

**Б. Т. Ратов<sup>1</sup>, В. А. Мечник<sup>2,\*</sup>, М. О. Бондаренко<sup>2</sup>,  
В. М. Колодницький<sup>2,\*\*</sup>**

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

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

\*vlad.me4nik@ukr.net

\*\*vasylkolod56@gmail.com

### **Фізико-механічні властивості WC–Co–CrV<sub>2</sub>- матриць композиційних алмазовмісних матеріалів, спечених вакуумним гарячим пресуванням для бурових інструментів**

*Досліджено за допомогою наноіндентування залежності фізико-механічних властивостей (твердість  $H$ , модуль пружності  $E$ , стійкість пружній деформації  $H/E$  і опір пластичній деформації  $H^3/E^2$ ) зразків матриць з твердого сплаву 94WC–6Co (в % (за масою)) з різним (від 0 до 10 % (за масою)) вмістом дибориду хрому композиційних алмазовмісних матеріалів, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням. Показано, що додавання мікропорошку CrV<sub>2</sub> до складу композита 94WC–6Co дозволяє сформувати більш дрібнозернисту структуру, параметрами якої можна цілеспрямовано керувати, змінюючи її концентрацію. Водночас композити, що містять у своєму складі добавку CrV<sub>2</sub> мають більш рівномірний розподіл фаз та характеризуються більшою розчинністю компонентів і відсутністю пор на міжфазних границях. Виявлено, що криві навантаження  $P-h$  для композитів системи WC–Co–CrV<sub>2</sub> здатні зберігати свою цілісність порівняно з композитами WC–Co. Встановлено, що введення добавки CrV<sub>2</sub> (в інтервалі від 0 до 10 % (за масою)) до складу композита 94WC–6Co спричиняє зменшення твердості  $H$  з 34,2 до 28,4 ГПа і модуля пружності  $E$  з 800,4 до 510,2 ГПа, але забезпечує більше суттєве збільшення стійкості пружній деформації  $H/E$  з 0,043 до 0,056 і опору пластичній деформації  $H^3/E^2$  з 0,062 до 0,088 МПа. Розроблення композиційних алмазовмісних матеріалів на основі матриці з твердого сплаву WC–Co–CrV<sub>2</sub> з підвищеними параметрами  $H/E$  і  $H^3/E^2$  має значення для оптимізації конструкцій бурового інструменту, підвищення його надійності і зносостійкості.*

**Ключові слова:** композит, карбід вольфраму, кобальт, диборид хрому, склад, концентрація, вакуумне гаряче пресування, структура, властивості.

#### **ВСТУП**

Для розробки бурових інструментів різного технологічного призначення використовують композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі матриць з твердих WC–Co-сплавів [1, 2]. Це пов'язано з тим, що вони володіють низкою перспективних властивостей, таких як – міцність, твердість, теплопровідність, щільність, жаростійкість, температура плавлення, теплостійкість, хімічна стійкість і низький коефіцієнт тертя [3–6]. КАМ на

основі матриць WC–Co спікають методами порошкової металургії, зокрема, гарячим пресуванням (HP) [7], гарячим ізостатичним пресуванням (HIP) [8], електроіскрового спікання (spark plasma sintering (SPS)) [9], спікання високо-частотним індукційним нагріванням (high frequency induction heated sintering (HFJHS)) [10], швидкого компактування (rapid omni compaction (ROC)) [11], спікання в пульсуючій плазмі (pulse plasma sintering (PPS)) [12], вакуумного гарячого пресування [13].

Основними недоліками КАМ на основі матриць з твердих WC–Co-сплавів є невисокі значення границі міцності під час згину ( $R_{bm} = 1800\text{--}2500$  МПа), в'язкості руйнування  $K_{Ic}$  [14], а також значна крихкість [15], що обмежує область їхнього застосування в алмазних бурових долотах. Крім цього, спікання таких КАМ супроводжується інтенсивним ростом зерен твердосплавної матриці в силу рекристалізації, яка відбувається при високих температурах, що призводить до погіршення їхніх фізико-механічних властивостей. До недоліків цих КАМ слід також віднести графітизацію алмазних зерен [16], що призводить до передчасного випадіння алмазних зерен з матриці композита [17]. Водночас, необхідність зростання енергоефективності буріння нафтових і газових свердловин вимагає подальшого підвищення рівня механічних і експлуатаційних властивостей КАМ на основі WC–Co твердих сплавів, а також розширення температурного діапазону їхнього застосування [18, 19]. Властивості таких КАМ обумовлені хімічним складом, структурою і морфологією, наявністю тих чи інших фаз, розмірами вихідних компонентів і їхнім розподілом в матеріалі матриці, які, в свою чергу, залежать від способів і технологічних режимів спікання [17–24].

