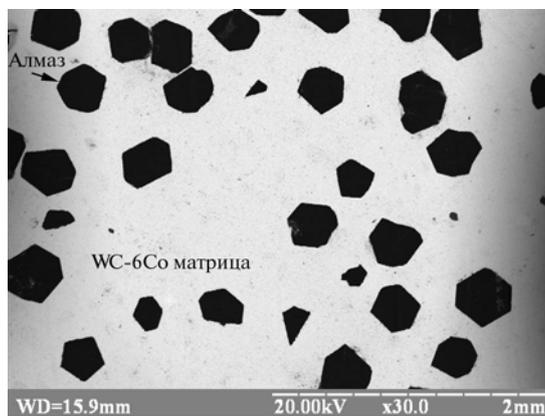


Рис. 5. Структура композиции алмаз-WC-Co + CrSi<sub>2</sub>.

Стереометрические характеристики исследуемых образцов представлены в табл. 1. Необходимо обратить внимание на развитую контактную WC/WC и межфазную поверхности WC/Co в матрице. На рис. 6 показана структура зоны контакта алмаз/WC-6Co-матрица, полученная методом сканирующей электронной микроскопии. Из приведенных данных следует, что матрица WC-6Co имеет хороший контакт с частицами алмаза, при этом 10 % поверхности частицы алмаза непосредственно контактируют с прослойками Co-фазы, а остальные 90 % поверхности – с частицами WC.

**Таблица 1. Стереометрические характеристики образцов**

Композит	$S_v^{\text{алм}}, \frac{\text{мм}^2}{\text{мм}^3}$	$S_v^{\text{WC}}, \frac{\text{мм}^2}{\text{мм}^3}$	$S_v^{\text{WC/Co}}, \frac{\text{мм}^2}{\text{мм}^3}$	$S_v^{\text{WC/WC}}, \frac{\text{мм}^2}{\text{мм}^3}$
Алмаз-WC-6Co	85	3030	1120	955
Алмаз-WC-6Co + CrSi <sub>2</sub>	85	3600	1450	1075

Примечание.  $S_v^{\text{алм}}$ ,  $S_v^{\text{WC}}$ ,  $S_v^{\text{WC/Co}}$ ,  $S_v^{\text{WC/WC}}$  – соответственно удельная поверхность частиц алмаза, карбида вольфрама, межфазной поверхности WC/Co и контактной поверхности WC/WC.

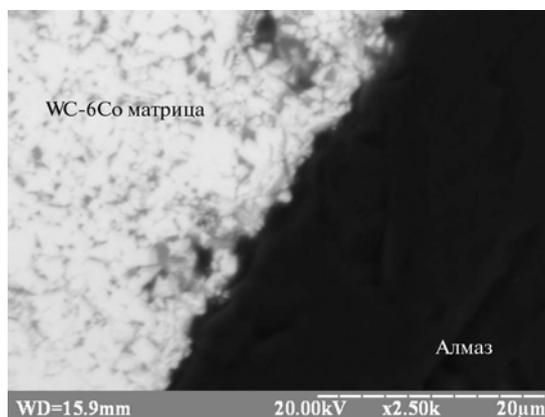


Рис. 6. Структура зоны контакта алмаз/WC-6Co-матрица.

При сканировании электронным пучком поверхности композита алмаз–WC–6Co в Co-фазе возникает зона возбуждения диаметром 0,6 мкм, в частице WC – 0,3 мкм. Это означает, что сканирующая электронная микроскопия не позволяет определить графитовые включения в зоне контакта алмаз/WC–6Co-матрица, толщина которых меньше 0,3 мкм.

Чтобы определить присутствие включений графита, использовали просвечивающую электронную микроскопию. При этом установили, что в образцах алмаз–WC–6Co включения графита находятся в зоне контакта алмаз/Co-фаза (рис. 7).

