

УДК 621.921.34:620.179.4:622.24.004.69

А. С. Осипов¹, А. И. Быков², кандидаты технических наук; **Т. В. Колабылина¹;**
Н. А. Русинова¹; Т. И. Смирнова¹, канд. техн. наук; **Т. А. Сороченко¹**

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

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

СПЕКАНИЕ КОМПОЗИТА В СИСТЕМЕ АЛМАЗ–TiN–WC/Co ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

При давлении 8,0 ГПа и температуре 2000 К получены образцы алмазно-твердосплавных пластин, алмазосодержащий режущий слой которых представляет собой гетеромодульный композит с высокомодульной алмазной матричной фазой и низко модульной второй фазой TiN. Определено растягивающее остаточное бароупругое напряжение на границе фаз 3,6 ГПа. Установлено, что TiN и расплав кобальта при спекании композита не взаимодействуют. Показатель износостойкости алмазосодержащего режущего слоя АТП составляет 0,18 мм.

Ключевые слова: алмаз, высокое давление, высокая температура, спекание, гетеромодульный композит, бароупругое напряжение.

Повышение прочностных характеристик алмазосодержащего режущего слоя алмазно-твердосплавных пластин является актуальной задачей для обеспечения высокой работоспособности бурового и режущего инструмента [1]. Один из способов получения высокопрочной керамики основан на спекании двухфазных гетеромодульных композитов [2]. Принцип создания таких композиционных материалов состоит в том, что в шихту для спекания частиц с высоким модулем упругости вводят до 5 об.% низко модульной добавки. По завершении термобарического спекания вокруг включений в высокомодульной матрице образуется остаточное бароупругое напряжение, существенно зависящее от размера включений второй фазы в высокомодульной матрице. Расчетные значения критического размера второй фазы, при которых не возникает микротрещин в матрице вокруг низко модульной добавки, приведены в [3]. В то же время при размере включений менее



Рис. 1. Общий вид АД типа «тороид» с центральным углублением 30 мм

критического значения образуется неоднородное поле упругого напряжения вблизи частиц второй фазы, что препятствует распространению магистральной трещины. Такие гетеромодульные керамические композиции обладают высокой ударопрочностью, способностью поглощать и рассеивать упругую энергию, выделяющуюся при прохождении трещины. Этого класса материалы широко применяют при разработке аэрокосмической техники [4]. Таким образом, с помощью принципов создания гетеромодульной керамики при введении в процессе спекания в алмазосодержащий слой алмазно-твердосплавной пластины

(АТП) низко модульной добавки можно повысить прочностные характеристики двухслойного композиционного материала.

Цель настоящей работы состояла в исследовании особенностей спекания гетеромодульного алмазосодержащего режущего слоя АТП в системе алмаз–TiN–WC/Co. Образцы композита получали с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа «тороид» с центральным углублением диаметром 30 мм (рис. 1).

Спекания проводили при давлении в реакционном объеме АВД $8,0 \pm 0,5$ ГПа, температуре 2000 ± 50 К и продолжительности спекания 90 с. В качестве исходных материалов для формирования режущего слоя композита выбрали синтетические алмазные микропорошки с частицами размером 40–60 мкм и микропорошки нитрида титана с частицами размером менее 20 мкм. В процессе термобарического спекания смесь этих микропорошков при концентрации нитрида титана 5 об.% располагали на твердосплавной подложке марки ВК15 (WC – 85 масс.%; Co – 15 масс.%). Эксперименты по измерению высокого давления и высокой температуры, а также конструктивные особенности ячейки высокого давления для спекания образцов двухслойных композиционных материалов описаны в [5]. После термобарического спекания и алмазной абразивной шлифовки получили образцы АТП со стандартных типоразмеров – диаметром 13,5 мм и высотой 3,5 мм.