Про актуальність цього наукового напрямку свідчить той факт, що за останні роки з'явилося багато оглядових робіт, які в тій чи іншій мірі висвітлюють проблеми формування структури КАМ з поліпшеними фізико-механічними властивостями [25–29]. Для оптимізації та прогнозування властивостей КАМ, які досліджували, необхідно враховувати, що пружні характеристики матриці змінюються в залежності від об'ємного вмісту компонентів [30, 31], зростання контактних навантажень [32] і температур [33–37], щільності дислокацій [38] та ряду технологічних факторів [39]. У зв'язку з цим, особливо актуальними є дослідження підвищення зносостійкості існуючих і створення нових КАМ з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей.

Цій проблемі присвячена велика кількість робіт, в яких повідомляли про спроби отримання розглядуваних композитів, що мають поліпшені механічні (твердість, тріщиностійкість, зносостійкість) властивості. В [40–45] показано, що проблему підвищення механічних властивостей і зносостійкості матриці з твердого сплаву WC–Co КАМ 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 під час спікання. В [46] було зроблено спробу покращення механічних властивостей таких КАМ шляхом додавання до їхнього складу дибориду хрому ( $CrB_2$ ) в малих кількостях порівняно з основними компонентами та оптимізацією технологічних режимів гарячого пресування. Спечені КАМ WC–Co– $CrB_2$  в порівнянні з КАМ WC–Co у ряді випадків показали підвищену зносостійкість в процесі трибологічних випробувань. В [47, 48] встановлено, що спечені методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням КАМ на основі металевих матриць з добавкою нанопорошку нітриду ванадію мали значно вищий рівень механічних (нанотвердість  $H$ , модуль пружності  $E$ ,

а також стійкість пружній деформації чи (або) індекс пластичності  $H/E$  і опір пластичній деформації  $H^3/E^2$  властивостей порівняно з аналогічними КАМ, що не містили у своєму складі добавки нанопорошку нітриду ванадію. Механізм поліпшення механічних властивостей обумовлений  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ -перетвореннями, що відбуваються в умовах розчинення VN в  $\alpha$ -Fe і подальшого охолодження з одночасним подрібненням структури матриці КАМ [49]. Слід зазначити, що перехід до нанометровому стану збільшує питому поверхню КАМ, водночас маса КАМ залишається незмінною, а його обсяг зменшується завдяки зменшенню пористості з одночасним поліпшенням фізико-механічних властивостей [50].

Так, в [50] показано, що додавання  $\text{CrB}_2$  до складу композитів  $94\text{WC}-6\text{Co}^1$ , 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  $\text{CrB}_2$ . Встановлено, що в'язкість руйнування зростає лінійно зі збільшенням вмісту до 4 %  $\text{CrB}_2$  в складі композита, а твердість, навпаки, зменшується. Водночас на фоні незначного (на  $\sim 14$  %) зниження твердості спостерігали досить істотне (до 55 %) збільшення в'язкості руйнування композита. В літературі практично відсутні дані про модуль пружності  $E$ , параметри  $H/E$  і  $H^3/E^2$  для розглядуваних композитів з іншим вмістом добавки  $\text{CrB}_2$ . Згідно з численними експериментальними даними, зразки таких композитів, відрізняються за складом і технологічними режимами виготовлення, демонструють значний розкид значень  $H$ ,  $E$ ,  $H/E$  і  $H^3/E^2$ , змінюючи які можна керувати і зносостійкістю. Цілеспрямоване управління властивостями (співвідношенням характеристик) композита ( $\text{WC}-\text{Co}-\text{CrB}_2$ ) можливе завдяки варіативності його складу і структури. При розробці композиційних матеріалів на основі  $\text{WC}-\text{Co}$ -сплавів нового покоління важливим є комплексне дослідження впливу добавки  $\text{CrB}_2$  в широкому інтервалі концентрації на їхні механічні властивості.