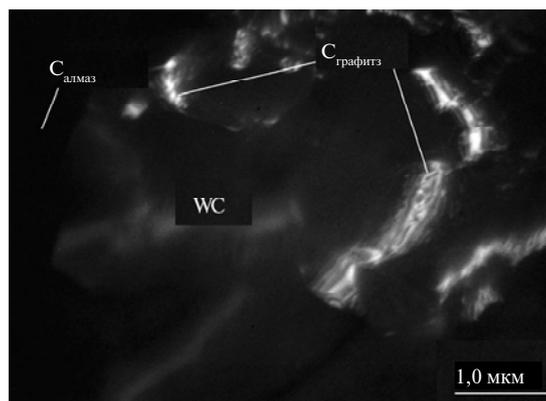


Рис. 7. Структура зоны контакта алмаз/матрица в композите алмаз–WC–Co (темное поле в рефлексе графита).

В образцах, легированных CrSi<sub>2</sub>, в зоне контакта алмаз/WC–Co-матрица не обнаружены включения графита. Просвечивающей электронной микроскопией установили, что в WC–6Co-матрице равномерно по объему распределен карбид Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. Содержание карбида Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C составило 0,95 % (по объему).

На изломах образцов, изготовленных из композитов алмаз–WC–6Co и алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub>, выполнили фратографические исследования, которые позволили на качественном уровне оценить удержание частиц алмаза WC–6Co-матрицей. Из приведенных данных (рис. 8) следует, что легирование дисилицидом хрома заметно улучшило удержание частиц алмаза матрицей.

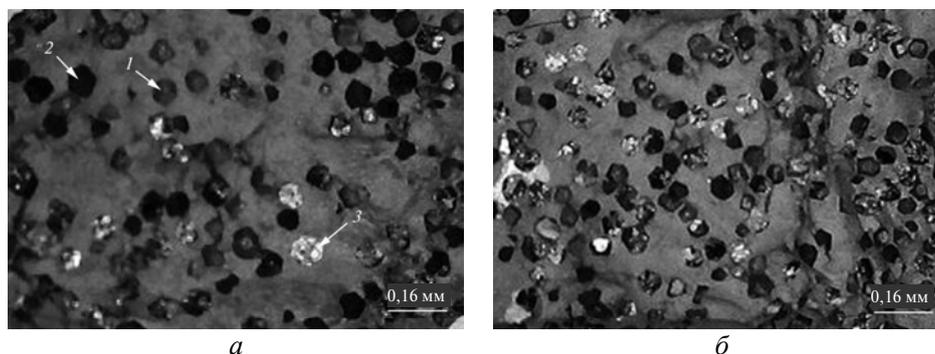


Рис. 8. Фотоснимки излома образцов алмаз–WC–6Co (а) и алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub> (б): 1 – место выпадения алмазной частицы; 2 – неразрушенная алмазная частица; 3 – частица алмаза после транскристаллитного разрушения.

Частицы алмаза и матрица WC-6Co имеют различные коэффициенты термического расширения –  $3,7 \cdot 10^{-6}$  и  $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно, в результате чего частицы алмаза находятся в состоянии сжатия. Вокруг частиц алмаза в WC-6Co-матрице возникает зона растяжения, при этом, согласно расчетам автора [11], величина остаточных температурных напряжений может достигать значений 700–900 МПа. В этом поле напряжений при разрушении образцов из композита алмаз-WC-6Co трещина, как правило, огибает частицы алмаза [11]. На представленных фотоснимках изломов (см. рис. 8, б) видно большое количество транскристаллитного разрушения частиц алмаза в образцах, изготовленных из композита алмаз-WC-6Co + CrSi<sub>2</sub>, что свидетельствует о хорошем удержании частиц алмаза матрицей. Этот вывод подтверждают также значения предела прочности при сжатии, которое для образцов алмаз-WC-6Co составило 4640 МПа и для образцов алмаз-WC-6Co + CrSi<sub>2</sub> – 5260 МПа (табл. 2).

