

УДК 620.22-419.002

**А. Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко**, доктора технических наук;  
**В. А. Мечник**, канд. техн. наук; **С. А. Давиденко**

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

## **О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КОМПОЗИЦИЕЙ АЛМАЗ–Co–Cu–Sn**

*Изучено взаимодействие силицидов  $CoSi_2$ ,  $NiSi_2$ ,  $CrSi_2$  с композицией алмаз–Co–Cu–Sn, показано, что в композиции алмаз–Co–Cu–Sn формируются следующие стабильные фазы –  $CoSi$ ,  $SiC$ ,  $CrSi$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ , рекомендуется для легирования композиции алмаз–Co–Cu–Sn использовать силициды  $NiSi_2$  и  $CrSi_2$ .*

**Ключевые слова:** *Композиция алмаз–Co–Cu–Sn, силициды  $CoSi_2$ ,  $NiSi_2$ ,  $CrSi_2$ .*

### **Введение**

Композиционный алмазосодержащий материал (КАМ) алмаз–Co–Cu–Sn состоит из частиц алмаза размерами 315–400 мкм, размещенных в металлической матрице Co–Cu–Sn. Такой материал широко применяют в инструменте для обработки природного камня и строительных материалов. Работоспособность инструмента определяется стойкостью к износу алмазных частиц и металлической матрицы [1; 2]. При этом металлическая матрица должна прочно удерживать алмазные частицы, непосредственно взаимодействующие с обрабатываемым материалом. В инструменте важно обеспечить определенное соотношение износостойкости алмазных частиц и матрицы для того, чтобы в процессе износа матрицы открывались и вступали в работу новые частицы алмаза.

В промышленных условиях КАМ алмаз–Co–Cu–Sn изготавливают спеканием в свободном состоянии в течение 60–90 мин с последующим горячим прессованием, а также непосредственно горячим прессованием с повышением температуры от 298 до 1150 К и давления от 0,5 до 40 МПа в течение 12–15 мин [3]. В процессе горячего прессования при температуре 505 К олово плавится, обеспечивая хорошее скольжение и усадку твердых частиц. В дальнейшем жидкое олово образует станиды меди и кобальта. При температуре 1000–1150 К процесс уплотнения КАМ завершается по механизму твердофазного спекания.

В процессе горячего прессования алмаз частично превращается в графит, в результате чего на поверхности алмазных частиц образуется графитовый слой. Этот слой снижает удержание алмазных частиц матрицей. Для повышения удержания алмазных частиц в КАМ вводят химические элементы, взаимодействующие с углеродом [3; 4]. Образуя карбиды, эти элементы уничтожают графитовый слой на поверхности алмазных частиц, в результате чего повышается адгезия алмазных частиц и матрицы. Одним из эффективных путей повышения работоспособности КАМ является легирование композиции силицидами переходных металлов. При этом решается комплексная проблема – повышается адгезия алмазных частиц и матрицы, а также дисперсионно упрочняется металлическая матрица в результате введения ультрадисперсных силицидов переходных металлов и образования новых фаз.

Цель настоящей работы – с помощью термодинамического метода анализа обосновать эффективность применения силицидов переходных металлов в композиции алмаз–Co–Cu–Sn.

### **Методика исследования**

Переходные металлы разделили на две группы. К первой отнесли металлы, которые в стандартных условиях получения КАМ не образуют карбидов, например Cu, Co, In, Re, Ru, ко второй – металлы, образующие карбиды, например Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo. Для исследования выбрали силициды металлов первой и второй групп. В исследовании

использовали силициды металлов, для которых имеются наиболее надежные опубликованные термодинамические характеристики, а именно  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  [5–10].

При взаимодействии силицидов  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  с композицией алмаз–Co–Cu–Sn возможно образование новых карбидных и силицидных фаз. Возможность образования новых фаз оценивали по изменению свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ). Значения  $\Delta G$  реакций определяют по приближенному энтропийному методу и точным методам М. И. Темкина, Л. А. Шварцмана и Л. П. Владимирова [5]. Последние указанные методы в отличие от энтропийного учитывают влияние теплоемкости соединений на свободную энергию Гиббса. Точные методы целесообразно применять для реакций, в результате протекания которых появляются или исчезают газообразные и/или жидкие фазы.

В настоящей работе использовали энтропийный метод. Выбор этого обусловлен тем, что рассматривали только твердофазные реакции при температуре 1000 К. Сопоставительный анализ результатов, полученных точным и энтропийным методами показал, что расхождение в значении изменения свободной энергии Гиббса не превышает 5 %, что находится в пределах погрешностей экспериментальных значений стандартной энтальпии  $\Delta H_{298}^\circ$  и энтропии  $S_{298}^\circ$  для силицидов переходных металлов. Кроме того, теплоемкость некоторых силицидов переходных металлов не зависит от температуры. Свободную энергию Гиббса рассчитывали по формуле

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ,$$

где  $T$  – температура К.