Метою цієї роботи є дослідження методом наноіндентування механічних (нанотвердості  $H$ , модуля пружності  $E$ , стійкості пружній деформації  $H/E$  і опору пластичній деформації  $H^3/E^2$ ) властивостей матеріалу матриці з твердого  $\text{WC}-\text{Co}$ -сплаву залежно від вмісту добавки мікропорошку  $\text{CrB}_2$  (в інтервалі від 0 до 10 %) композиційних алмазовмісних матеріалів, сформованих методом холодного пресування і подальшого вакуумного гарячого пресування.

## 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 використовували порошки карбіду вольфраму (WC) марки С (СТП 00196144-0727-2004) із середнім розміром частинок порошку 4–9 мкм, кобальту (Co) марки ПК-1у (ГОСТ 9721-79) із середнім розміром частинок порошку 2–4 мкм і дибориду хрому ( $\text{CrB}_2$ ) (70,62 % Cr і 29,30 % B) 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 зразків композитів наведено в табл. 1.

<sup>1</sup> Тут і далі склад композитів приведено в % (за масою).

**Таблиця 1. Склад вихідних сумішей для спікання зразків композитів, %**

Зразок	WC	Co	CrB <sub>2</sub>
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. Під час холодного пресування в якості пластифікатора використовували синтетичний каучук, розчинений в бензині АІ-95 в кількості 3 % [50]. Слід зазначити, що у разі більшої кількості пластифікатора збільшується вміст вільного вуглецю в результаті розкладення синтетичного каучуку на етапі спікання, що негативно позначається на механічних і експлуатаційних властивостях композита. Пресування приготівлених сумішей здійснювали за кімнатної температури на гідравлічному пресі в сталевих формах за тиску 500 МПа. Спікання брикетів проводили в графітових формах вакуумним гарячим пресуванням при одностадійному режимі [51] в інтервалі температури 20–1400 °С за тиску 30 МПа впродовж 8 хв.

Після спікання заготовки зразків шліфували для отримання циліндрів діаметром 9,62 мм і товщиною 4,84 мм. Перед проведенням досліджень характеристик міцності 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**

Дослідження морфології, мікроструктури і ідентифікацію елементного складу поверхні матеріалу проводили за допомогою електронного скануючого мікроскопа Tescan Mira 3 LMU з просторовою роздільною здатністю 1 нм і потенціалом прискорення 30 кВ.

Твердість  $H$  і модуль пружності  $E$  спечених зразків визначали тригранним індентором Берковича за методикою Олівера–Фара [52] з використанням нанотвердоміра Nano Indentor G200 (Agilent Technologies, USA) за глибини наноіндентування 200 нм. В процесі випробувань реєстрували залежність занурення індентора від навантаження. Відбитки (не менше десяти для кожного зразка) на поверхні зразків наносили з кроком 15 мм. Для запобігання впливу сусідніх відбитків на результати випробувань одержані дані усереднювали. За одержаними залежностями  $P-h$  визначали фізико-механічні властивості спечених зразків.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### Морфологія вихідних матеріалів

Детально морфологію порошоків карбіду вольфраму WC, кобальту Co, дибориду хрому CrB<sub>2</sub> у вільно насипному стані і вихідних сумішей для спікання зразків композиційних матеріалів розглядали в [50], тому автори обмежилися коротким викладом даних результатів. Показано [50], що частинки порошку WC з розмірами 4–8 мкм мають переважно неправильну (округлу) форму і щільну структуру. На досліджених ділянках спостерігаються також частки WC як меншого (~ 1 мкм), так і більшого ( $\geq 10$  мкм) розміру. Частинки порошку Co з розмірами 2–7 мкм, як і частки WC, мають переважно округлу форму і щільну структуру. Більш дрібні частинки Co формують агломерати розмірами до 20 мкм. Розмір зерен порошку CrB<sub>2</sub> знаходиться в інтервалі від 0,5 до 7 мкм. Спостерігали частинки порошку CrB<sub>2</sub> більших розмірів, які утворилися, швидше за все, внаслідок злипання більш дрібних частинок. Згідно [50], частинки CrB<sub>2</sub> мають однофазну структуру з параметрами решітки  $a = 0,2972$  нм,  $c = 0,3069$  нм. Частинки порошку WC, Co і CrB<sub>2</sub> в приготовлених сумішах 1–8 (див. табл. 1) характеризуються відносно рівномірним розподілом, їхня форма і розміри не змінилися.