**Таблица. 2. Физико-механические свойства образцов**

Композит	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Коэффициентная сила, А/см	HV, ГПа	$R_{bm}$ , МПа	$R_{cm}$ , МПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>
WC-6Co	14,8	111,2	15,00	2180	5000	11,8
WC-6Co + CrSi <sub>2</sub>	14,7	117,3	15,30	2010	5120	11,3
Алмаз-WC-6Co	12,1	92,4	–	–	4640	–
Алмаз-WC-6Co + CrSi <sub>2</sub>	12,0	96,0	–	–	5260	–

Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что дисилицид хрома не оказывает заметного влияния на физико-механические свойства WC-6Co-матрицы, следовательно, увеличение предела прочности при сжатии композита алмаз-WC-6Co+CrSi<sub>2</sub> по сравнению с композитом алмаз-WC-6Co вызвано структурными изменениями в зоне контакта алмаз/WC-6Co-матрица, а именно отсутствием включений графита и высокой адгезией частиц алмаза и матрицы. В композитах алмаз-WC-6Co и алмаз-WC-6Co + CrSi<sub>2</sub> микротвердость карбида вольфрама находилась на одном уровне – 18,4 и 18,6 ГПа соответственно, микротвердость Co-фазы в композите алмаз-WC-6Co составила 6420 МПа, в композите алмаз-WC-6Co + CrSi<sub>2</sub> – 7980 МПа. Более высокое значение микротвердости Co-фазы в композите алмаз-WC-6Co + CrSi<sub>2</sub>, по-видимому, вызвано образованием твердого раствора Co(W,C,Cr,Si).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

При нагреве до температуры 1500 °С в зоне контакта алмаз/WC-6Co-матрица в результате полиморфного превращения алмаза образуется слой графита. При температурах горячего прессования углерод не взаимодействует с частицами WC. Образовавшийся графит взаимодействует только с жидкими прослойками Co-фазы. Если в зоне контакта алмаз/WC-6Co-матрица образуются химические связи атомов углерода в алмазе с компонентами Co-фазы, то это гарантирует высокую адгезию алмаза и матрицы, что в конечном итоге обеспечивает прочное удержание частицы алмаза в WC-6Co-матрице. Если в зоне контакта алмаз/WC-6Co-матрица образуется слой графита, то получим слабое удержание частицы алмаза WC-6Co-матрицей. В процессе разрушения горной породы такая частица алмаза выпадает из матрицы. Таким образом, присутствие графита в зоне контакта алмаз/WC-6Co-матрица

оказывает существенное влияние на работоспособность композита алмаз–WC–6Co.

В композите алмаз–WC–6Co слой графита является динамичным образованием. Со стороны алмаза он прирастает атомами углерода, который образуется в результате полиморфного превращения алмаза в графит, затем атомы углерода из графитового слоя диффундируют в WC–6Co-матрицу. Чтобы препятствовать образованию графитового слоя в зоне контакта алмаз/WC–6Co-матрица, необходимо создать условия, при которых диффузионный поток углерода в матрицу превосходит бы поток атомов углерода из алмаза. Возможности уменьшить поток атомов углерода из алмаза весьма ограничены. Для этого необходимо использовать кристаллы алмаза с совершенной структурой. На практике для достижения этой цели используют природные алмазы. Поток углерода в WC–6Co-матрицу происходит в результате диффузии по прослойкам Co-фазы. Частицы WC не взаимодействуют с углеродом. Чтобы увеличить диффузионный поток углерода в прослойках Co-фазы, необходимо в кобальтовой связке поддерживать максимально высокий градиент концентрации по углероду. Рассмотрим условия, при которых имеет место диффузия углерода в матрицу. Для этой цели используем участок вертикального разреза диаграммы W–C–Co через углеродный угол (рис. 9). Если состав матрицы WC–Co соответствует точке *a* (см. рис. 9), то в такой матрице расплав кобальта насыщенный по углероду, поэтому растворение углерода в расплаве кобальта не происходит. В этом состоянии слой графита в зоне контакта алмаз/WC–Co-матрица сохраняется до полного охлаждения композита. Точка *b* соответствует минимальному содержанию углерода в двухфазной WC–Co-матрице, точка *c* находится на границе существования двухфазной области – WC–расплав кобальта и трехфазной области – WC–расплав кобальта– $\eta_1$ -фаза при температуре 1500 °C. Наибольший градиент по углероду может быть создан, если в расплаве кобальта поддерживать состав соответствующий точке *c*.

