Одержання, структура, властивості

УДК 620.22-621.921.34

- Б. Т. Ратов¹, В. А. Мечник^{2, *}, М. О. Бондаренко²,
- В. В. Стрельчук³, Т. О. Пріхна², В. М. Колодніцький^{2, **},
- А. С. Ніколенко³, П. М. Литвин³, І. М. Даниленко³,
- В. Є. Мощіль², Е. С. Геворкян⁴, В. А. Чишкала⁵,
- А. С. Косьмінов¹, А. А. Шукманова⁶

¹НАО "Казахський національний дослідницький технічний університет ім. К. І. Сатпаєва", м. Алмати, Казахстан
²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
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
⁵Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, м. Харків, Україна
⁶Каспійський університет, м. Алмати, Казахстан
*vlad.me4nik@ukr.net

Фазоутворення та фізико-механічні властивості композитів WC–Co–CrB₂, спечених вакуумним гарячим пресуванням для бурових інструментів

Наведено нові дані про вплив добавок дибориду хрому (в інтервалі від 0 до 10 % (за масою)) на фазоутворення і фізико-механічні (в'язкість руйнування, твердість, границі міцності під час згинання і стиску) властивості композиційних матеріалів на основі твердого сплаву WC-6 % (за масою) Со, сформованих за методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням. Виявлено, що спечені зразки композитів складаються із структурних фаз гексагональної групи WC і орторомбічної групи B_2CoW_2 та включень аморфного вуглецю. При цьому параметри кристалічної фази B_2CoW_2 в залежності від вмісту Cr B_2 змінюються. Встановлено, що додавання 4 % (за масою) дибориду хрому до складу композита WC-6Co приводе до двократного збільшення в'язкості руйнування K_{Ic} від 9,8 до 14,5 МПа·м^{1/2} при незначному зменшенні

© Б. Т. РАТОВ, В. А. МЕЧНИК, М. О. БОНДАРЕНКО, В. В. СТРЕЛЬЧУК, Т. О. ПРІХНА, В. М. КОЛОДНІЦЬКИЙ,

А. С. НІКОЛЕНКО, П. М. ЛИТВИН, І. М. ДАНИЛЕНКО, В. Є. МОЩІЛЬ, Е. С. ГЕВОРКЯН, В. А. ЧИШКАЛА,

А. С. КОСЬМІНОВ, А. А. ШУКМАНОВА, 2022

твердості Н від 15,1 до 13,9 ГПа, а також до підвищення границі міцності під час згинання R_{bm} від 2000 до 2500 МПа і границі міцності під час стиску R_{cm} від 5300 до 5500 МПа. Показано, що зазначені показники досягаються внаслідок дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури (стабільне зменшення середнього розміру зерна карбідної фази, зникнення пор на місці зв'язуючої фази Со, утворення кластерів фази інгібітора на міжфазних границях) та фазового складу композитів.

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

ВСТУП

Тверді сплави (WC-Co) широко використовують в різних областях промисловості (включаючи виготовлення бурових інструментів різного технологічного призначення) як матеріали з високими значеннями твердості, щільності, модуля пружності, температури плавлення, термічної і хімічної стійкості, а також з низьким коефіцієнтом тертя [1–5]. Їхні фізикомеханічні властивості істотно залежать від складу вихідних речовин, структури і морфології [6–16]. Механізм зносу композитів на основі WC-Co твердих сплавів в процесі буріння свердловин детально вивчали в [17–19]. При бурінні нафтових і газових свердловин в міцних абразивних породах (граніти, пісковики) властивості WC-Со матеріалів змінюються внаслідок дії великих контактних навантажень [20-22] і температур [23-25]. Одним з основних факторів, що впливають на робочі характеристики таких композитів, є спосіб і технологічні режими спікання [14, 26–28]. Різниця в температурах і кінетиці спікання компонентів обумовлює нелінійність залежності механічних властивостей композитів (особливо з різним процентним співвідношенням WC і Со) від температури і тривалості їх спікання. Крім цього, спікання таких композитів зазвичай супроводжується інтенсивним ростом зерен в силу рекристалізації, яка відбувається при високих температурах, що погіршує їх властивості. Перспективним методом, який дозволяє покращити властивості композитів, 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 [29, 30]. До недоліків композитів на основі твердосплавних матриць слід віднести їх крихкість [31], яка підвищується зі зменшенням вмісту в матриці кобальту.