Осуществляли термодинамические исследования систем C–Co–Cu–Sn+ $\text{NiSi}_2$ , C–Co–Cu–Sn+ $\text{CoSi}_2$ , C–Co–Cu–Sn+ $\text{CrSi}_2$ . Проанализировали взаимодействие вводимых силицидов металлов с углеродом графитового слоя и кобальтом. Предварительными расчетами установили, что медь и олово не взаимодействуют с силицидами  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ . Свободную энергию Гиббса рассчитывали для реакций, протекающих при температуре 1000 К. При такой температуре все взаимодействующие фазы находятся в твердом состоянии.

#### **Результаты исследований и их обсуждение**

Результаты термодинамических исследований приведен в таблице, из которой следует, что в системе C–Co–Cu–Sn+ $\text{NiSi}_2$  силицид  $\text{NiSi}_2$  взаимодействует с углеродом графитового слоя и кобальтом. При этом образуются стабильные фазы  $\text{CoSi}$  и  $\text{SiC}$ . Необходимо отметить, что силициды  $\text{NiSi}_2$  и  $\text{NiSi}$  в присутствии кобальта нестабильные (см. реакции 3 и 4). В системе C–Co–Cu–Sn+ $\text{CoSi}_2$  возможно образование стабильных фаз  $\text{CoSi}$  и  $\text{SiC}$ , в системе C–Co–Cu–Sn+ $\text{CrSi}_2$  – образование силицидной фазы  $\text{CrSi}$  и карбидных  $\text{SiC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

Таким образом, при введении в композицию алмаз–Co–Cu–Sn силицида  $\text{NiSi}_2$  возможно образование карбида кремния и как следствие исчезновение графитового слоя на поверхности алмазных частиц. Одновременно с этим процессом в металлической матрице в присутствии кобальта будут распадаться фазы  $\text{NiSi}_2$  и образовываться новые фазы  $\text{CoSi}$  и  $\text{CoSi}_2$ . Если в исходную шихту вводить силицид  $\text{NiSi}_2$  в виде наночастиц, произойдет дисперсионное упрочнение металлической матрицы зародышами новых фаз  $\text{CoSi}$  и  $\text{CoSi}_2$ .

Из расчетных данных следует, что  $\text{CrSi}_2$  является сильной карбидообразующей фазой. Если введение силицида  $\text{NiSi}_2$  может оказаться недостаточным для связывания углерода графитового слоя, то целесообразно в шихту добавлять силицид  $\text{CrSi}_2$  или сочетание силицидов  $\text{NiSi}_2$  и  $\text{CrSi}_2$ .

#### **Выводы**

В результате термодинамических исследований установлено, что при введении  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  в композицию алмаз–Co–Cu–Sn образуются стабильные фазы  $\text{CoSi}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Образование карбидных фаз способствует удалению графитового слоя на межфазной границе алмаз – матрица. Предпочтительнее вводить в композицию алмаз–Co–Cu–Sn силициды  $\text{NiSi}_2$  и  $\text{CrSi}_2$ .

**Расчетные значения изменения свободной энергии Гиббса для реакций взаимодействия силицидов переходных металлов с композицией алмаз–Co–Cu–Sn**

Номер реакции	Реакция	$\Delta G$ , кДж/моль, при температуре 1000 К	Примечание. С позиции термодинамики реакция:
	<b>Система C-Co-Cu-Sn+NiSi<sub>2</sub></b>		
1	C + NiSi <sub>2</sub> = NiSi + SiC	-44,4	разрешена
2	C + NiSi = Ni + SiC	40,1	запрещена
3	Co + NiSi <sub>2</sub> = CoSi <sub>2</sub> + Ni	-53,8	разрешена
4	Co + NiSi = CoSi + Ni	-15,7	разрешена
	<b>Система C-Co-Cu-Sn+CoSi<sub>2</sub></b>		
5	C + CoSi <sub>2</sub> = CoSi+SiC	- 43,9	разрешена
6	C + CoSi = Co +SiC	55,6	запрещена
7	Co + CoSi <sub>2</sub> = 2 CoSi	-156,5	разрешена
	<b>Система C-Co-Cu-Sn+CrSi<sub>2</sub></b>		
8	C + CrSi <sub>2</sub> = CrSi + SiC	- 22,6	разрешена
9	8C + 3CrSi <sub>2</sub> = Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> + 6SiC	- 69,9	разрешена
10	5C + 3CrSi = Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> +3SiC	- 1,6	маловероятна
11	17C + 7CrSi <sub>2</sub> = Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + 14SiC	-147,2	разрешена
12	10C + 7CrSi = Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + 7SiC	12,6	запрещена
13	Co + CrSi <sub>2</sub> = CrSi + CoSi	22,9	запрещена