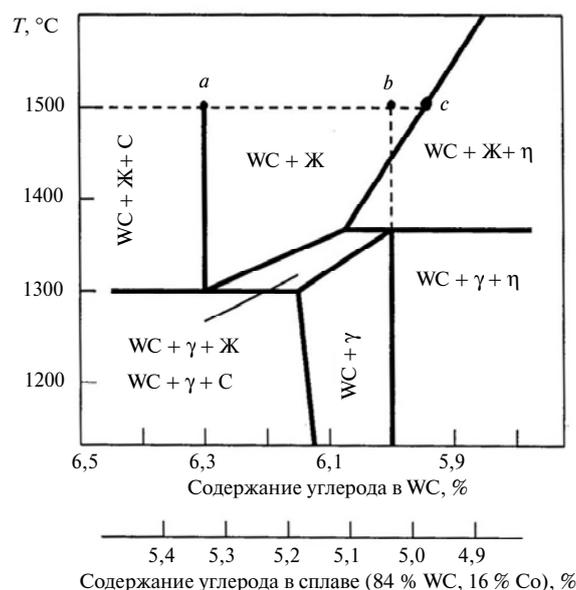


Рис. 9. Участок вертикального разреза диаграммы состояния системы W–C–Co через углеродный угол для сплава WC–16Co (цитируется по [12]).

В композите алмаз–WC–6Co область расплава кобальта, прилегающая к слою графита, насыщается углеродом, состав WC–6Co-матрицы соответствует точке *a*. Если использовали для приготовления композита алмаз–WC–6Co шихту, соответствующую составу точки *b*, то возникает диффузионный поток атомов из слоя графита в WC–6Co-матрицу. В результате этого потока в расплаве кобальта увеличивается содержание углерода, т. е. состав WC–6Co-матрицы из точки *b* перемещается в точку *a* и при достижении точки *a* процесс диффузии прекращается. В дальнейшем происходит рост слоя графита. Вышеописанный механизм массопереноса углерода имел место в образцах алмаз–WC–6Co, в результате чего образовался графит в зоне контакта алмаз/WC–Co-матрица. При легировании композита алмаз–WC–6Co дисилицидом хрома последний растворялся в Co-фазе, снижая ее углеродный потенциал. Кроме того, как показали термодинамические исследования [10], в системе C–W–Co дисилицид хрома не устойчивый, взаимодействует с компонентами системы, образуя устойчивые карбидные фазы хрома. Это означает, что поступающий в расплав углерод связывается хромом, что подтвердили экспериментальные исследования (см. рис. 1). Хром вступает во взаимодействие не только с углеродом, диффундирующим из графитового слоя, но и с углеродом карбида WC, в результате чего образовался карбид  $Co_3W_3C$  ( $\eta$ -фаза). Таким образом, WC–6Co-матрица, легированная  $CrSi_2$ , по составу соответствует точке *c* (см. рис. 9).

Карбид  $Co_3W_3C$  взаимодействует с углеродом, который находится в расплаве кобальта, по реакции  $Co_3W_3C + C \rightarrow WC + Co$ . Это означает, что присутствующий в матрице карбид  $Co_3W_3C$  является стоком для атомов углерода, что позволяет поддерживать градиент концентрации углерода по всему объему WC–6Co-матрицы и соответственно диффузионный поток атомов углерода из слоя графита. По мнению авторов, диффузионный поток атомов углерода из слоя графита в матрицу превосходил поток атомов углерода из частиц алмаза, поэтому в образцах алмаз–WC–6Co +  $CrSi_2$  в зоне контакта алмаз/WC–Co-матрица не образовались включения графита.