Для підвищення механічних і експлуатаційних властивостей композитів на основі WC–Co до їх складу додають певні сполуки перехідних металів, зокрема карбідів, боридів і нітридів в малій кількості в порівнянні з основними компонентами, які є інгібіторами росту зерна основної фази WC. Цій проблемі присвячена велика кількість робіт, в яких повідомляли про спроби отримання розглядуваних композитів, що мають поліпшені механічні (твердість, тріщиностійкість, зносостійкість) властивості [32–34]. Одним із матеріалів, який широко застосовують в якості модифікуючої добавки, є диборид хрому (CrB₂). В композитах WC–Co з добавками CrB₂ на стадії охолодження формування структури визначається процесами структурних перетворень в розчині Co–C–W–Cr [35]. Через підвищений вміст вольфраму в такому розчині має місце кристалізація як WC, так і потрійних (WCCoCr) і (або) подвійних (WCo) карбідів на його основі. Усе це і буде сприяти формуванню дрібнозернистої структури композита і впливати на його фізико-механічні властивості. В [36] показано, що лише для ретельно приготованих і добре атестованих наноструктурних зразків карбіду вольфраму значення твердості перевищують аналогічний параметр для крупнокристалічних аналогів в 1,5–2 рази і складають ~30 і ~40 ГПа. Дослідження усадки мікропорошків $WC + 7,8Co + 0,7VC^{1}$ і нанопорошків аналогічного складу показало, що значна частина усалки останніх протікає в тверлій фазі, а для крупнозернистих порошків – в умовах рідкофазного спікання [37]. В [38] за допомогою методів рентгенофазного аналізу, растрової і просвічуваної електронної мікроскопії і тестуванням на зносостійкість встановлено, що завдяки додаванню мікропорошку дибориду хрому (СгВ₂) в кількості 2 % до складу композиційного алмазного матеріалу на основі твердого сплаву WC-6Co гарячим пресуванням при температурі 1450 °C і тиску 30 МПа досягнуто підвищення твердості та зменшення коефіцієнта тертя і швидкості зносу. В [39] з'ясовано, що механізм поліпшення механічних і експлуатаційних характеристик в композитах алмаз-(WC-6Co-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 напруженого стану, що стискає алмазні зерна, а також в запобіганні виділенню вуглецю при графітизації алмазних зерен. У той же час, в літературі практично відсутні дані про значення границь міцності під час стиску R_{cm} і згинання R_{bm} композитів, що вивчали, з іншим вмістом добавки CrB₂. Згідно з численними експериментальними даними, зразки таких композитів, розрізняються складом і технологічними режимами виготовлення, демонструють значний розкид значень R_{cm} i R_{bm}. При цьому зміна концентрації добавки часто змінює такі важливі властивості композиційних матеріалів для бурових інструментів як твердість, в'язкість руйнування, модуль пружності та ін. Цілеспрямоване управління властивостями (співвідношенням характеристик) композита (WC-Co-CrB₂) можливе завдяки варіативності його складу і структури. До найбільш важливих факторів, в більшості визначальним 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, в'язкості руйнування і зносостійкості. При розробці композиційних матеріалів на основі WC-Co сплавів 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 дисперснозміцнюючої добавки порошку CrB_2 в інтервалі від 0 до 10 % на фазоутворення, твердість, границі міцності під час стиску і згину і тріщиностійкість композиційних матеріалів WC–6Co, які використовують як матриці композиційних алмазовмісних матеріалів бурових інструментів, сформованих за 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 за кімнатної температури й подальшого вакуумного гарячого пресування за тиску 30 МПа викорис-

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

товували порошки карбіду вольфраму (WC) марки С (СТП 00196144-0727–2004) із середнім розміром частинок порошку 4,0–9,0 мкм, кобальту (Со) марки ПК-1у (ГОСТ 9721–79) з середнім розміром частинок порошку 2,0 мкм і дибориду хрому (CrB₂) (70,62 % Cr і 29,30 % В) із середнім розміром частинок порошку 5–7 мкм (ТОВ ВКФ "Синтех-Продукт", м. Москва, Росія) (ТУ 6-09-03-385–76). Склад вихідних сумішей для спікання зразків композитів наведено в табл. 1.