Результати вимірювання розмірів зерен показали [50], 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 забезпечено зменшення середнього розміру карбідного зерна. Водночас присутність CrB<sub>2</sub> у складі вихідної шихти перешкоджає процесам освалядівського дозрівання (поглинання малих зерен великими) і виступає в якості інгібітора росту, забезпечуючи зменшення зерна карбіду вольфраму з 5,6 до 3,4 мкм у разі його вмісту 10 %, що, у свою чергу, приводить до збільшення міжфазних поверхонь розділу у композиті. За аналогією зі співвідношенням Холла–Петча [51], у такому випадку твердість і зносостійкість композита повинна збільшуватись. В спечених композитах, що не містять добавки CrB<sub>2</sub>, виявлено формування прямого контакту зерен карбіду вольфраму чи (або) формування крупних ділянок кобальтової фази. Введення до складу композита добавки CrB<sub>2</sub>, навпаки, дозволяє забезпечити формування тонких (~ 100 нм) і протяжних прошарків кобальтової фази навіть між дрібними зернами WC.

### Мікроструктура зразків

Електронно-мікроскопічні зображення типової мікроструктури спечених зразків, що отримано із застосуванням методу композиційного контрасту, представлено на рис. 1.

Аналіз мікроструктури показав, що основну площу поверхні зразка 1 складу 94WC–6Co займають світло-сірі і темно-сірі зерна із середнім розміром ~ 4–6 мкм (див. рис. 1, а–в). Зустрічаються також в невеликій кількості досить однорідні темні (чорні) області меншого розміру. Окрім цього, на границях зерен подекуди присутні пори розміром 0,2–0,4 мкм, їхня об'ємна частка порівняно мала (див. рис. 1, в). В структурі зразків 5 і 6 складів 92,12WC–5,88Co–2CrB<sub>2</sub> і 90,24WC–5,76Co–4CrB<sub>2</sub> відповідно розмір світло-сірих і темно-сірих зерен знаходяться в діапазоні 2,5–3,5 мкм (див. рис. 1, з–з), тоді як в структурі зразка 1 світло-сірі та темно-сірі зерна крупніші й досягають 6 мкм (див. рис. 1, а–з). Їхня поверхня характеризується відсутністю мікропор і періодичним рельєфом з чітко вираженими міжзеренними гра-

ниціями, що утворилися внаслідок впливу дибориду хрому. Слід звернути увагу на значне розчинення компонентів в системі WC-Co-CrB<sub>2</sub>. Так, якщо для системи WC-6Co (зразок 1) характерна незначна розчинність компонентів один в одному, то в системі WC-Co-CrB<sub>2</sub> (зразки 5 і 6) має місце суттєве взаємне розчинення компонентів, що сприяє зменшенню їхніх розмірів в процесі спікання. Слід зазначити, що всі спечені зразки, що містять у складі шихти добавки порошку CrB<sub>2</sub>, мають більш рівномірний розподіл фаз та більш дисперсну структуру порівняно зі зразком 1.