В результате исследований [6] установили, что остаточное бароупругое напряжение, возникающее после термобарического спекания в высоко модульной матрице и низко модульного включения можно определить по формуле

$$\sigma = \frac{\Delta\beta\Delta P}{\frac{(1+\mu_1)}{2E_1} + \frac{(1-\mu_2)}{E_2}}, \quad (1)$$

где ΔP – диапазон изменения давления; $\Delta\beta = \beta_2 - \beta_1$ – разность коэффициентов сжимаемости матрицы и низко модульного включения; μ_1, μ_2, E_1, E_2 – коэффициент Пуассона и модуль Юнга соответственно матрицы и частиц второй фазы. Критический размер низко модульного включения второй фазы в матрице, при котором поле бароупругого напряжения не приводит к возникновению микротрещин, рассчитывают по формуле

$$r_c = \frac{8\gamma_s}{P^2 \left(\frac{1+\mu_1}{E_1} + \frac{1-2\mu_2}{E_2} \right)}, \quad (2)$$

где γ_s – поверхностная энергия матричной фазы; P – приложенное давление.

Используя данные таблицы можно определить максимальное остаточное бароупругое напряжения на границе фаз: $\sigma = 3,6$ ГПа. Для такой системы при термобарическом воздействии с давлением 8,0 ГПа критический размер второй фазы $r_c = 3,52 \cdot 10^{-2} \gamma_s$, где единица r_c – мкм, γ_s – Дж/м². Данные о значении поверхностной энергии спеченного алмазного поликристаллического слоя АТП (матричная фаза) отсутствуют и расчет ее представляет определенную трудность.

Свойства алмазосодержащего режущего слоя TiN

Свойства алмазосодержащего режущего слоя АТП [7, 8]		Свойства второй фазы TiN [9; 10]	
Модуль Юнга E_1 , ГПа	850	Модуль Юнга E_2 , ГПа	440
Коэффициент сжимаемости β_1 , ГПа ⁻¹	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Коэффициент сжимаемости β_2 , ГПа ⁻¹	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Коэффициент Пуассона μ_1	0,086	Коэффициент Пуассона μ_2	0,25

Экспериментально установлено [11], что при различии в модулях Юнга матрицы 894 ГПа и второй фазы 309 ГПа критический размер второй фазы составляет 50 мкм. В этой связи можно предположить, что в рассматриваемом случае, когда модуль Юнга матрицы составляет 850 ГПа, включений – 440 ГПа, критический размер второй фазы должен составлять 100–70 мкм.

Изображение микроstructures алмазосодержащего режущего слоя АТП, полученное с использованием оптического микроскопа «Neophot 2» при увеличении $\times 500$, показано на рис. 2, при увеличении $\times 1000$ – на рис. 3. Микрочастицы нитрида титана (менее 20 мкм) находятся в окружении сросшихся при спекании алмазных микрочастиц (размером до 60 мкм).

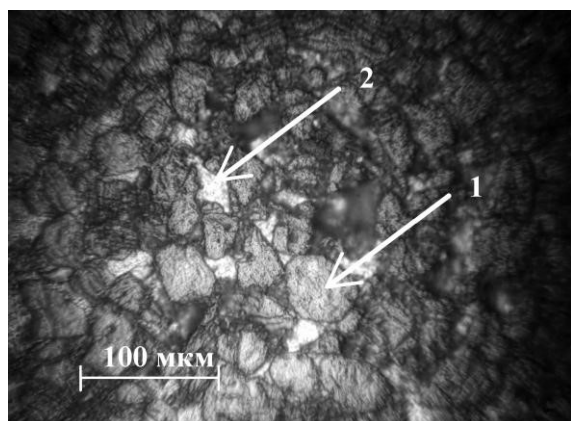


Рис. 2. Изображение микроstructures алмазосодержащего режущего слоя АТП в оптическом микроскопе при увеличении $\times 500$. Стрелками показано: 1 – зерно алмаза в матричной фазе композита; 2 – включения нитрида титана