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

Таблиця 1. Склад вихідних сумішей для спікання зразків композитів, % (за масою)

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 за кімнатної температури на гідравлічному пресі в сталевих формах за тиску 500 МПа. Спікання брикетів проводили в графітових формах вакуумним гарячим пресуванням в інтервалі температур 20-1450 °C за тиску 30 МПа впродовж 8 хв [40, 41]. Після спікання заготовки зразків шліфували для отримання циліндрів діаметром 9,62 мм і товщиною 4,84 мм. Для діагностики границі міцності під час згинання R_{bm} додатково спікали плоскопаралельні бруски довжиною 35 мм з поперечним перерізом 2×2 мм в залежності від вмісту дибориду хрому у вихідній шихті (див. табл. 1). 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.

Рентгеноструктурні дослідження і мікромеханічна характеристика зразків

Дослідження кристалічної структури і фазового складу спечених зразків композиційних матеріалів проведено за методом рентгенівської дифрактометрії (XRD) за допомогою дифрактометра ДРОН-4 у випромінюванні Си $K\alpha$ ($\lambda_{Cu} = 0,1542$ нм). Ідентифікацію кристалічних фаз в зразках проведено за методом рентгенівської дифрактометрії.

Для визначення твердості за Віккерсом і візуалізації відбитків індентора, а також вимірювання довжин радіальних тріщин використовували мікротвердомір FALCON 500 ("Innovates", Holland) при навантаженні 25 H, обладнаного 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.

Мікротвердість визначали за формулою

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

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

В'язкість руйнування К_{Іс} композита визначали згідно [42] з виразу

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

де Ф – 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_{lc} , що вимірювали за стандартними методами на макроскопічних зразках.

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

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

Визначення границі міцності під час згинання R_{bm} (за методом триточкового випробування на згинання) проводили з використанням універсальної випробувальної машини Instron 3344 (INSTRON Limited) у режимі жорсткої машини зі швидкістю зміщення 1 мкм/с; відеофіксацію зразків у процесі згинання (зі швидкістю 10 000 кадрів на секунду) – з використання швидкісної відеокамери Photron FASTKAM Mini UX100 M1; визначення границі міцності під час стиску R_{cm} – з використанням наземної двухколонної сервогідравлічної випробувальної машини MTS 870 Landmark (MTS) у режимі жорсткої машини зі швидкістю зміщення 1 мкм/с. Для дослідження вирізали зразки у вигляді паралелепіпеда з площею поперечного перерізу 2×2 мм.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Морфологія вихідних матеріалів

Детально морфологію порошків карбіду вольфраму, кобальту, дибориду хрому у вільно насипному стані і вихідних сумішей для спікання зразків композиційних матеріалів розглянуто в [41], тому автори обмежилися коротким викладом даних результатів. Показано [41], що частинки порошку WC з розмірами 4–8 мкм мають переважно неправильну (округлу) форму і щільну структуру. На досліджених ділянках спостерігали також частинки WC як меншого (~ 1 мкм), так і більшого (≥ 10 мкм) розміру. Частинки порошку Со з розмірами 2–7 мкм, як і частинки WC, мають переважно округлу форму і щільну структуру. Більш дрібні частинки Со формують агломерати розмірами до 20 мкм. Розмір зерен порошку CrB₂ знаходиться в інтервалі від 0,5 до 7 мкм. Спостерігали частинки порошку CrB₂ більших розмірів, які утворилися, швидше за все, внаслідок злипання більш дрібних частинок. Згідно [41], частинки CrB₂ мають однофазну структуру з параметрами решітки a = 0,2972 нм, c = 0,3069 нм. Частинки порошку WC, Co i CrB₂ в приготовлених сумішах 1–8 (див. табл. 1) характеризуються відносно рівномірним розподілом, їхня форма і розміри не змінилися.