Необходимо обратить внимание на особую роль кремния в композите алмаз–WC–Co +  $CrSi_2$ . В системе WC–Co кремний является поверхностно-активным элементом [13], поэтому имеем повышенную концентрацию кремния на межфазных и контактных границах WC/Co, WC/WC, алмаз/Co, алмаз/WC. Кремний образует устойчивые прочные связи с W, C и Co. Это означает, что находясь на межфазных границах, кремний способствует хорошей адгезии контактирующих фаз.

Таким образом, легирование дисилицидом хрома позволило решить важную проблему – удержание частиц алмаза WC–Co-матрицей. Следующим шагом на пути повышения работоспособности горного инструмента является увеличение усталостной прочности матрицы. Для достижения этой цели необходимы исследования субмикроструктуры композитов.

Усталостные трещины зарождаются на субмикроструктурном уровне композита. В связи с этим важной задачей является формирование требуемой субмикроструктуры композита WC–Co. В [14] показано, что возможности управления субмикроструктурой карбида вольфрама при изготовлении композита WC–Co весьма ограничены. В композитах алмаз–WC–6Co и алмаз–WC–6Co +  $CrSi_2$  в карбиде WC плотность дислокаций составила  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , величина блоков мозаики была равна 120 нм. В исследованных композитах карбид WC был получен по так называемой “низкотемпературной технологии”, которая включает двухстадийное восстановление водородом  $WO_3$  при

температуре 900 °С с последующей карбидизацией вольфрамового порошка при 1400 °С. Более совершенные кристаллы WC получают по “высокотемпературной технологии” (восстановление водородом WO<sub>3</sub> при температуре 1200 °С и карбидизацией при 2200 °С). В этих кристаллах плотность дислокаций составляет 10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup> и величина блоков мозаики – 490 нм. Композит WC–Co, полученный по “высокотемпературной технологии”, имеет большую усталостную прочность по сравнению с образцами, полученными по “низкотемпературной технологии” [15].

Для управления субмикроструктурой Co-фазы имеется больше возможностей. Чистый кобальт существует в двух модификациях: низкотемпературной гексагональной Co<sub>(ГПУ)</sub> и высокотемпературной кубической Co<sub>(ГЦК)</sub>. Температура полиморфного превращения кобальта составляет 690 К. В композите алмаз–WC–6Co кобальтовая фаза выполняет две функции – связывает частицы WC и алмаза в единую структуру и релаксирует напряжения, возникающие в изделии при внешнем воздействии. Наилучшей способностью релаксировать напряжения обладает Co<sub>(ГЦК)</sub>, поскольку он имеет четыре плоскости легкого скольжения в системе {111}⟨110⟩ [4]. Гексагональная модификация кобальта имеет одну плоскость легкого скольжения. Растворенный в Co-фазе вольфрам стабилизирует высокотемпературную модификацию Co<sub>(ГЦК)</sub>. При комнатной температуре в Co-фазе имеются дефекты упаковки, которые являются прослойками, гексагональной модификации кобальта (см. рис. 3). В композите WC–Co кобальт имеет малую энергию дефекта упаковки. Как показали наши исследования, а также данные авторов [4, 16], энергия дефекта упаковки кобальта составляет 17–20 мДж/м<sup>2</sup>. В связи с этим, при возникновении циклических нагрузок в изделии из композита алмаз–WC–6Co происходит переход Co<sub>(ГЦК)</sub> → Co<sub>(ГПУ)</sub> [17]. Чем меньше энергия дефекта упаковки, тем более интенсивно протекает этот процесс. При легировании Co-фазы кремнием и хромом энергия дефекта упаковки составила 5·10<sup>-3</sup> Дж/м<sup>2</sup>, поэтому при комнатной температуре в композите алмаз–WC–6Co + CrSi<sub>2</sub> наблюдается большое количество прослоек гексагональной модификации кобальта.

Анализ результатов исследований [13, 16–18] показал, что легирующие элементы существенно влияют на величину энергии дефекта упаковки Co-фазы (табл. 3)

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что легирование WC–Co-матрицы никелем увеличивает энергию дефекта упаковки Co-фазы и способствует сохранению кубической модификации кобальта [17].