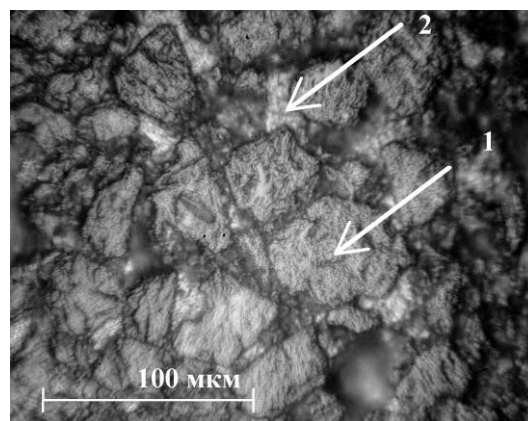


Рис. 3. Изображение микроstructures алмазосодержащего режущего слоя АТП в оптическом микроскопе при увеличении $\times 1000$. Стрелками показано: 1 – зерно алмаза в матричной фазе композита; 2 – включения нитрида титана

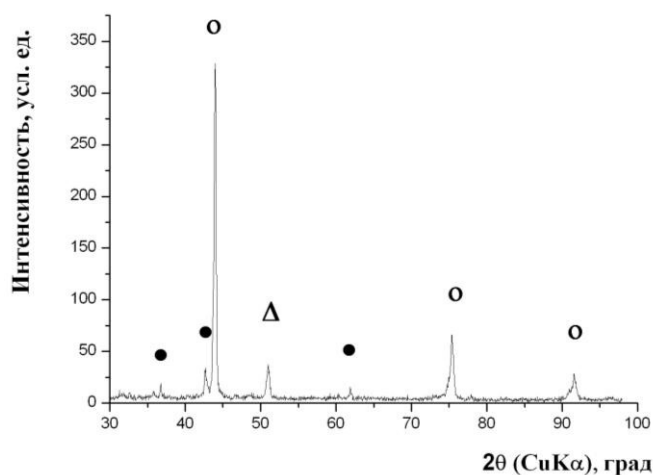


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы алмазосодержащего режущего слоя образцов АТП: \circ – алмаз; \bullet – нитрид титана; Δ – кобальт

продолжительности выдержки на точке 6 с. Результаты анализа дифрактограмм свидетельствуют о том, что алмазосодержащий слой содержит алмаз, нитрид титана и α -Со, имеющий ГЦК структуру (рис.4).

Известно [12], что чистый нитрид титана не смачивается жидким кобальтом, поэтому можно сделать предположение, что в процессе термобарического спекания АТП при пропитке из твердосплавной подложки расплавом кобальта смеси микропорошков алмаза и TiN не будут взаимодействовать кобальт с нитридом титана. Качественный рентгенофазовый анализ алмазосодержащего режущего слоя, полученных образцов АТП осуществляли с использованием дифрактометра «ДРОН-3М» в $\text{Cu-K}\alpha$ - излучении. Сканировали с шагом 0,05 град. при

Известно, что при высокой температуре нитрид титана может растворять атомы углерода вплоть до образования карбонитрида и карбида титана [13; 14], а титан и кобальт образовывать сложные нитриды [15]. Однако нитрид кобальта CoN формируется, как и нитрид титана, в кубической сингонии; структурные типы этих нитридов существенно различаются. Так, структурный тип нитрида титана относится к типу NaCl – Fm $\bar{3}$ m, нитрид кобальта – к типу ZnS – F $\bar{4}$ 3m. Соотношение атомных радиусов металла и азота в указанных нитридах в соответствии с правилом Хэгга, $R_N / R_{Co} \leq 0,59$. Для TiN оно составляет 0,48, а для CoN – 0,56 [15], что близко к граничным значениям. Сложный нитрид Co_{0,3}Ti_{0,7}N формируется в кристаллическую структуру гексагональной сингонии типа P $\bar{6}$ m2. Исходя из этого формирование твердого раствора Ti–Co–N в рассматриваемых условиях проблематично. Периоды кристаллической решетки нитрида титана составляют 0,425 нм. Это свидетельствует о том, что период находится в области его максимальных значений. В области гомогенности периоды решетки нитрида титана составляют 0,4215–0,424 нм. Можно предположить также, что при спекании углеродсодержащего материала в нитриде титана растворяется небольшое количество углерода. Период кристаллической решетки кобальта, рассчитанный по полученной дифрактограмме, составляет 0,357 нм, что несколько превышает известные его значения 0,354–0,355 нм. Это также может свидетельствовать о формировании определенного твердого раствора Co–C. Таким образом, в результате рентренокструктурного анализа не выявлено взаимодействия расплава кобальта и нитрида титана при формировании структуры алмазосодержащего режущего слоя образцов АТП в таких P–T–t условиях.