Результати вимірювання розмірів зерен показали [41], що в спечених композитах, які містять в своєму складі добавки дибориду хрому (зразки 3, 7 і 8). порівняно з композитом, що не містить у складі дибориду хрому (зразок 1), стабільно забезпечується зменшення середнього розміру карбідного зерна. Водночас присутність CrB₂ 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 %, що своєю чергою приводить до збільшення міжфазних поверхонь розділу у композиті. За аналогією із співвідношенням Холла-Петча [43], у такому випадку твердість і зносостійкість композита повинна збільшуватись. В спечених композитах, що не містять добавки CrB₂, виявлено формування прямого контакту зерен карбіду вольфраму чи (або) формування крупних ділянок кобальтової фази. Введення до складу композита добавки CrB₂, навпаки, дозволяє забезпечити формування тонких (~100 нм) і протяжних прошарків кобальтової фази навіть між дрібними зернами WC.

Рентгеноструктурний аналіз

На рис. 1 представлено рентгенограми сформованих за методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням зразків з різним вмістом інгібітора CrB₂.



Рис. 1. Рентгенограми зразків 94WC-6Co з різним вмістом CrB₂ (1-8, див. табл. 1).

Як видно на рис. 1, на рентгенограмах досліджуваних зразків реєструються 20 рефлекси, що відповідають структурним фазам гексагональної структури WC (PDF Number 010-89-2727) з параметрами кристалічної гратки a = 0,2906 нм, c = 0,2837 нм, графіту (PDF Number 000-56-0160) з параметрами кристалічної гратки a = 0,2461 нм, c = 0,6708 нм та фазам орторомбічної структури B₂CoW₂ (PDF Number 010-72-1276). Слід відзначити, що на рентгенограмах відсутні рефлекси від фази CrB₂. Це може бути пов'язано із тим, що в системі WC–Co–CrB₂, що розглядали, при заданих технологічних режимах відбувається утворення твердого розчину вольфраму і вуглецю в кобальті і карбідів складу (Cr, W)_xC_y (де x, y > 1) [38, 39]. Наявність фази B₂CoW₂ на рентгенограмі свідчить про взаємодією атомів вольфраму і кобальту з атомами бору під дією високої температури. Аналіз всіх представлених на рис. 1 рентгенограм засвідчує відсутність рефлексів від будь-яких інших фаз. Інтенсивність 2 θ рефлексів даних структурних фаз в порівнянні з експериментальною рентгенограмою зразка 8 (див. табл. 1) наведено на рис. 2.



З аналізу рентгенограм за методом корундових чисел визначено кількісний вміст структурних фаз в досліджуваних зразках. Відповідні дані наведено в табл. 2. Відзначимо, що параметри рефлексів для фази CoW₂B₂ дещо відрізняються від табличних даних, оскільки є певний зсув.

Зразок	WC	Графіт	B ₂ CoW ₂
1	99.5	0.5	
2	99,2	0,8	_
3	99,0	1,0	_
4	98,5	1,5	_
5	98,2	1,8	_
6	96,8	1,0	2,2
7	96,6	1,2	2,2
8	96,7	1,1	2,2

Таблиця 2.	Фазовий склад	зразків за даними	рентгеноструктурного
аналізу, %	(за масою)		

Результати табл. 2 допускають неоднозначне трактування. Це пов'язано із тим, що додавання дибориду хрому до складу досліджуваних композитів може супроводжуватися утворенням твердого розчину хрому в кобальті і карбідів складу (Cr, W)_xC_y (де x, y > 1) [38, 39]. Однак це не може служити поясненням спостережуваної зміни фазового складу і властивостей композитів, оскільки CrB₂ в досліджуваних композитах відіграє роль зміцнюючої добавки (забезпечує проявлення дисперсійного механізму зміцнення). Крім

того, виділення вуглецю у вигляді графітових включень є мастилом робочої поверхні композита в процесі його роботи, що зменшує коефіцієнт тертя та збільшує зносостійкість.

З рис. З видно, що піки фази B_2CoW_2 в зразках 7 та 8 зміщуються в область більших кутів, що свідчить про зменшення параметрів кристалічної гратки. Значення відповідних параметрів кристалічної гратки фази B_2CoW_2 , визначені з експериментальних дифрактограм, наведено в табл. З.



