

**Б. Т. Ратов¹, М. О. Бондаренко², В. А. Мечник^{2,*},
В. В. Стрельчук³, Т. О. Пріхна²,
В. М. Колодніцький^{2,**}, А. С. Ніколенко³,
П. М. Литвин³, І. М. Даниленко³,
В. Є. Моціль², Е. С. Геворкян⁴, А. С. Косьмінов¹,
А. Р. Бораш⁵**

¹НАО “Казахський національний дослідницький технічний
університет ім. К. І. Сатпаєва”, м. Алмати, Казахстан

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакула
НАН України, м. Київ, Україна

³Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова
НАН України, м. Київ, Україна

⁴Український державний університет залізничного
транспорту, м. Харків, Україна

⁵Каспійський державний університет технологій
та інжиніринга ім. Ш. Есенова, м. Актау, Казахстан

*vlad.me4nik@ukr.net

**vasylkolod56@gmail.com

Структура і властивості спечених вакуумним гарячим пресуванням композитів WC–Co з різним вмістом CrV₂ для бурових коронок

Методами холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням сформовані зразки композитів діаметром 10 мм і товщиною 8 мм на основі карбиду вольфраму і кобальту з різним (від 0 до 10 % (за масою)) вмістом дибориду хрому. Комплексне дослідження композитів з використанням традиційних методів випробувань механічних властивостей в поєднанні з методами цифрової оптичної, просвічуваної та скануючої атомно-силової мікроскопії дозволили встановити стабільні кореляційні зв'язки між вмістом добавки CrV₂ з середнім розміром зерен WC, параметрами мікроструктури, твердістю і в'язкістю руйнування композитів. Для композитів WC–6Co (% (за масою)) спостерігали крупнозернисту структуру як з прямим контактом зерен WC, так і з крупними ділянками кобальтової зв'язки. Введення до складу композита добавки CrV₂, навпаки, дозволяє забезпечити формування тонких (~ 100 нм) і протяжних прошарків кобальтової зв'язки навіть між дрібними зернами WC. Показано, що добавка CrV₂ дозволяє сформувати більш дрібнозернисту структуру, параметрами якої можна цілеспрямовано керувати, змінюючи її концентрацію. Встановлено, що введення до складу композита добавки CrV₂ в кількості 4 % (за масою) приводить більш ніж до двократного збільшення в'язкості руйнування – від 4,4 до 9,8 МПа·м^{1/2}, при незначному зменшенні твердості від 15,1 до 13,0 ГПа. При подальшому збільшенні вмісту CrV₂ від 4 до 10 % (за масою) спостерігали поступове зменшення в'язкості руйнування і твердості.

© Б. Т. РАТОВ, М. О. БОНДАРЕНКО, В. А. МЕЧНИК, В. В. СТРЕЛЬЧУК, Т. О. ПРІХНА, В. М. КОЛОДНІЦЬКИЙ,
А. С. НІКОЛЕНКО, П. М. ЛИТВИН, І. М. ДАНИЛЕНКО, В. Є. МОЦІЛЬ, Е. С. ГЕВОРКЯН, А. С. КОСЬМІНОВ,
А. Р. БОРАШ, 2021

Ключові слова: композит, карбід вольфраму, кобальт, диборид хрому, склад, концентрація, вакуумне гаряче пресування, структура, твердість, в'язкість руйнування.

ВСТУП

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі матриць з твердого сплаву WC-Co характеризуються високими твердістю, пружністю, теплопровідністю, міцністю і теплостійкістю [1–4]. Завдяки таким характеристикам, а також хімічній інертності дані КАМ широко застосовують у бурових долотах і коронках та інших спеціальних інструментах для нафто- і гірничодобувної промисловості [5–7]. Властивості таких КАМ обумовлено хімічним складом, структурою і морфологією, які так само залежать від властивостей їх складових, способів і технологічних режимів спікання [8–15]. В промислових умовах КАМ, що розглядаються, спікають методами гарячого пресування (НР) [16], гарячого ізостатичного пресування (HIP) [17], вакуумного гарячого пресування [18]. Такі КАМ, в залежності від їхнього складу і способу формування, спікають за температури від 1400 до 1500 °С та тиску від 20 до 50 МПа і витримують 10–20 хв [7, 19]. Разом з тим подальше спікання таких КАМ зазвичай супроводжується інтенсивним ростом зерен в силу рекристалізації, яка відбувається при високих температурах, що призводить до погіршення фізико-механічних властивостей. Одним із методів, який дозволяє покращити властивості КАМ, є вакуумне гаряче пресування. При застосуванні цього метода рекристалізації при спіканні і, відповідно, росту зерен запобігають або за рахунок зниження температури і тривалості спікання, або за рахунок оптимізації процесів усадки [20, 21].

КАМ на основі матриць WC-Co мають низку недоліків: недостатні зносостійкість і в'язкість руйнування твердосплавної матриці; наявність перехідної зони алмаз-матриця [4, 7, 8, 14], в якій з'являються графітові вclusions внаслідок графітизації алмазних зерен під час спікання [22, 23]. Це спричиняє руйнування перехідної зони за механізмом інтенсивного розтріскування та передчасне випадіння з матриці алмазів і, як наслідок, зношування КАМ. Також недоліком цих КАМ порівняно з КАМ на основі металевих матриць є їх крихкість [24]. У зв'язку з цим матеріал матриці КАМ з трибологічним призначенням повинен мати високі стійкість проти абразивного зношування, стійкість від випадіння алмазних зерен з матриці і міцність від утомленості, а також високі пружні та пластичні властивості. Для оптимізації та прогнозування механічних і експлуатаційних властивостей КАМ, які розглядаються, необхідно враховувати, що пружні характеристики матриці змінюються в залежності від об'ємного вмісту компонентів [25, 26], зростання контактних навантажень [27] і температур [28–30]. У зв'язку з цим, особливо актуальними є дослідження підвищення зносостійкості існуючих і створення нових КАМ з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей [31–34].

В [35–39] показано, що проблему підвищення механічних властивостей і зносостійкості матриці з твердого сплаву WC-Co можна вирішити шляхом введення оксидів, карбідів, боридів і нітридів перехідних металів в малій кількості порівняно з основними компонентами, які є інгібіторами зерна основної фази WC при спіканні. В [40] показано, що лише для ретельно приготованих і добре атестованих нанокристалічних зразків карбіду вольфраму значення твердості перевищують такі для звичайних крупнокристалічних аналогів в 1,5–2 рази і складають ~ 30 і ~ 40 ГПа відповідно. Дослідження