Для определения износостойкости полученных АТП отобрали пять образцов. Испытания проводили по известной методике при обработке блока песчаника на

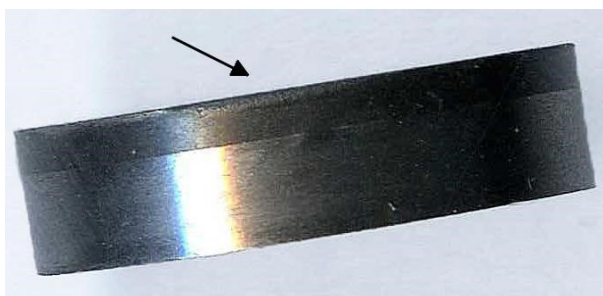


Рис. 5. Общий вид образца АТП, полученный в системе алмаз – TiN–WC/Co. Стрелкой показана площадка износа в результате испытаний при обработке блока песчаника

строгальном станке [16]. Следует отметить, что при каждом контакте с блоком песчаника пластины композита испытывают удар, при котором часто возникают микроскалывания кромки АТП с последующим их абразивным износом. Результаты анализа площадки износа алмазосодержащего режущего слоя данных АТП свидетельствуют о том, что в при испытаниях не происходит хрупкого разрушения режущей кромки пластин композита (рис. 5). Это подтверждает предположение о том, что наличие полей

бароупругого напряжения вокруг включений низкомолекулярной вторичной фазы нитрида титана в высокомолекулярной алмазной матрице повышает прочностные характеристики алмазосодержащего режущего слоя АТП. Высота площадки износа составляет $0,18 \pm 0,2$ мм.

Выводы

Установлено, что при формировании алмазосодержащего режущего слоя АТП в системе алмаз – TiN–WC/Co образуется гетеромодульный композит, представляющий собой высокомолекулярную алмазную матрицу и включения низкомолекулярной вторичной фазы нитрида титана. В результате расчетов определено остаточное бароупругое напряжение на границе фаз 3,6 ГПа.

Показано, что при термобарическом спекании системы алмаз – TiN–WC/Co при давлении 8,0 ГПа, температуре 2000 К и продолжительности спекания 90 с не взаимодействуют нитрид титана и расплав кобальта.

Образцы АТП, полученные в системе алмаз – TiN–WC/Co, имеют высокий показатель износостойкости и могут быть рекомендованы для оснащения бурового инструмента режущего типа.

При тиску 8,0 ГПа та температурі 2000 К отримано зразки алмазно-твердосплавних пластин, алмазовмісний різальний шар яких є гетеро модульним композитом з високомодульною алмазною матричною фазою і низькомодульною другою фазою TiN. Визначено розтягуюче залишкове баропружне напруження на межі фаз 3,6 ГПа. З'ясовано, що TiN та розплав кобальту при спіканні композиту не взаємодіють. Показник зносостійкості алмазовмісного різального шару АТП становить 0,18 мм.

Ключові слова: алмаз, високий тиск, висока температура, спікання, гетеромодульний композит, баропружне напруження.

The samples of the polycrystalline diamond compacts (PDC) were obtained at the high pressure of 8.0 GPa and high temperature of 2000 K. Cutting diamond layer of these PDC is hetero-modulus composite which consists of the high-modulus diamond matrix phase and low-modulus second phase of the titanium nitride. The value of the residual tensile elastic stresses on the phase boundaries (3,6 GPa) was determined. It was founded that during HPHT-sintering interaction of the titanium nitride with cobalt melt does not takes place. Factor of wear resistance of the cutting diamond layer of these PDC is 0.18 mm.

Key words: diamond, high pressure, high temperature, sintering, hetero-modulus composite, elastic stresses.