Рис. 3. Дифрактограми зразків 6 (·····), 7 (—) і 8 (- - -); піки фази В₂CoW₂ для зразків 7 і 8 зміщуються в область більших кутів.

	-	0, 111	C, HIVI
6	0,7051	0,4545	0,3181
7	0,7040	0,4542	0,3174
8	0,7032	0,4535	0,3164

Таблиця 3. Параметри кристалічної ґратки В₂СоW₂

Таким чином, спікання зразків композиційних матеріалів 2–8 з різним вмістом добавок порошку дибориду хрому при температурі 1450 °С приводить до розпаду CrB_2 фази і утворення кінцевого фазового складу: WC + $B_2CoW_2 + C_{rpa\phiir}$ + твердий розчин вольфраму і вуглецю в кобальті. Усе це може впливати на фізико-механічні властивості спечених композитів.

Механічні властивості зразків

Виявлено зменшення твердості, визначеної при індентуванні пірамідою Віккерса, спечених композитів WC–6Co в міру підвищення концентрації CrB₂. Вплив вмісту CrB₂ на середні значення виміряної твердості H спечених зразків WC–6Co і розрахований критичний коефіцієнт тріщиностійкості (в'язкості руйнування) показано на рис. 4. Вихідний композит WC–6Co (зразок 1) демонструє найбільшу твердість 15,1 ГПа (рис. 4, *a*, крива *I*). Наявність CrB₂ в складі композитів призводить до зменшення їхньої твердості до 13,0 ГПа при максимальній його концентрації. Отримані результати добре узгоджуються з даними, одержаних для спечених зразків твердих сплавів WC–6Co [10, 50].



Рис. 4. Залежність твердості і в'язкості руйнування зразків WC–Co від концентрації CrB₂ (*a*) і мікрофотографії відбитків індентора, сформованих в зразках WC–Co з вмістом дибориду хрому $C_{\text{CrB}_2} = 0$ (δ), 4 (ϵ) і 10 (ϵ) %.

Введення CrB₂ до складу композита WC-6Co в концентраціях $C_{CrB_2} \le 4$ % позитивно відображується на в'язкості руйнування. Водночас на фоні незначного (~ 14 %) зниження H спостерігається досить істотне (до 55 %) збільшення ударної в'язкості K_{Ic} композита (див. рис. 4, *a*, крива 2). Так, за $C_{CrB_2} = 4$ % (зразок 5) $K_{Ic} = 14,5$ МПа·м^{1/2}, в той час як за $C_{CrB_2} = 0$ % (зразок 1) $K_{Ic} = 9,4$ МПа·м^{1/2}. Подальше збільшення вмісту CrB₂ ($C_{CrB_2} = 6$ %) в композиті WC-6Co (зразок 6) викликає незначне зменшення в'язкості руйнування.

При збільшенні вмісту CrB₂ (до 10%) в композиті WC-6Co спостерігали поступове зменшення в'язкості руйнування. Водночас матеріал в околі відбитка індентора починає руйнуватися і тріщини поширюються хаотично. Як приклад, на рис. 4, б і в представлено мікрофотографії відбитків піраміди Віккерса, сформованих в композитах 1 і 5 із вмістом CrB₂ 0 і 4 % відповідно. В композиті 1 (див. рис. 4, б) 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. 4, б) свідчить про виникнення надмірної крихкості композита WC-6Co при відсутності в ньому дибориду хрому. В композиті 5 при вмісті в ньому дибориду хрому 4 % спостерігається значно менша кількість тріщин (див. рис. 4, в), довжина яких також значно менша, ніж в композиті 1. Слід зазначити, максимального значення К_{Іс} досягає при тій же концентрації СгВ₂, 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. В результаті того, що при C_{сгв.} ≥ 4 % середній розмір зерна змінюється не суттєво, наявне зменшення Н і К_{Іс} при C_{CrB₂} ≥ 4 % не знаходить пояснення з позицій закону Холла-Петча. Це свідчить про те, що розмір зерна не є визначальним фактором в спостережуваному явищі.