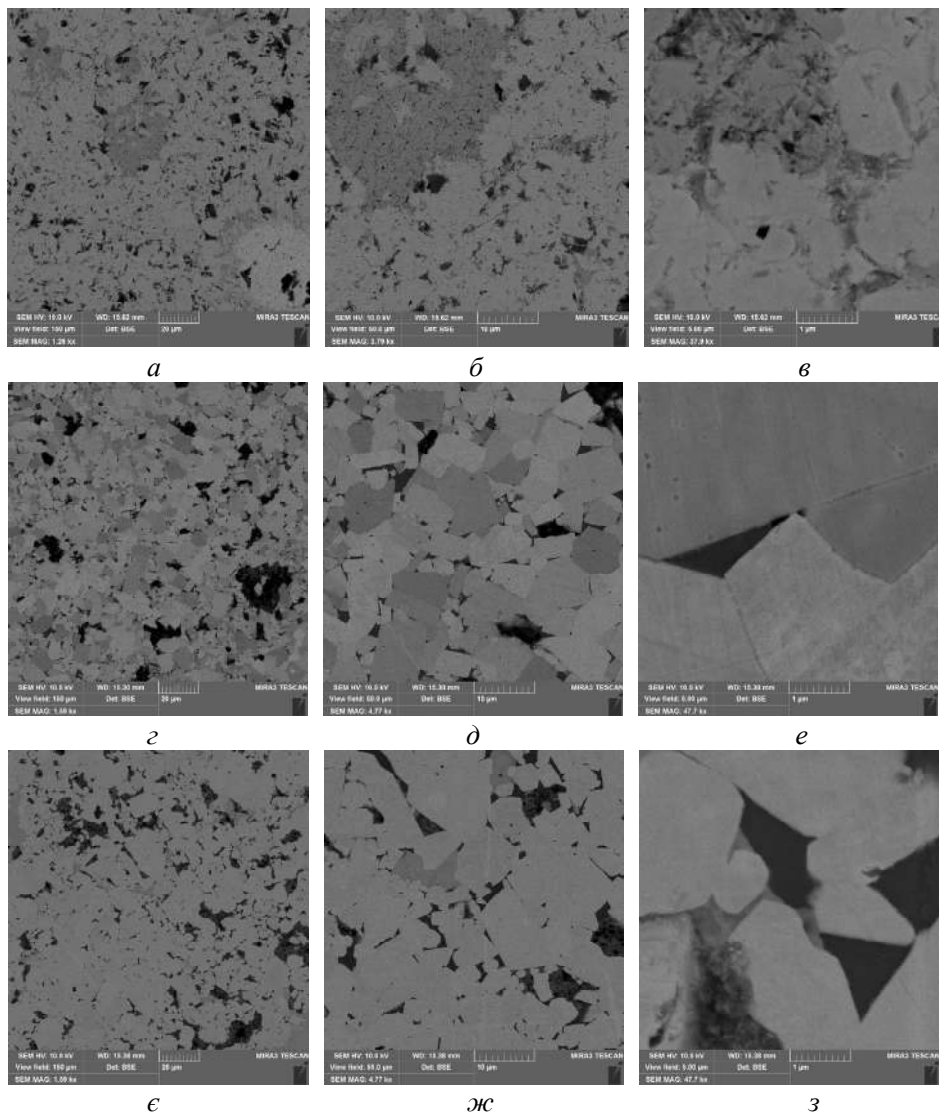


Рис. 1. СЕМ-зображення мікроструктури спечених зразків: *а, б, в* – зразок 1; *г, д, е* – зразок 5; *є, ж, з* – зразок 6.

Для визначення складу фаз, які сформувалися в процесі спікання, виконано енергодисперсійний мікроаналіз (EDS). На рис. 2 представлено типові електронно-мікроскопічні зображення зразків 1, 5 і 6, отримані в композиційному контрасті, із зонами проведення мікроаналізу. Результати визначення

елементного складу у ваговому співвідношенні наведено в табл. 2. В зразку 1 виявлено O, Co, W (рис. 2, а; табл. 2, спектри 1–6).