усадки мікропорошків WC + 7,8Co + 0,7VC¹ і нанопорошків аналогічного складу дилатометричним методом показало, що значна частина усадки останніх протікає в твердій фазі, а для крупнозернистих порошків – в умовах рідкофазного спікання [41]. В [42] методами рентгенофазного аналізу, розривної і просвічуваної електронної мікроскопії і тестуванням на зносостійкість встановлено, що завдяки додаванню мікропорошку дибориду хрому (CrB₂) в кількості 2 % до складу КАМ на основі матриці з твердого сплаву WC–Co гарячим пресуванням при температурі 1450 °C і тиску 30 МПа досягнуто підвищення твердості та зменшення коефіцієнта тертя і швидкості зносу. В [43] з'ясовано, що механізм поліпшення структури, механічних і експлуатаційних характеристик в композитах алмаз–(WC–Co–0,5CrB₂) порівняно з композитами алмаз–(WC–6Co), спечених гарячим пресуванням, полягає в формуванні однорідної зеренної структури і фазового складу матриці, зменшенні середнього розміру зерна WC, формуванні в матриці напружено-деформованого стану, що стискає алмазні зерна, а також в запобіганні виділенню вуглецю при графітизації алмазних зерен. Водночас у літературі практично відсутні дані про зносостійкість розглядуваних композитів з іншим вмістом CrB₂. При цьому зміна концентрації добавки часто змінює такі важливі властивості твёрдосплавної матриці КАМ як твердість, в'язкість руйнування, модуль пружності та ін. Залежно від умов експлуатації конкретного бурового інструменту більш високі вимоги можуть пред'являтися до тієї чи іншої характеристики композита. Цілеспрямоване управління властивостями (співвідношенням характеристик) композита алмаз–(WC–Co–CrB₂) можливе завдяки варіативності його складу і структури. До найбільш важливих факторів, які визначають властивості композитів, відносяться: процентне співвідношення компонентів композита і характер їх просторового розподілу, концентрація CrB₂, розмір зерен WC, Co і CrB₂. Варіювання перерахованих факторів дозволяє управляти співвідношенням значень твердості і в'язкості руйнування. При розробці КАМ нового покоління важливим є комплексне дослідження впливу добавок CrB₂ в широкому інтервалі концентрації на їхні механічні та експлуатаційні властивості.

Метою цієї роботи було дослідження впливу дисперсно-зміцнюючої добавки порошку CrB₂ із вмістом в інтервалі від 0 до 10 % на структуру, твердість і тріщиностійкість композиційних матеріалів WC–6Co, які використовують як матриці композиційних алмазовмісних матеріалів бурових коронок, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідні матеріали і спосіб спікання зразків

Для приготування вихідних сумішей для спікання зразків композитів діаметром 10 мм і товщиною 8 мм методом пресування при кімнатній температурі й подальшого вакуумного гарячого пресування за тиску 30 МПа використовували порошки карбіду вольфраму (WC) марки С (СТП 00196144-0727–2004) з середнім розміром частинок порошку 4,0–9,0 мкм, кобальту (Co) марки ПК-1у (ГОСТ 9721–79) з середнім розміром частинок порошку 2 мкм і дибориду хрому (CrB₂) (70,62 % Cr і 29,30 % В) з середнім розміром частинок порошку 5–7 мкм (ТОВ ВКФ “Синтех-Продукт”, м. Москва, Росія)

¹ Тут і далі за текстом склад композитів і мікропорошків наведено в % (за масою).

(ТУ 6-09-03-385–76). Склад вихідних сумішей і зразків композитів наведено в таблиці.

**Склад вихідних сумішей для спікання зразків композитів,
% (за масою)**

Зразок	WC	Co	CrB ₂
1	94	6	–
2	93,53	5,97	0,5
3	93,06	5,94	1
4	92,59	5,91	1,5
5	92,12	5,88	2
6	90,24	5,76	4
7	88,36	5,64	6
8	86,48	5,52	8
9	84,60	5,40	10

Суміші порошків змішували насухо в змішувачі зі зміщеною віссю обертання впродовж 8 год. Питома потужність змішувача становила 8 Вт/г. Для поліпшення спресованості, зменшення тертя між пресуванням і стінками прес-форми, а також для підвищення міцності вводили пластифікатор. При холодному пресуванні в якості пластифікатора використовували синтетичний каучук, розчинений в бензині АІ-95 в кількості 3 %. Слід зазначити, що при більшій кількості пластифікатора збільшується вміст вільного вуглецю в результаті розкладення синтетичного каучуку на етапі спікання, що негативно позначається на механічних і експлуатаційних властивостях композита. Пресування приготовлених сумішей здійснювали при кімнатній температурі на гідравлічному пресі в сталевих формах при тиску 500 МПа. Спікання брикетів проводили в графітових формах вакуумним гарячим пресуванням в інтервалі температури 20–1450 °С при тиску 30 МПа впродовж 8 хв [44]. Нагрівання до температури ізостатичної витримки здійснювали з постійною швидкістю 250 °С/хв. Після спікання заготовки зразків шліфували для отримання циліндрів діаметром 9,62 мм і товщиною 4,84 мм. Перед проведенням мікроструктурних, механічних і трибологічних досліджень поверхню спечених зразків відполіровували алмазною пастою з частинками розміром 1 мкм і колоїдним розчином з частинками оксиду кремнію розміром 0,04 мкм до отримання дзеркальної поверхні.

Мікроструктура і мікромеханічна характеристика зразків

Морфологію вихідних порошків і мікроструктуру спечених зразків досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі РЕМ-106І (м. Суми, Україна) з потенціалом прискорення 30 кВ і просвічуваної електронної мікроскопії (ПЕМ) на мікроскопі ТЕМ-125 (м. Суми, Україна) з потенціалом прискорення 125 кВ при роздільності 18 нм. Тонкі фольги від спечених зразків для дослідження мікроструктури було отримано методом електрополірування в розчині $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Мікроструктуру шліфів спечених композитів на основі карбїду вольфраму, що містять ~ 6 % кобальтової зв'язки та різний відсоток інгібітору росту зерен CrB₂, досліджено з використанням цифрової оптичної та скануючої атомно-силової мікроскопії (АСМ). Вимірювання проведено на оптичному

мікроскопі Carl-Zeiss NU2E та зондовому мікроскопі Nano Scope IIIa Dimension 3000™ (Bruker Inc.) Для візуалізації міжзеренних границь поверхні шліфів травили у суміші азотної кислоти та етилового спирту в співвідношенні 3:1 при кімнатній температурі протягом 10 хв.

Для визначення твердості за Віккерсом і візуалізації відбитків індентора, а також вимірювання довжин радіальних тріщин використовували мікротвердомір FALCON 500 (“Innovates”, Holland) при навантаженні 25, 50 і 100 Н, обладнаний цифровим мікроскопом з п’яти мегапіксельною матрицею. Для розрахунку мікротвердості і тріщиностійкості мікротвердомір FALCON 500 оснащений ліцензійним програмним забезпеченням IMPRESSIONS, що дозволяє отримувати значення механічних характеристик у напівавтоматичному режимі.

Значення мікротвердості визначали за формулою

$$HV = 463,6F/d_{cp},$$

де F – навантаження на індентор, Н; $d_{cp} = (d_1 + d_2)/4$ – половина середньої довжини діагоналі відбитку, мкм.

Значення в’язкості руйнування K_{Ic} композита визначали згідно [45] із виразу

$$K_{Ic}\Phi/Hd^{0,5} = 0,15k(C/d)^{-1,5},$$

де Φ – постійна Марша (~ 3); H – твердість за Віккерсом; $C = (C_1 + C_2)/2$ – середня довжина радіальних тріщин, виміряна з центра відбитка; $k = 3,2$. Значення k було визначено емпірично, використовуючи значення K_{Ic} , вимірювані стандартними методами на макроскопічних зразках.