В табл. 4 наведено значення границі міцності під час згинання R_{bm} і границі міцності під час стиску R_{cm} для спечених зразків при різній концентрації CrB₂.

Зразок	Концентрація CrB ₂ , %	Границя міцності під час згинання <i>R_{bm},</i> МПа	Границя міцності під час стиску <i>R_{ст},</i> МПа
1	0	2000	5300
2	0,5	2250	5390
3	1	2370	5420
4	2	2470	5490
5	4	2500	5500
6	6	2420	5470
7	8	2350	5460
8	10	2230	5430

Таблиця 4. Механічні характеристики спечених зразків композиційних матеріалів

Встановлено, що виготовлений зразок 1 ($C_{CrB_2} = 0$) в описаних вище технологічних режимах має значення границі міцності під час згинання $R_{bm} = 2000$ МПа. Однак введення малих (одиниці процентів) концентрацій дибориду хрому сприяє збільшенню значень R_{bm} (див. табл. 4). Якщо $C_{CrB_2} = 4$ % (зразок 5), границя міцності під час згинання досягає максимальних значень $R_{bm} = 2500$ МПа. Подальше збільшення вмісту CrB₂ у складі вихідної шихти (зразки 6–8) призводить до поступового зменшення значень R_{bm} . Таким чином, показано, що залежність R_{bm} (C_{CrB_2}) має максимум при $C_{CrB_2} = 4$ %. Важливо відзначити, що оптимальне співвідношення твердість–в'язкість руйнування композиційних матеріалів спостерігалося при такій же концентрації дибориду хрому [41].

При дослідженні границі міцності під час стиску R_{cm} також виявлено позитивний вплив добавки дибориду хрому в складі композита. Так, границя міцності під час стиску для зразка 1 досягає значень $R_{cm} = 5300$ МПа (див. табл. 4). При збільшенні концентрації дибориду хрому в складі вихідної шихти (зразки 2–5) значення R_{cm} , як і значення R_{bm} , поступово зростають. При $C_{CrB_2} = 4$ % (зразок 5) границя міцності під час стиску досягає максимальних значень $R_{cm} = 5500$ МПа. Подальше збільшення концентрації CrB₂ в складі композитів призводить до їх окрихчування зменшення границі міцності під час стиску).

Немонотонні залежності міцності досліджуваних композитів від вмісту $CrB_2 \ \epsilon$ результатом складної комбінації дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури та фазового складу композитів. Слід відзначити, що ефективність дисперсійного механізму зміцнення наростає зі збільшенням C_{CrB_2} , але максимальних значень твердості, в'язкості руйнування, границь міцності під час згинання та стиску можна досягати при $C_{CrB_2} = 4$ %. Такому зростанню рівня властивостей цього композита може відповідати зміна фазового складу після спікання та утворення кінцевої структури.

Таким чином, експериментально підтверджено, що використання мікропорошку дибориду хрому для виробництва породоруйнівних вставок з підвищеними механічними характеристиками за методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням перспективно для виробництва високоефективних бурових інструментів.

ВИСНОВКИ

Дослідження показали помітний вплив добавок дибориду хрому різної концентрації як на механічні характеристики зразків композитів на основі 94WC–6Co, сформованих за методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням, так і на їх характеристики міцності. Деякі з цих залежностей мають протилежні тенденції. Характер і ефективність цього впливу залежить від концентрації CrB₂:

Спечені зразки композитів WC–6Co з різним вмістом CrB₂ складаються зі структурних фаз гексагональної групи WC і орторомбічної групи B₂CoW₂ та аморфного вуглецю. Параметри кристалічної фази B₂CoW₂ в залежності від вмісту CrB₂ змінюються.

Встановлено оптимальний вміст CrB₂ в композита WC–6Co з точки зору комплексу фізико-механічних властивостей. Показано, що додавання 4 % дибориду хрому до складу композита WC–6Co спричиняє істотне підвищення в'язкості руйнування (від 9,8 до 14,5 МПа·м^{1/2}) при незначному зменшенні твердості (від 15,1 до 13,9 ГПа). Також спостерігається збільшення границі міцності під час згину (від 2000 до 2500 МПа) і границі міцності під час стиску (від 5300 до 5500 МПа).