Вивчено взаємодію силіцидів CoSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub> з композицією алмаз–Co–Cu–Sn, доведено, що в композиції алмаз–Co–Cu–Sn формуються наступні стабільні фази – CoSi, SiC, CrSi, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, рекомендується для легування композиції алмаз–Co–Cu–Sn використовувати наступні силіциди NiSi<sub>2</sub> та CrSi<sub>2</sub>.

**Ключові слова:** Композиція алмаз–Co–Cu–Sn, силіциди CoSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>.

Interaction of silicides CoSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub> with a composition Diamond–Co–Cu–Sn is studied, proved, that in a composition Diamond–Co–Cu–Sn following stable phases CoSi, SiC, CrSi, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> are formed, it is recommended to use silicides NiSi<sub>2</sub> and CrSi<sub>2</sub> for alloying of a composition diamond–Co–Cu–Sn.

**Key words:** Composition Diamond–Co–Cu–Sn, silicides CoSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>.

**Литература**

1. Александров В. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 1. // Трение и износ. – 1994. – 15, № 1. – С. 27–35.
2. Александров В. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Температурное поле и износ неоднородного алмазного круга при конвективном теплообмене. Ч. 2. // Трение и износ. – 1994. – 15, № 2. – С. 196–201.
3. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов / Н. А. Бондаренко, А. Н. Жуковский, В. А. Мечник; под ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
4. Найдич Ю. В., Уманский В. П., Лавриненко И. А. Прочность алмазметаллического контакта и пайка алмазов. – К.: Наук. думка. – 1988. – 136 с.
5. Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. – М.: Металлургиздат. – 1963. – 410 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ // Под редакцией В. П. Глушко. – М.: Наука. – 1978–1979.

7. Самсонов В. Г., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – М: Металлургия. – 1976. – 560 с.
8. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия. – 1968. – 470 с.
9. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. «Химия». – 1977. – 389 с.
10. Гуревич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. – 1982. – 560 с.

Поступила 22.03.12

УДК 622.24 (085).(477.62)

**В. П. Бондаренко**, член-корр. НАН Украины; **В. П. Ботвинко**, **А. М. Исонкин**,  
**Н. А. Юрчук**, кандидаты техн. наук

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

### **ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА МАТРИЦЫ ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА**

*Исследовано влияние применяемых в качестве износостойкого наполнителя легирующих микродобавок на изменение свойств гранул твердого сплава ВКб и повышение износостойкости материала матрицы алмазных буровых коронок.*

*Ключевые слова:* легирование, гранула, зернистость, прочность, микротвердость, износостойкость, буровые коронки.

Результаты исследования рабочей поверхности алмазного бурового инструмента свидетельствуют о том, что при разрушении горной породы алмазами частицы шлама разрушенной горной породы избирательно воздействуют на окружающий алмазные зерна мягкий связующий материал матрицы. Для защиты от избирательного износа алмазных композиционных материалов в их состав часто вводят высокотвердые наполнители [1; 2].

Относительно сопротивления абразивному износу и обеспечению высокой эффективности разрушения горной породы гетерогенная структура матрицы буровой коронки из регулярно чередующихся алмазных зерен, гранул композиционного высокотвердого наполнителя различного размера, формы, твердости, прочности и износостойкости и пластичной связки идеальна для регулирования процесса обнажения алмазов и повышения эффективности разрушения горных пород различной твердости и абразивности.

В качестве композиционного высокотвердого наполнителя можно использовать гранулы из тугоплавкого металла (кобальта, никеля) и карбида вольфрама WC, который хорошо смачивается медью и его сплавами. В зависимости от содержания и зернистости карбида вольфрама WC в гранулах их изготавливают различного размера, формы, твердости, прочности и износостойкости [3; 4].

Результаты анализа различных исследований [5–7] свидетельствуют о возможности получения мелкозернистых сплавов WC–Co высокой твердости и износостойкости при использовании методов легирования карбидами TiC, VC, TaC и др.

Исходя из изложенного, основная цель настоящего исследования – изучить влияние легирования гранул WC–Co, используемых в качестве износостойкого наполнителя матриц алмазных буровых коронок, на изменение их физико-механических свойств и износостойкость породоразрушающего инструмента.