## ВЫВОДЫ

Матрица композита алмаз–WC–Co + CrSi<sub>2</sub> представляет собой хорошо сформированный карбидный скелет, пронизанный прослойками Co-фазы, в которой растворены вольфрам, углерод, хром и кремний. Хром взаимодействует с атомами углерода в алмазе и карбидом WC, образует карбид Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, что ведет к исчезновению включений графита в зоне контакта алмаз/WC–Co-матрица.

При взаимодействии хрома с карбидом WC образуется карбид Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, который поддерживает низкий потенциал углерода в расплаве кобальта, что интенсифицирует диффузию углерода по прослойкам кобальта из зоны контакта алмаз/WC–Co-матрица в объем матрицы.

Кремний, растворенный в Co-фазе, обладает высокой поверхностной активностью, в результате чего улучшает адгезию частиц алмаза и WC–Co-

матрицы, увеличивает предел прочности при сжатии композита алмаз–WC–Co + CrSi<sub>2</sub>.

**Таблица 3. Состав и структура Co-фазы**

Химический состав Co-фазы, % (по массе)*			Период решетки Co <sub>(ГЦК)</sub> , нм	Состав Co-фазы**	Энергия дефекта упаковки, мДж/м <sup>2</sup>	Примечание
Co	W	Легирующие элементы				
89,8	10,20	–	0,3562	α	18	Данные авторов
88,30	11,55	0,15 > Ti	0,3563	α	17	[18]
88,35	11,50	0,15 > Ta	0,3562	α	8,5	[18]
67,74	12,06	20,20 Ni	0,3563	α	30	[17]
89,73	9,04	1,23 Si	0,3550	α + ε	6	[13]
69,59	9,19	21,22 Re	0,3576	α + ε	5	[16]
90,1	4,0	2,3 Cr, 3,1Si	–	α + ε	5	Данные авторов

\* Химический состав дан без учета растворенного углерода.

\*\* α – Co<sub>(ГЦК)</sub>, ε – Co<sub>(ГПУ)</sub>.

Совместное действие хрома и кремния на алмаз, карбид WC, межфазные поверхности в композите алмаз–WC–Co + CrSi<sub>2</sub> способствует хорошему удержанию частиц алмаза WC–Co-матрицей.

В условиях формирования структуры композита алмаз–WC–Co + CrSi<sub>2</sub> хром и кремний не растворяются в частицах алмаза и карбида WC, образуют твердый раствор на базе кобальтовой фазы Co(W,C,Cr,Si), в результате чего энергия дефекта упаковки Co-фазы уменьшается до значения  $5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, что способствует полиморфному превращению Co<sub>(ГЦК)</sub> в Co<sub>(ГПУ)</sub>. Для увеличения энергии дефекта упаковки Co-фазы ее рекомендуется легировать никелем.

Авторы благодарят сотрудника инженерного центра SAS Ю. В. Нестеренко за исследования, выполненные на электронном трансмиссионном микроскопе.

*На мезо-, мікро- і субмікрорівні вивчено вплив хрому і кремнію на структуру композита алмаз–WC–Co, леговану дисиліцидом хрому. Установлено, що в умовах формування структури композита алмаз–WC–Co + CrSi<sub>2</sub> хром і кремній не розчиняються в часточках алмазу і карбиду WC, утворюють твердий розчин Co(W,C,Cr,Si), зменшуючи при цьому енергію дефекту упакування, що сприяє поліморфному перетворенню Co<sub>(ГЦК)</sub> → Co<sub>(ГПУ)</sub>. Хром взаємодіє з атомами вуглецю в алмазі і карбіді WC, внаслідок чого зникає шар графіту в зоні контакту алмаз/Co-фаза, а в об'ємі WC–Co-матриці утворюється карбід Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. Хром і кремній забезпечують добре утримання часточок алмазу WC–Co-матрицею, збільшують величину границі міцності під час стиску композита алмаз – WC–Co + CrSi<sub>2</sub>.*