Використовуючи співвідношення для визначення твердості за Віккерсом і формулу Еванса і Чарльза, кінцева формула для визначення тріщиностійкості набуває вигляду

$$K_{Ic} = 7,42 \cdot 10^{-2} F/C^{1,5}.$$

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Морфологія вихідних матеріалів

Результати дослідження морфології порошоків карбіду вольфраму WC, кобальту Co, дибориду хрому CrB₂ у вільно насипному стані і вихідної суміші WC–Co–CrB₂ для спікання зразка 2 методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) представлено на рис. 1. Частинок порошку карбіду вольфраму (WC) з розмірами 4–8 мкм мають переважно неправильну (округлу) форму і щільну структуру, на їх поверхні спостерігали напливи металу (див. рис. 1, а). На досліджених ділянках спостерігали також частки карбіду вольфраму як меншого (~ 1 мкм), так і більшого (≥ 10 мкм) розміру. Частинок порошку кобальту (Co) з розмірами 2–7 мкм, як і частки карбіду вольфраму, мають переважно округлу форму і щільну структуру (див. рис. 1, б). Округла форма частинок добре сприяє їх щільному укладанню в насипному стані. Більш дрібні частинки Co формують агломерати розмірами до 20 мкм. Швидше за все, агломерати утворюються за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії. Розмір зерен порошку CrB₂ знаходиться в інтервалі від 0,5 до 7 мкм (див. рис. 1, в). Спостерігали частинки порошку CrB₂ більших розмірів, які утворилися, швидше за все, внаслідок злипання більш дрібних частинок. Згідно [31], частинки CrB₂ мають однофазну структуру з параметрами решітки $a = 0,2972$ нм, $c = 0,3069$ нм. Для частинок порошку WC, Co і CrB₂ в приготовленій суміші 93,53WC–5,97Co–0,5CrB₂ для спікання зразка 2 характерний відносно рівномірний розподіл, їхня форма і розміри не змінилися (рис. 2, г). Форма і розмі-

ри порошків WC, Co і CrB₂ в сумішах 3–9 в порівнянні з окремими частинками в суміші 93,53WC–5,97Co–0,5CrB₂ практично не змінилися.

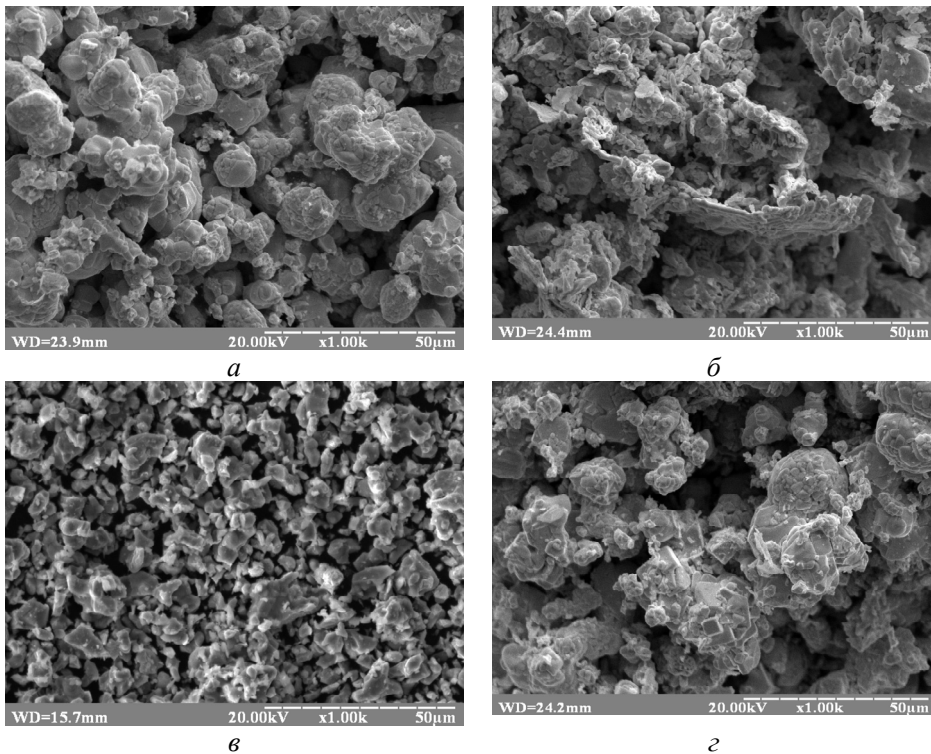


Рис. 1. СЕМ-зображення WC (а), Co (б), CrB₂ (в) і суміші 93,53WC–5,97Co–0,5CrB₂ для зразка 2.

Мікроструктура зразків

На рис. 2. приведено АСМ карти висот фрагментів поверхні зразків з різним вмістом інгібітора CrB₂. На картах проявляються як пори (чорні області), так і щільно упакована зерниста структура. Не дивлячись на те, що час травлення даних поверхонь був однаковим, утворений внаслідок травлення рельєф є суттєво різним. Відомо [46, 47], що швидкість травлення кислотними розчинами фази WC є низькою, у той час як фаза Co та інші домішки витравлюються досить добре. Крім того, швидкість травлення полікристалічних зерен WC дещо різна для різних кристалографічних орієнтацій та може змінюватись за рахунок входження домішок. Отже, для зображення на рис. 2, а, де відсутня фаза CrB₂, спостерігали тільки пори на місці зв'язуючої фази Co. Міжзеренні границі в рельєфі ніяк не проявились, а перепад висот між зернами знаходиться в межах 4 нм. При вмісті 4 % інгібітора CrB₂ на АСМ картах вже чітко проявляються міжзеренні границі (див. рис. 2, б) і межі перепаду висот між зернами збільшуються до 130 нм, з чого випливає, що фаза CrB₂ локалізована на границях зерен [48, 49], а самі зерна вже не є чистою фазою WC. Перепад висот в рази збільшується на травленій поверхні зразка із вмістом CrB₂ 8 % (див. рис. 2, в). Діапазон різниці висоти зерен збільшується до 500 нм, а на самій поверхні крім пор від фази Co та вузьких міжзеренних границь, зустрічаються розтравлені ділянки границь, де утворюються кластери фази інгібітора. В цілому, для рельєфа описаних зразків характерні гістограми висоти (див. рис. 2). За нуль було прийнято рівень найглибшої

пори. Видно, що півширини розподілу висоти вихідного зразка та зразка із вмістом CrB_2 4 % є близькими, у той час як збільшення вмісту CrB_2 до 8 % сприяє збільшенню швидкості травлення і на порядок збільшує півширину розподілу висоти.