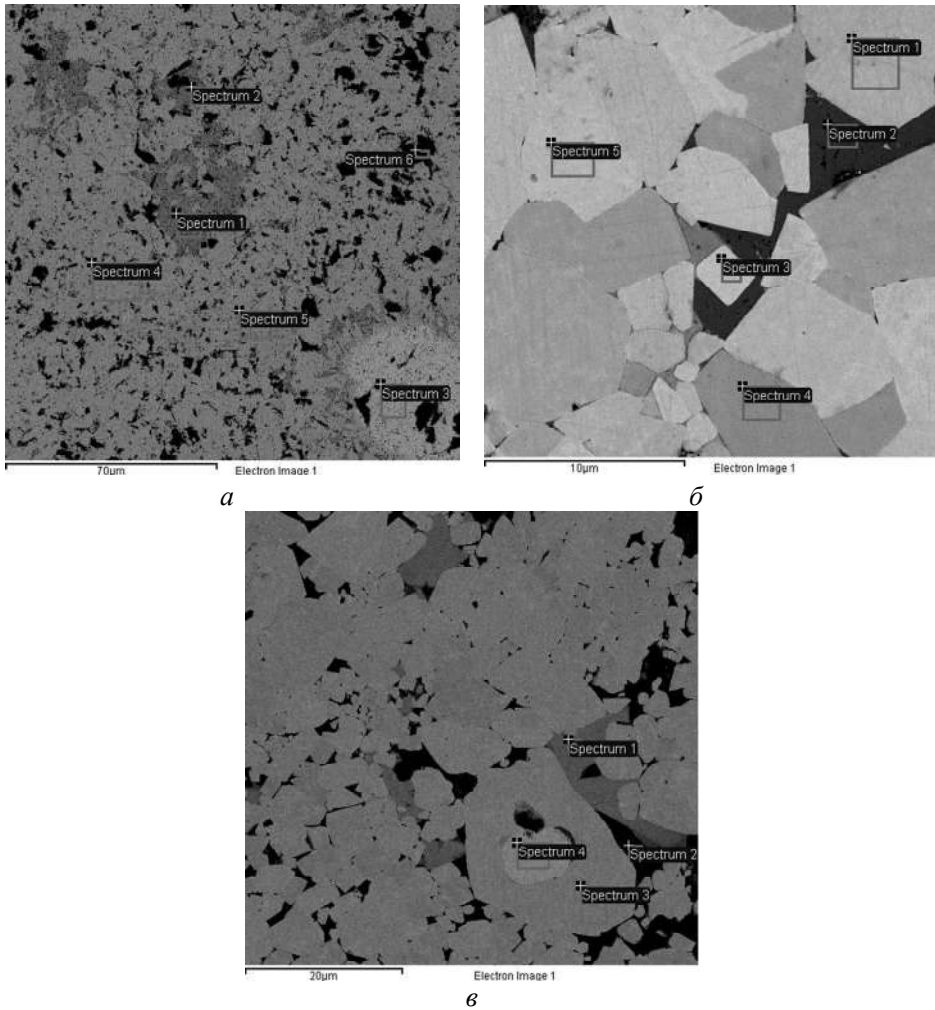


Рис. 2. СЕМ-зображення мікроструктури спечених зразків 1 (а), 5 (б), 6 (в).

**Таблиця 2. Елементний склад різних ділянок зразків 1, 5, 6, оцінений з аналізу їхніх спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання**

Зразок	Спектр	Хімічний склад елементів, %				
		B	O	Cr	Co	W
1	1	–	–	–	17,39	82,61
	2	–	–	–	5,41	94,59
	3	–	–	–	1,06	98,94
	4	–	1,18	–	9,79	89,03
	5	–	0,85	–	9,58	89,57
	6	–	0,41	–	5,74	93,85

**Таблиця 2. (Продовження)**

5	1	–	–	–	5,85	94,15
	2	3,70	–	23,62	63,30	9,38
	3	–	–	–	8,70	91,30
	4	–	–	–	7,19	92,81
	5	–	0,42	–	9,89	89,69
6	1	5,38	–	3,36	12,50	78,76
	2	3,65	–	33,86	47,90	14,59
	3	–	0,38	–	8,82	90,80
	4	–	0,2	–	7,36	92,44

Аналіз співвідношення хімічних елементів показав, що основними елементами спеченого зразка 1 є вольфрам і кобальт. Крім того, виявлено присутність кисню в невеликій кількості. Мікроструктура зразків 5 і 6 складається з вольфраму (карбіду вольфраму), кобальту і включень дибориду хрому (див. рис. 2 і табл. 2). Присутність кисню в невеликій кількості у складі спечених зразків показує, що в процесі виготовлення шліфів відбувається поглинання кисню локально активованими ділянками поверхні з їх подальшим окисленням.

### Механічні властивості зразків

Типові залежності глибини занурення індентора в поверхню спеченого зразка 6, що містить у складі шихти 4 %  $\text{CrB}_2$ , від навантаження при наноіндентуванні наведено на рис. 3. Як бачимо з представлених даних, що для зразка 6 спостерігаються майже однакові залежності глибини занурення індентора в його поверхню від навантаження, що свідчить про однорідність структури. Слід відмітити, що для зразків, що містять як меншу кількість  $\text{CrB}_2$  (зразки 1–5), так і більшу (зразки 7–9), залежності  $P-h$  мають аналогічний характер як і для зразка 6.