Литература

1. Scott D. E. The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil and gas industry // *Industrial Diamond Rev.* – 2006. – N 1. – P. 48–55.
2. Davidge R. W., Green T. J. The strength of two-phase ceramic/glass materials // *J. Mater. Sci.* – 1968. – 3, – N 6.
3. Hasselman D. P. H., Becher P. F., Mazdiyasi K. S. Analysis of the resistance of high-E, low-E brittle composites to failure by thermal shock // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.* – 1980. – 11, Is. 3. – P 82–92.
4. Shabalin I. L., Tomkinson D. M., Shabalin L. I. High-temperature hot-pressing of titanium carbide-graphite hetero-modulus ceramics // *J. of the European Ceramic Society.* – 2007. – 27. – P. 2171–2181.
5. Спікання композиту в системі алмаз – Ti–WC/Co умовах високих тисків та температур / О. С. Осіпов, Т. В. Колабиліна, М. О. Бондаренко та ін. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 342–347.
6. Остаточные напряжения в режущем композите cBN-Si₃N₄ и показатели его работоспособности при прерывистом точении закаленных сталей / И. А. Петруша, В. Н. Ткач, А. С. Осипов и др. // *Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С. 129–138.
7. Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
8. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
9. Францевич И. Н., Жураковский Е. А., Лященко А. Б. Упругие особенности электронного строения некоторых классов тугоплавких соединений, полученных металлокерамическим путем // *Неорганические матер.* – 1967. – 3. – № 1. – С. 8–15.

10. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. – Челябинск: Metallurgy, 1989. – 368 с.
11. Low-E CBN/Si₃N₄ Composite for Heavy Interrupted Cutting / I. A. Petrusha, A. S. Osipov, T. I. Smirnova et al.; ed. by Jan-Eric Ståhl. High-E // Proceedings of the 4th International Swedish Production Symposium “SPS11”, 3rd–5th of May 2011, Lund, Sweden. – Swedish Production Academy. – May. 2011. – P. 161–168.
12. Керметы / П. С. Кислый, Н. И. Боднарчук, М. С. Боровикова и др. – К.: Наук. думка, 1985. – 272 с.
13. Уманский Я. С. Карбиды твердых сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1947. – 131 с.
14. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник // Под ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Metallurgy, 1986. – 928 с.
15. Самсонов Г. В. Нитриды – К.: Наук. думка, 1969. – 377 с.
16. Воронін Г. О., Осіпов О. С., Шульженко О. О. Композит на основі алмазу та карбиду кремнію, призначений для оснащення бурового інструменту // Минералог, 1995. – С. 90–95.

Поступила 27.06.13

УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

Е. М. Луцак; О. О. Бочечка, д-р техн. наук; **С. М. Назарчук**, канд. техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. М. Київ

ВЗАЄМОДІЯ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ РОЗПЛАВУ Cu–Ti З АЛМАЗНИМ НАНОПОРОШКОМ УДА

Наведено результати дослідження міграції розплаву мідь–титан в середовищі, утвореному в результаті дії тиску 8 ГПа на нанопорошок ультрадисперсного алмазу (УДА).

Ключові слова: алмазний нанопорошок, спікання, високий тиск, коефіцієнт просочення.

Вступ

Необхідність кріплення в інструменті робочих поверхонь, виготовлених з алмазу та алмазних композитів при неможливості використання громіздких механічних утримувачів, спонукає до пошуку таких металів і сплавів, які забезпечують високу адгезію з алмазом, не погіршують його фізико-хімічні властивості і паяються при температурах, що не ведуть до його деградації.

Для дослідження обрали систему Cu–Ti, оскільки: при певних умовах в такій системі відбувається змочування алмазу, за відсутності розчинників вуглецю не відбувається хімічно-термічної деградації алмазу, така система піддається низькотемпературній пайці.

У цій роботі приведені результати дослідження міграції розплаву мідь–титан в середовищі, утвореному в результаті дії тиску 8 ГПа на нанопорошок ультрадисперсного алмазу (УДА).

Методика дослідження

Міграцію розплаву мідь–титан здійснювали при тиску 8 ГПа в діапазоні температур 1500–1900 °С в робочій комірці апарату високого тиску (АВТ) типу «тороїд» шляхом просочення рідкої фази через середовище, утворене при таких умовах алмазним