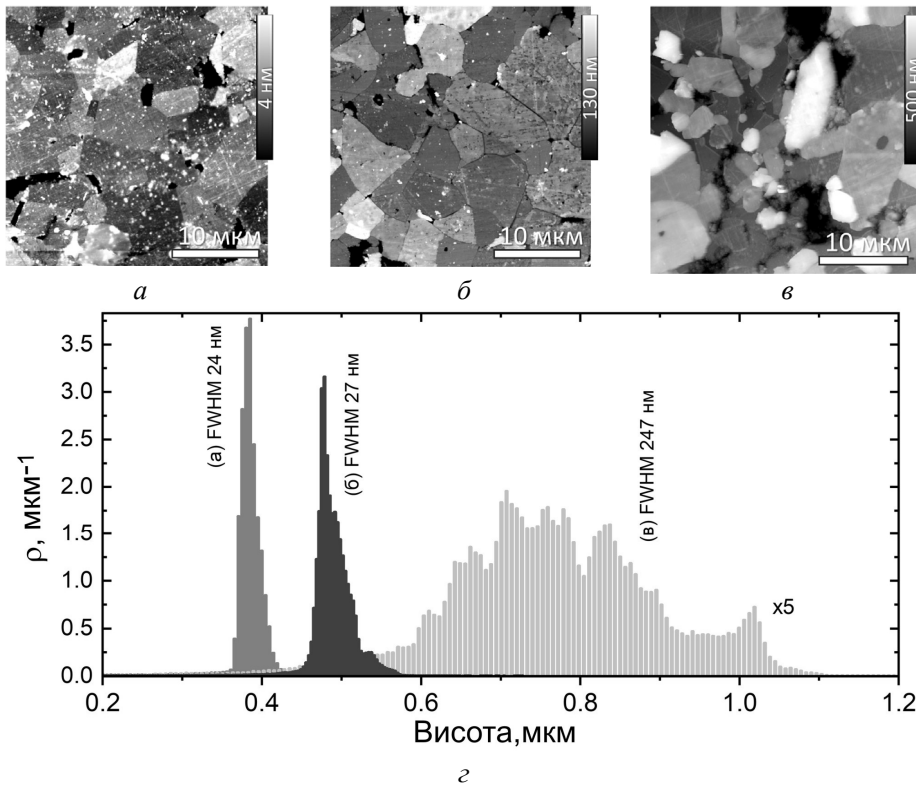


Рис. 2. АСМ-зображення травлених поверхонь шліфів зразків WC–Co без вмісту CrB_2 (а) та із вмістом CrB_2 4 і 8 % (б, в) з відповідними гістограмами висот (г); вказано півширину розподілів, що відповідає шорсткості поверхні; для зручності представлення гістограма (в) збільшена в 5 разів.

Для оцінки розмірів зерен засобами цифрової оптичної мікроскопії поверхню шліфів травили протягом різного часу до отримання однакових перепадів висот рельєфу і забарвлення. Відповідні зображення для зразків з різним вмістом інгібітора приведено на рис. 3. Різний колір зерен зумовлено тим, що під час окислювального травлення шліфа на ньому виникає тонка окисна плівка, товщина якої залежить від кристалографічної орієнтації зерна (так зване кольорове травлення). У різний колір забарвлюються і зерна фаз карбиду вольфраму іншої стехіометрії. Особливості кольорової палітри шліфів в даній роботі не розглядали. Приведені зображення наочно ілюструють ефект зменшення розміру зерен в зразках із вмістом CrB_2 8 і 10 % (див. рис. 3, в, г) порівняно з вихідним зразком (а) та зразком із 1,0 % CrB_2 (б).

Кількісно цей ефект представлено гістограмами (рис. 4). З використанням програмного забезпечення сегментування та аналізу зображень, розпізнано окремі зерна (див. вставки на рис. 4, а, б)) та визначені їх площі. За лінійний розмір зерна прийнято діаметр круга еквівалентної площі. З гістограм на рис. 4, а, б видно, що розподіли за розмірами мають логнормальний характер, що свідчить про незавершеність процесів освальдівського дозрівання. Затягнуті хвости в бік більших розмірів свідчать про значну різнозернистість

(відношення найбільшого до найменшого розміру). Найбільш ймовірним розміром зерна у вихідному зразку є 3,7 мкм, а введення 10 % CrB₂ зменшує розмір до 2,5 мкм. Однак статистика за кількістю зерен в таких різнозернистих структурах може бути не зовсім коректною. Більш інформативним є визначення типового розміру зерна виходячи з площі (а практично об'ємної долі матеріалу), яку вони займають (див. рис. 4, в, з). В розподілах діаметрів зерен, зважених за площею, типовим розміром вихідного зразка слід вважати 5,6 мкм, а для зразка з 10 % CrB₂ – 3,4 мкм. При цьому зважений розподіл розмірів зерен вихідного зразка є більш розтягнутим в бік великих зерен. Слід також звернути увагу на значне розчинення компонентів в системі WC–Co–CrB₂. Так, якщо для системи WC–6Co (зразок 1) характерна незначна розчинність компонентів один в одному, то в системі 86,60WC–5,40Co–10CrB₂ (зразок 9) має місце суттєве взаємне розчинення компонентів, що спричиняє зменшення їх розмірів в процесі спікання.

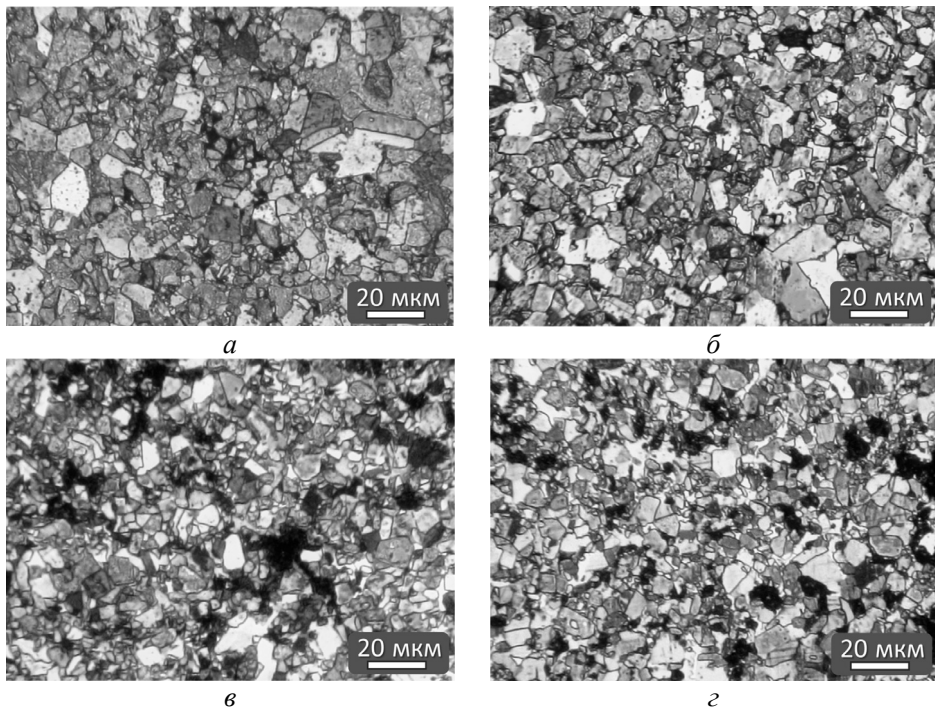


Рис. 3. Оптичні мікросвітлинні травлених шліфів зразків композитів WC–Co з різним вмістом CrB₂: 94WC–6Co (а, зразок 1), 93,06WC–5,94Co–1,0CrB₂ (б, зразок 3), 86,48WC–5,52Co–8CrB₂ (в, зразок 8), 86,60WC–5,40Co–10CrB₂ (з, зразок 9).

Порівняльний аналіз стану міжфазних границь композитів дає можливість зробити висновок, що традиційна технологія пресування з подальшим спіканням (зразки, що не містять у складі дибориду хрому) призводить до виникнення або крупних ділянок кобальтової матриці, або границь прямого контакту зерен карбіду вольфраму (див. рис. 2). Введення до складу вихідних речовин добавки дибориду хрому, навпаки, дозволяє забезпечити формування тонких (до 100 нм) і протяжних прошарків кобальтової матриці навіть між дрібними зернами карбіду вольфраму.