**Ключові слова:** структура, енергія дефекту упаковки, композит, алмаз.

*The influence of chromium and silicon on the structure of the diamond–WC–6Co composite doped by chromium disilicide has been studied at the meso-, micro-, and submicron levels. It is established that under the conditions of the structure formation of the diamond–WC–Co + CrSi<sub>2</sub> chromium and silicon do not dissolve in particles of diamond and WC carbide, they form a Co(W,C,Cr,Si) solid solution decreasing the energy of the stacking fault,*

which contributes to the  $Co_{(fcc)} \rightarrow Co_{(hcp)}$  polymorphic transformation. Chromium interacts with atoms of carbon in diamond and WC carbide, as a result of which the graphite layer in the diamond/Co phase contact zone disappears and the  $Co_3W_3C$  carbide forms in the volume of the WC-Co-matrix. Chromium and silicon contribute to a good retention of diamond particles by the WC-Co-matrix and increase the ultimate strength in compression of the diamond-WC-Co+CrSi<sub>2</sub> composite.

**Keywords:** structure, energy of the stacking fault, composite, diamond.

1. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2008. – 456 с.
2. Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А. Роль межфазных и контактных поверхностей в формировании структуры и свойств композиции алмаз-(WC-Co). Обзор // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 3. – С. 3–17.
3. Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А. О механизме формирования структуры межфазной поверхности композиции алмаз-WC-Co // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2016. – Вып. 19. – С. 227–233.
4. Manlang L., Xiaoying H., Shitian D. et al. Diffraction-contrast study of microstructure and deformation process of WC-Co cemented carbide // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1983. – 2, N 3. – P. 129–132.
5. Fry P. R., Garret G. G. Fatigue crack growth behavior of tungsten carbide-cobalt hardmetals. // J. Mater. Sci. – 1988. – 23. – P. 2325–2338.
6. Лисовский А. Ф. Спеченные твердые сплавы: самоорганизация дефектов и концепция формирования структуры // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 6. – С. 48–53.
7. Hibes M. K., Sinclair R. Room-temperature deformation mechanisms and the defect structure of tungsten carbide // Acta Metal. – 1981. – 29. – P. 1645–1654.
8. Палаиник Л. С. Структура и физические свойства твердого тела. – К.: Вища школа, 1983. – 264 с.
9. Амелинск С. Методы прямого наблюдения дислокаций. – М.: Мир, 1968. – 440 с.
10. Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А. Термодинамическое исследование легирования композиции алмаз-WC-Co силицидами переходных металлов // Сверхтв. материалы. – 2012. – № 4. – С. 33–37
11. Майстренко А. Л. Формирование структуры композиционных алмазосодержащих материалов в технологических процессах. – К.: Наук. думка, 2014. – 342 с.
12. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
13. Lisovsky A. F., Tkachenko N. V. Composition and structure of cemented carbides produced by MMT-process // Powder Metal. Int. – 1991. – 23, N 3. – P. 157–161.
14. Roebuck B., Almond E. A. Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hard metals // Int. Mat. Rev. – 1988. – 33, N 2. – P. 90–110.
15. Lisovsky A. F. Some speculations on an increase of WC-Co cemented carbide service life under dynamic loads // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2003. – 21. – P. 63–67.
16. Lisovsky A. F., Tkachenko N. V., Kebko V. Structure of a binding phase in Re-alloyed WC-Co cemented carbides // Ibid. – 1991. – 10, N 1. – P. 33–36.
17. Vasel C. H., Krawitz A. D., Drake E. F., Kenik E. A. Binder deformation in WC-(Co,Ni) cemented carbide composites // Metallurg. Trans. A. – 1985. – 16. – P. 2309–2327.
18. Лисовский А. Ф., Ткаченко Н. В. Субмикроструктура твердых сплавов WC-Co, легированных переходными металлами по технологии обработки металлическими расплавами // Порошк. металлургия. – 1997. – № 11–12. – С. 76–83.

Поступила 12.01.16