Показано, що немонотонні залежності міцності досліджуваних композитів від вмісту CrB_2 є результатом складної комбінації дисперсійного механізму зміцнення і модифікації структури та фазового складу композитів. Наявність CrB_2 у складі шихти WC-6 Со 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.

Перевищення 4 %-ного вмісту CrB₂ у складі композита призводить до погіршення в'язкості руйнування та границь міцності під час згинання і стиску внаслідок окрихчування композита. Створення композиційних матеріалів WC–Co–CrB₂ з підвищеними фізикомеханічними властивостями має істотне значення для оптимізації конструкцій бурового інструменту різного технологічного призначення, підвищення його надійності, енергозбереження, поліпшення експлуатаційних властивостей.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана при підтримці Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № АР08857201).

B. T. Ratov¹, V. A. Mechnik², N. A. Bondarenko², V. V. Strelchuk³, T. A. Prikhna², V. M. Kolodnitskyi², A. S. Nikolenko³, P. M. Lytvyn³,
I. M. Danylenko³, V. E. Moshchil², E. S. Gevorkyan⁴,
V. A. Chishkala⁵, A. S. Kosminov¹, A. A. Shukmanova⁶
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
⁵Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine
⁶Caspian University, Almaty, Kazakhstan
Phase formation and physical-mechanical properties
of WC–Co–CrB₂ composites sintered by vacuum hot pressing for drill tools

New data on the effect of chromium diboride additives (in the range from 0 to 10 wt % on phase formation and physicomechanical (fracture toughness, hardness, ultimate strength in bending and compression) properties of composite materials based on the hard alloy WC-6 % Co, formed by cold pressing followed by vacuum hot pressing. It was revealed that sintered samples of composites consist of structural phases of the hexagonal WC group and the orthorhombic group B₂CoW₂ and inclusions of amorphous carbon. In this case, the parameters of the B₂CoW₂ crystalline phase change depending on the CrB₂ content. It was found that the addition of 4 % chromium diboride to the composition of the WC-6Co composite leads to a twofold increase in fracture toughness (from K_{1c} = 9.8 MPa·m^{1/2} to 14.5 MPa·m^{1/2}) with a slight decrease of hardness (from H = 15.1 to 13.9 GPa), as well as to an increase of ultimate strength in bending (from R_{bm} = 2000 to 2500 MPa) and ultimate strength in compression (from R_{cm} = 5300 to 5500 MPa). It is shown that these indicators are achieved as a result of the dispersion mechanism of strengthening and modifying the structure (stable reduction of the average grain size of the carbide phase, disappearance of pores at the Co phase binding site, formation of inhibitor phase clusters at interfacial boundaries) and phase composition of composites.

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

- Ishikawa K., Iwabuchi A., Shimizu T. Influence of EDM on the wear characteristics of WC– Co cemented carbide. J. Jpn. Soc. Tribol. 2003. Vol. 48, no 11. P. 928–935.
- 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. Ref. 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 Proceedings*. 2011. no. 2. P. 18–24.

- Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. SOCAR Proceedings. 2012. no. 3. P. 6–12.
- Herber R.P., Schubert W.D., Lux B. Hard metals with "Rounded" WC Grains. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2006. Vol. 24. P. 360–364.
- Bondarenko N.A., Zhukovsky A.N., Mechnik V.A. Analysis of the basic theories of sintering of materials.
 Sintering under isothermal and nonisothermal conditions (a review). *Sverkhtverd. Mater.* 2006. Vol. 28, no. 6. P. 3–17.
- Christensen M., Wahnstrom G., Lay S. Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 1515–1521.
- Shatov A.V., Ponomarev S.S., Firstov S.A. Fracture of WC–Ni cemented carbides with different shape of WC crystals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. P. 68–76.
- Li Z., Zhu L. Microstructure and properties of WC–10%Co cemented carbides with plate-like WC grains. J. of Central South University (Science and Technology). 2010. Vol. 41. P. 521–525.
- Lihui Z., Kun L., Zhilin L. Study on the hardening and toughening mechnisms of WC–Co cemented carbides with plate-like WC grains. *Rare Metal Mater. Eng.* 2011. Vol. 40. P. 443–446.
- 12. Mingard K.P., Roebuck B., Marshall J., Sweetman G. Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hard metals. *Acta Mater*. 2011. Vol. 59, no. 6. P. 2277–2290.
- Chenhui X., Huatang Z., Yu P. Study on shear mechanism and microstructure of cobalt binder phase. *Cemented Carbide*. 2013. Vol. 30. P. 242–248.
- 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.
- 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.
- 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.
- 17. Wu Y.F. Study on mechanism of phase transformation in binder phase. *Cemented Carbide*. 2004. Vol. 21. P. 65–69.
- Beste U., Jacobson S. A new view of the deterioration and wear of WC/Co cemented carbide rock drill button. *Wear*. 2008. Vol. 264. P. 1129–1141.
- Beste U., Jacobson S, Hogmark S. Rock penetration info cemented carbide drill buttons during rock drilling. *Wear*. 2008. Vol. 264. P. 1142–1151.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Dutka V.A., Kolodnitskij V.M., Zabolotnyj S.D., Sveshnikov I.A., Lukash V.A. Simulation of the temperature level in rock destruction elements of drilling bits. *Sverkhtverd. Mater*. 2004. Vol. 26, no. 2. P. 66–73.
- Dutka V.A., Kolodnitskij 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. *Sverkhtverd. Mater.* 2005. Vol. 27, no. 1. P. 67–77.
- 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.
- 27. Konstanty J. Powder Metallurgy Diamond Tools. Amsterdam: Elsevier, 2005. 152 p.
- Симкин Э.С., Цыпин Н.В. Структура и свойства алмазосодержащих материалов, полученных в условиях высоких давлений. Сверхтв. материалы. 1989. № 5. С. 29–33.

- Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Dub S.N., Kolodnitskyi 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. *Mater. Charact.* 2018. Vol. 146. P. 209–216.
- Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskyi 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 Metall. Met. Ceram.* 2020. Vol. 58, nos. 11–12. P. 679–691.
- Ponomarev S.S., Shatov A.V., Mikhailov A.A., Firstov S.A. Carbon distribution in WCbased cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49, no. 3. P. 42–56.
- 32. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Лопатин Ю.Г., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И. Спекание нанопорошков WC и WC–Co с различными ингибирующими добавками методом электроимпульсного плазменного спекания. Доклады Академии наук. 2011. Т. 436, № 5. С. 623–626.
- 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.
- Franca L.F.P., Mostofi M., Richard T. Interface laws for impregnated diamond tools for a given state of wear. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 73. C. 184 – 193.
- Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства лишь в микрообъемах спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976. – 526 с.
- 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.
- 37. Porat R., Berger S., Rosen A. Dilatometric study of the sintering mechanism of nanocrystalline cemented carbides. *Nanostructured Materials*. 1996. Vol. 7, no. 4. P. 429–436.
- 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. *Sverkhtverd. Mater.* 2004. Vol. 26, no. 6. P. 3–15.
- Novikov N.V., Bondarenko N.A., Zhukovskii A.N., Mechnik V.A. 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.
- Pat. 6617271 B1 USA, IC C04B 35/56. Tungsten carbide cutting tool materials / V.Y. Kodash, E.S. Gevorkian. Publ. 09.09.2003.
- 41. Ratov B.T., Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Strelchuk V.V., Prikhna T.A., Kolodnitskyi V.M., Nikolenko A.S., Lytvyn P.M., Danylenko I.M., Moshchil V.E., Gevorkyan E.S., Kosminov A.S., Borash A.R. Structure and properties of WC–Co composites with different CrB₂ concentrations, sintered by vacuum hot pressing, for drill bits. *J. Superhad. Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5. P. 344–354.
- 42. Evans A.G., Charles E.A. Fracture toughness determinations by indentation. J. Amer. Ceram. Soc. 1976. Vol. 59, no. 7–8. P. 371–372.
- 43. Chokshi A.H., Rosen A., Karch J., Gleiter H. On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metall.* 1989. Vol. 23, no. 10. P. 1679–1683.

Надійшла до редакції 09.02.21

Після доопрацювання 09.02.21

Прийнята до опублікування 06.08.21