Можна впевнено стверджувати, що результати досліджень свідчать про ефективність використання запропонованих технологічних прийомів з точки зору однорідності розподілення компонентів в об'ємі (в структурі) композита

і забезпечення їх не тільки інгібуючого впливу на процеси рекристалізації карбідних зерен, але й їх здрібнювання. Результати вимірювання розмірів зерен наочно демонструють, що в спечених композитах, що містять в своєму складі добавки дибориду хрому (зразки 3, 8 і 9), порівняно з композитом, що не містить у складі дибориду хрому (зразок 1), стабільно забезпечується зменшення середнього розміру карбідного зерна (див. рис. 4 і 5). Усе це може впливати на фізико-механічні властивості спечених композитів.

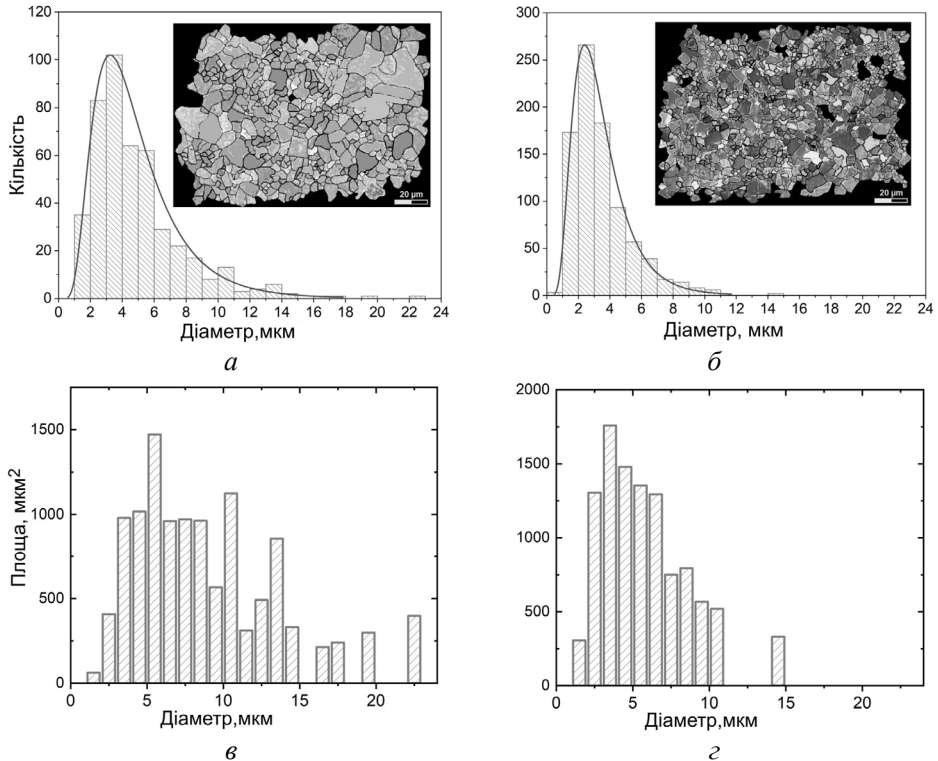


Рис. 4. Гістограми ефективних діаметрів зерен у вихідному зразку (а) і зразку із вмістом 10 % CrB_2 , криві показують відповідні логнормальні розподіли; в, г – відповідні гістограми, зважені за площею зерен.

Таким чином, показано локалізацію фази CrB_2 в міжзеренних границях і її кластеризацію при збільшенні вмісту. Наявність даної фази перешкоджає процесам освальдівського дозрівання і виступає в якості інгібітора росту, забезпечуючи майже двократне зменшення розміру зерен при вмісті 10 % CrB_2 .

Дослідження структури методом просвічуваної електронної мікроскопії (ПЕМ) спечених зразків підтвердили точність і адекватність результатів, представлених на рис. 2–4. Так, розміри основних складників зразка 1 – карбїду вольфраму і кобальту (рис. 5, а), знаходяться в інтервалі 5–6 мкм. Слід зазначити, що в частинках кобальту і карбїду вольфраму лінії ковзання мають різні напрямки. Це свідчить про те, що кожне зерно деформується по-різному, що призводить до порушення зв'язку між ними, в результаті чого можуть з'явитися тріщини і пори на міжфазних границях. На кільцевих відбитках мікроелектронограми цього зразка видно присутність фаз кобальту і карбїду вольфраму (див. рис. 5, б), що вказує на двофазну структуру. Зерна фази карбїду вольфраму текстуровані за напрямками (110), (101), (100) і (001), а зерна фази кобальту – за напрямками (111) і (200).

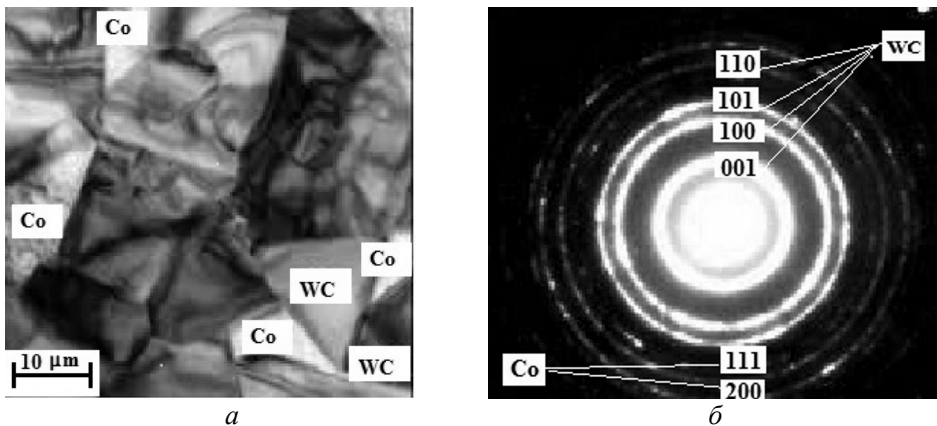


Рис. 5. ПЕМ-зображення ділянок структури зразка 1 (а) та відповідна йому мікроелектронограма (б).

Виявлено, що додавання CrB_2 в кількості 2 % до складу суміші $94\text{WC}-6\text{Co}$ (зразок 5) приводить до зміни структури (рис. 6, а). У цьому випадку розмір частинок кобальту зменшився з 5–6 до 0,5–4 мкм. Поряд зі зменшенням зерна відбувається виділення частинок вторинної фази CrB_2 із середнім розміром $d = 0,2-0,4$ мкм, визначених на основі аналізу 200 частинок. Їх розподіл в кобальтової матриці є гомогенним. На кільцевих відбитках мікроелектронограми цього зразка чітко видно фазу кобальту (див. рис. 6, б), зерна якої текстурані за напрямками (111), (200) і (220).

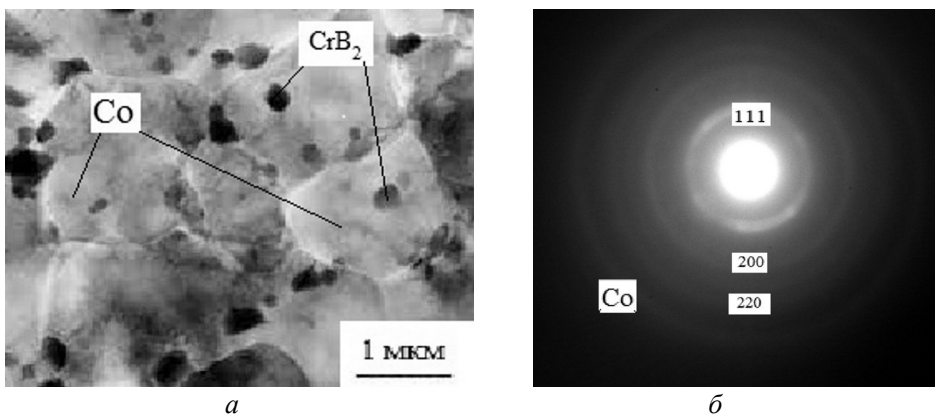


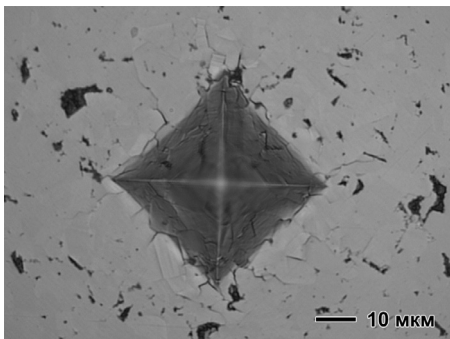
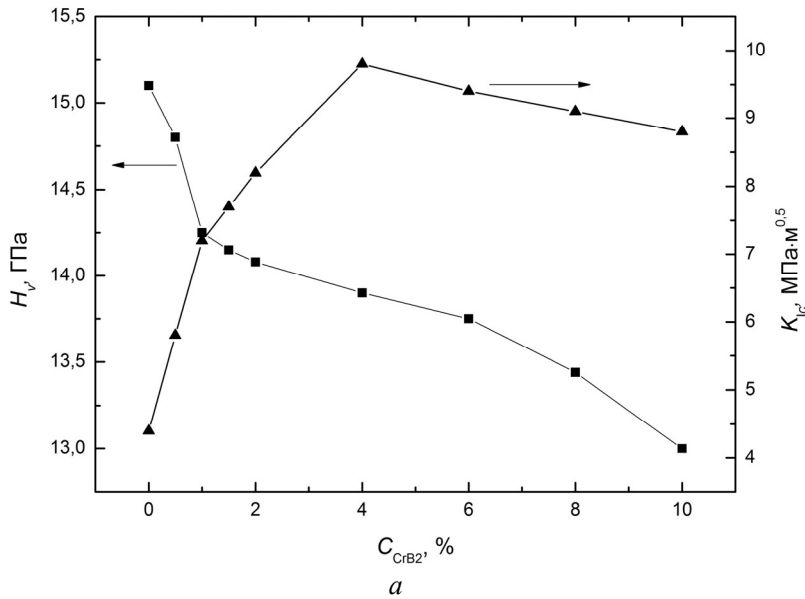
Рис. 6. ПЕМ-зображення ділянок структури зразка 2 (а) і відповідна йому мікроелектронограма (б).

Таким чином, з отриманих даних випливає, що додавання CrB_2 до складу вихідних речовин спричиняє зменшення зерна WC і Co , що може поліпшити фізико-механічні властивості композита.

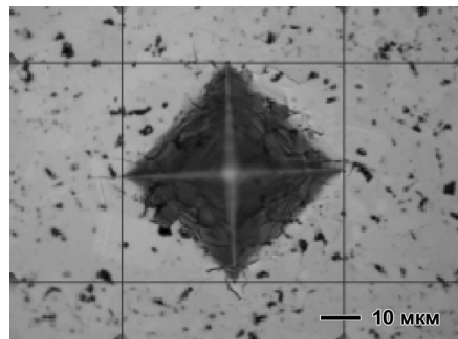
Механічні властивості зразків

Дійсно, виявлено зменшення твердості, визначеної при індентуванні пірамідою Віккерса, спечених композитів $\text{WC}-6\text{Co}$ в міру підвищення концентрації CrB_2 . Вплив вмісту CrB_2 на середні значення вимірюваної твердості H спечених зразків $\text{WC}-6\text{Co}$ і розрахований критичний коефіцієнт тріщиностійкості (в'язкість руйнування) показано на рис. 7. Вихідний композит $\text{WC}-6\text{Co}$ (зразок 1) демонструє найбільшу твердість 15,1 ГПа (див. рис. 7, а, крива 1). Наявність CrB_2 в складі композитів призводить до зменшення їхньої твер-

дості до 13,0 ГПа при максимальній його концентрації. Отримані результати добро узгоджуються з даними, одержаними для спечених зразків твердих сплавів WC–6Co [10, 50].



б



в

Рис. 7. Залежності твердості і в'язкості руйнування зразків WC–Co від концентрації CrB₂ (а) і мікроснімки відбитків індентора, сформованих в зразках WC–Co із вмістом дибориду хрому $C_{CrB_2} = 0$ (б) і 4 (в) %.

На противагу цьому, введення CrB₂ до складу композита WC–6Co в концентраціях $C_{CrB_2} \leq 4$ % позитивно відображується на в'язкості руйнування. При цьому на фоні незначного (~ 14 %) зниження H спостерігається досить істотне (до 55 %) збільшення в'язкості руйнування K_{Ic} композита (див. рис. 7, а, крива 2). Так, при $C_{CrB_2} = 4$ % (зразок 6) $K_{Ic} = 9,8$ МПа·м^{1/2}, в той час як при $C_{CrB_2} = 0$ (зразок 1) $K_{Ic} = 4,4$ МПа·м^{1/2}. Подальше збільшення вмісту CrB₂ ($C_{CrB_2} = 6$ %) в композиті WC–6Co (зразок 7) викликає незначне зменшення в'язкості руйнування. При подальшому збільшенні (до 10 %) вмісту CrB₂ в композиті WC–6Co спостерігається подальше поступове зменшення в'язкості руйнування. При цьому матеріал в околі відбитка індентора починає руйнуватися і тріщини поширюються хаотично. Як приклад, на рис. 7,

б і в представлено мікрофотографії відбитків піраміди Віккерса, сформованих в композитах 1 і 6 із вмістом CrB_2 0 і 4 % відповідно. Видно (див. рис. 7, б), що в композиті 1 як у внутрішній області відбитка піраміди Віккерса, так і навколо нього спостерігається багато тріщин значної величини. Поява подібного сімейства тріщин в зразку 1 (див. рис. 7, б) свідчить про виникнення надмірної крихкості композита WC–6Co при відсутності в ньому дибориду хрому. В той час як в композиті 6 при вмісті в ньому 4 % дибориду хрому спостерігається значно менша кількість тріщин (див. рис. 7, в), довжина яких також значно менша, ніж в композиті 1. Слід зазначити, максимального значення K_{Ic} досягає при тій же концентрації CrB_2 , при якій починається перелом залежності H (C_{CrB_2}). Цей факт не тривіальний і заслуговує на увагу, оскільки зазвичай твердість і в'язкість руйнування демонструють протилежний вплив на структурні зміни матеріалу. З урахуванням того, що при $C_{\text{CrB}_2} \geq 4$ % середній розмір зерна змінюється не суттєво, наявне поступове зменшення H і K_{Ic} при $C_{\text{CrB}_2} \geq 4$ % не знаходить пояснення з позицій закону Холла-Петча. Іншими словами, розмір зерна не є визначальним фактором в спостережуваному явищі.

Таким чином, з усіх досліджених композитів найбільший інтерес викликає композит WC–6Co, що містить 4 % CrB_2 , для якого характерне поєднання високої твердості і в'язкості руйнування ($H = 14$ ГПа, $K_{Ic} = 9,8$ МПа·м^{1/2}). У зв'язку з цим, подальше більш детальне дослідження проводили на композитах WC–6Co з нульовим і 4 %-ним вмістом CrB_2 (зразки 1 та 6 відповідно).

ВИСНОВКИ

Виконані дослідження показали, що додавання CrB_2 до складу композитів 94WC–6Co, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням, впливає на їхню структуру, твердість і в'язкість руйнування. Характер і ефективність цього впливу залежить від концентрації CrB_2 .

В спечених композитах, що не містять добавки CrB_2 , виявлено формування прямого контакту зерен карбіду вольфраму і (або) формування крупних ділянок кобальтової фази. Введення до складу композита добавки CrB_2 , навпаки, дозволяє забезпечити формування тонких (~ 100 нм) і протяжних прошарків кобальтової фази навіть між дрібними зернами WC.

Показано, що присутність CrB_2 у складі вихідної шихти перешкоджає процесам освальдівського дозрівання (поглинання малих зерен великими) і виступає в якості інгібітора росту, забезпечуючи зменшення зерна карбіду вольфраму з 5,6 до 3,4 мкм при вмісті 10 % CrB_2 .

Встановлено, що в'язкість руйнування зростає лінійно зі збільшенням вмісту до 4 % CrB_2 в складі композита, а твердість, навпаки, зменшується. При цьому на фоні незначного (~ 14 %) зниження твердості спостерігається досить істотне (до 55 %) збільшення в'язкості руйнування композита. При подальшому збільшенні вмісту від 4 до 10 % CrB_2 в складі композита спостерігається поступове зменшення твердості і в'язкості руйнування.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано при підтримці Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № AP08857201).

B. T. Ratov¹, M. O. Bondarenko², V. A. Mechnik², V. V. Strelchuk³,
T. A. Prikhna², V. M. Kolodnitskiy², A. S. Nikolenko³, P. M. Lytvyn³,
I. M. Danylenko³, V. E. Moshchil², E. S. Gevorkyan⁴,
A. S. Kosminov¹, A. R. Borash⁵

¹Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

²Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

⁴Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁵Yessenov University, Aktau, Kazakhstan

Structure and properties of WC–Co composites sintered

by vacuum hot pressing with different CrB₂ content for drill bits

Samples of composites with a diameter of 10 mm and a thickness of 8 mm based on tungsten carbide and cobalt with different (from 0 to 10 %) chromium diboride content were formed by cold pressing methods followed by vacuum hot pressing. An integrated study of composites using traditional methods of testing mechanical properties in combination with methods of digital optical, transmission and scanning atomic force microscopy made it possible to establish stable correlations between the CrB₂ additive content with the average WC grain size, microstructure parameters, hardness and fracture toughness of composites. For composites WC–6%Co (wt%), a coarse-grained structure is observed both with direct contact of WC grains and with large areas of cobalt binder. The introduction of the CrB₂ additive into the composite, on the contrary, allows the formation of thin (~ 100 nm) and extended cobalt binder layers even between fine WC grains. It is shown that the addition of CrB₂ makes it possible to form a finer-grained structure, the parameters of which can be purposefully controlled by changing its concentration. It was found that the introduction of CrB₂ additives into the composite in an amount of 4 %wt leads to a more than twofold increase in fracture toughness from 4.4 to 9.8 MPa·m^{1/2}, with a slight decrease in hardness from 15.1 to 13.0 GPa. With a further increase in the CrB₂ content from 4 to 10 %, a gradual decrease in fracture toughness and hardness is observed.

Keywords: composite, tungsten carbide, cobalt, chromium diboride, composition, concentration, vacuum hot pressing, structure, hardness, fracture toughness.

1. Yang M.C., Xu J., Hu Z.Q. Synthesis of WC–TiC35–Co10 nanocomposite powder by a novel method. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2004. Vol. 22, no. 1. P. 1–7.
2. Milman Yu.V., Luyckx S., Northrop I.T. Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC–Co alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. Vol. 17, no. 1–3. P. 39–44.
3. Carol D.F. Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* 1999. Vol. 17, no. 1–3. P. 123–132.
4. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. The influence of transition area diamond-matrix on wear resistance and operation properties of drilling tool produced by ISM. *SOCAR Proc.* 2011, no. 2. P. 18–24.
5. Belnap D., Griffio A. Homogeneous and structured PCD/WC–Co materials for drilling. *Diam. Relat. Mater.* 2004. Vol. 13, no. 10. P. 1914–1922.
6. Bondarenko N.A., Zhukovsky A.N., Mechnik V.A. Analysis of the basic theories of sintering of materials. 1. Sintering under isothermal and nonisothermal conditions (a review). *Sverkhverdye Materialy.* 2006, Vol. 28, no. 6. P. 3–17.
7. Kolodnits'kyi V.M., Bagirov O.E. On the structure formation of diamond-containing composites used in drilling and stone-working tools (A review). *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no 1. P. 1–17.
8. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proc.* 2012, no. 3. P. 6–12.
9. Lisovsky A.F., Bondarenko N.A. The role of interphase and contact surfaces in the formations of structures and properties of diamond–(WC–Co) composites. A review. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36, no. 3. P. 145–155.

10. 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. Vol. 21. P. 63–67.
11. Tarrado J.M., Roa J.J., Valle V., Marshall M.J., Lanes L. Fracture and fatigue behavior of WC–Co and WC–Co,Ni cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49, no. 3. P. 184–191.
12. Wang X., Hwang K. S., Koopman M., Fang Z.Z., Zhang L. Mechanical properties and wear resistance of functionally graded WC–Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 36. P. 46–51.
13. Lisovsky A.F., Bondarenko N.A., Davidenko S.A. Structure and properties of the diamond WC–Co composite doped by 1.5 wt.% of CrSi₂. *J. Superhard Mater.* 2016. Vol. 38, no. 6. P. 382–392.
14. Bondarenko N.A. ISM high-performance tools for drilling of oil and gas wells. Review. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 5. P. 355–364.
15. Bondarenko M.O., Davidenko S.A. The effect of doping on the structure and properties composite of diamond–(WC–Co) composite material. Review. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 5. P. 287–293.
16. Новиков Н.В., Цыпин Н.В., Майстренко А.Л., Вовчановский И.Ф. Композиционные алмазосодержащие материалы на основе твердых сплавов. *Сверхтв. материалы.* 1983. № 2. С. 3–5.
17. Azcona I., Ordonez A., Sanchez J.M., Castro F. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals. *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37, no. 19. P. 4189–4195.
18. Konstanty J. Powder Metallurgy Diamond Tools. Amsterdam: Elsevier, 2005. 152 p.
19. Симкин Э.С., Цыпин Н.В. Структура и свойства алмазосодержащих материалов, полученных в условиях высоких давлений. *Сверхтв. материалов.* 1989. № 5. С. 29–33.
20. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Dub S.N., Kolodnitskiy V.M., Nesterenko Yu.V., Kuzin N.O., Zakiev I.M., Gevorkyan E.S. A study of microstructure of Fe–Cu–Ni–Sn and Fe–Cu–Ni–Sn–VN metal matrix for diamond containing composites. *Materials Characterization.* 2018. Vol. 146. P. 209–216.
21. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskiy V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Ignatovich S.R., Dub S.N., Kuzin N.O. Effect of vacuum hot pressing temperature on the mechanical and tribological properties of the Fe–Cu–Ni–Sn–VN composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2020. Vol. 58, nos. 11–12. P. 679–691.
22. Howe's V.R. The graphitization of diamond. *Proc. Phys.* 1962. Vol. 80, no. 3. P. 648–662.
23. Seal M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *Phys. Stat. Sol.* 1963. Vol. 3, no. 4. P. 658–664.
24. Ponomarev S. S., Shatov A. V., Mikhailov A. A., Firstov S. A. Carbon distribution in WC-based cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49, no. 3. P. 42–56.
25. Zhukovskij A.N., Majstrenko A.L., Mechnik V.A., Bondarenko N.A. The stress-strain state of the bonding around the diamond grain exposed to normal and tangent loading components. Part 1. Model. *Trenie i Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 2. P. 146–153.
26. Zhukovskij A.N., Majstrenko A.L., Mechnik V.A., Bondarenko N.A. Stress-strain state of the matrix around the diamond grain exposed to the normal and tangent loading components. Part 2. Analysis. *Trenie i Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 4. P. 393–396.
27. Aleksandrov V.A., Akekseenko N.A., Mechnik V.A. Study of force and energy parameters in cutting granite with diamond disc saws. *Sov. J. Superhard Mater.* 1984. Vol. 6, no. 6. P. 46–52.
28. Aleksandrov V. A., Zhukovskij A. N., Mechnik V. A., Temperature field and wear of heterogeneous diamond wheel under conditions of convectional heat transfer. Part 2. *Trenie i Iznos.* 1994. Vol. 15, no. 2. P. 196–201.
29. Dutka V.A., Kolodnitskiy V.M., Zabolotnyj S.D., Sveshnikov I.A., Lukash V.A. Simulation of the temperature level in rock destruction elements of drilling bits. *Sverkhтвердые Materialy.* 2004, Vol. 26, no. 2. P. 66–73.
30. Dutka V.A., Kolodnitskiy V.M., Mel'nichuk O.V., Zabolotnyj S.D. Mathematical model for thermal processes occurring in the interaction between rock destruction elements of drilling bits and rock mass. *Sverkhтвердые Materialy.* 2005, Vol. 27, no. 1. P. 67–77.
31. Arenas F., Arenas I.B., Ochoa J., Cho S.A. Influence of VC on the microstructure and mechanical properties of WC–Co sintered cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. Vol. 17, no. 1–3. P. 91–97.
32. Bock A., Zeiler B. Production and characterization of ultrafine WC powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2002. Vol. 20, no. 1. P. 23–30.

33. Yang M.C., Xu J., Hu Z.Q. Synthesis of WC–TiC35–Co10 nanocomposite powder by a novel method. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2004. Vol. 22, no. 1. P. 1–7.
34. Bondarenko N.A., Mechnik V.A., Hasanov R.A., Kolodnitsky V.N. Microstructure of WC–Co–VN carbide matrix for drilling tools diamond-containing materials. *SOCAR Proceedings*. 2020. No. 3. P. 21–30.
35. Николаенко С.В., Верхотуров А.Д., Дворник М.И., Власова Н.М., Пугачевский М.А., Михайлов М.М., Крестьяникова Н.С. Использование нанопорошка Al_2O_3 в качестве ингибитора роста зерна в сплаве ВК8. *Вопросы материаловедения*. 2008. Т. 54. № 2. С. 100–105.
36. Курлов А.С., Ремпель А.А., Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Твердые сплавы WC–6 мас.% Со и WC–10 мас.% Со на основе нанокристаллических порошков. *Доклады Академии наук*. 2011. Т. 439, № 2. С. 215–220.
37. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Лопатин Ю.Г., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И. Спекание нанопорошков WC и WC–Со с различными ингибирующими добавками методом электроимпульсного плазменного спекания. *Доклады академии наук*. 2011. Т. 436, № 5. С. 623–626.
38. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М. Конструирование и использование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами. *Перспективные материалы*. 2012. № 5. С. 76–88.
39. Franca L.F.P., Mostofi M., Richard T. Interface laws for impregnated diamond tools for a given state of wear. *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.* 2015. Vol. 73. P. 184–193.
40. Richter V., Ruthendorf M. V. On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. Vol. 17, nos. 1–3. P. 141–152.
41. Porat R., Berger S., Rosen A. Dilatometric study of the sintering mechanism of nanocrystalline cemented carbides. *Nanostruct. Mater.* 1996. Vol. 7, no. 4. P. 429–436.
42. Bondarenko N.A., Novikov N.V., Mechnik V.A., Olejnik G.S., Vereshchaka V.M. Structural peculiarities of highly wear-resistant superhard composites of the diamond–WC–6Co carbide system. *Sverkhтвердые Materialy*. 2004. Vol. 26, no. 6. P. 3–15.
43. Novikov N.V., Bondarenko N.A., Mechnik V.A., Zhukovskii A.N. The effect of diffusion and chemical reactions on the structure and properties of drill bit inserts. 1. Kinetic description of systems $C_{diamond}$ –VK6 and $C_{diamond}$ –(VK6–CrB₂–W₂B₅). *Fizicheskaya Mezomekhanika*. 2005. Vol. 8, no. 2. P. 99–106.
44. Pat. 6617271 B1 USA, IC C04B 35/56. Tungsten carbide cutting tool materials / V.Y. Kodash, E.S. Gevorkian. Publ. 09.09.2003.
45. Evans A.G., Charles E.A. Fracture toughness determinations by indentation. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1976, Vol. 59, no. 7–8. P. 371–372.
46. Rugóczy P., Muránszky G., Lakatos, J. Comparative investigations of the selective Co etching from hard metal support layer of diamond coating. In *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 613, no. 1. art. 012015).
47. Wei X., Jin P., Xia Y., Long J., Zhang W., Xu T., Cao Y. XPS and AES surface analysis of WC–Co–(Cr) cemented carbide after immersion in neutral solution. *Surf. Interface Anal.* 2020. Vol. 52, no. 12. P. 845–849.
48. Lay S., Antoni-Zdziobek A., Pötschke, J., Herrmann M. Microstructural investigations in binder less tungsten carbide with grain growth inhibitors. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 93. art.105340.
49. Peng Y., Wang H., Zhao C., Hu H., Liu X., Song X. Nanocrystalline WC–Co composite with ultrahigh hardness and toughness. *Composites Part B: Eng.* 2020. art. 108161.
50. Brookes Kenneth J.A. World directory and handbook hard materials. UK: International Carbide Data, 1992. 464 p.

Надійшла до редакції 29.11.20

Після доопрацювання 27.03.21

Прийнята до опублікування 28.03.21