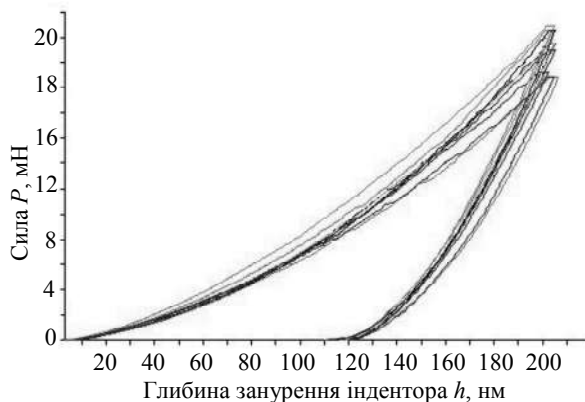


Рис. 3. Типові діаграми  $P-h$ , які зареєстровані в процесі наноіндентування в різних точках спеченого зразка 6, що містить у складі шихти 4 %  $\text{CrB}_2$ .

Спостерігали лише незначні відхилення залежностей  $P-h$  для зразків 1–5 і 7–9 від аналогічних залежностей для зразка 6, що може бути пов'язано, з одного боку, з додаванням до складу шихти 94WC–6Co (зразок 1) менш твердіших частинок  $\text{CrB}_2$  порівняно з частинками WC, і це змінює твердість  $H$  та модуль пружності  $E$  зразків 2–9. З другої боку, суттєва різниця температури



плавлення компонентів дибориду хрому і композита (температура плавлення  $\text{CrB}_2$  значно більша, ніж температура спікання композита) спричиняє зменшення його твердості (що спостерігали вже за  $C_{\text{CrB}_2} \geq 1\%$ ).

В табл. 3 наведено значення нанотвердості  $H$ , модуля пружності  $E$ , параметрів  $H/E$  і  $H^3/E^2$  для спечених зразків, які визначені з одержаних залежностей  $P-h$ . Експерименти показали, що виготовлений зразок 1 ( $C_{\text{CrB}_2} = 0$ ) в описаних вище технологічних режимах має відносно високі (порівняно з відомими аналогами) значеннями твердості (34,2 ГПа) і модуля пружності (800,4 ГПа) та низькими значеннями індекса пластичності  $H/E$  (0,043) і опору пластичній деформації  $H^3/E^2$  (0,062 МПа). Після введення до складу шихти малих (одиноці процентів) концентрацій дибориду хрому твердість і модуль пружності зразків 1–5 трохи зменшуються (з 34,2 до 31,4 ГПа і з 800,4 до 670,1 ГПа). Водночас спостерігали збільшення  $H/E$  і  $H^3/E^2$  (з 0,043 до 0,049 і з 0,062 до 0,078 МПа відповідно). Це пов'язано із тим, що твердість  $\text{CrB}_2$  трохи нижча, ніж твердість WC, а модуль пружності майже в 3,5 рази менший. Тому у разі збільшення концентрації  $\text{CrB}_2$  у складі вихідної шихти (94WC–6Co) значення параметрів  $H/E$  і  $H^3/E^2$  в зразках 2–5 зростають порівняно зі зразком 1. Під час подальшого збільшення концентрації  $\text{CrB}_2$  у складі зразків 7–9 значення твердості і модуля пружності продовжують трохи зменшуватися. Це в свою чергу може призвести до їх окрихчування і зменшення зносостійкості.

**Таблиця 3. Механічні характеристики спечених зразків**

Зразок	$C_{\text{CrB}_2}$ , %	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H/E$	$H^3/E^2$ , МПа
1	0	34,2±4	800,4±20	0,043	0,062
2	0,5	33,8±3	765,0±19	0,044	0,066
3	1,0	32,6±3	712,4±18	0,046	0,068
4	1,5	31,8±2	670,2±18	0,047	0,072
5	2,0	31,4±1	670,1±12	0,049	0,078
6	4,0	30,2±0,5	592,1±10	0,051	0,079
7	6,0	29,5±1	560,2±8	0,053	0,082
8	8,0	28,9±2	540,1±9	0,054	0,084
9	10,0	28,4±1	510,2±8	0,056	0,088

В [50] під час дослідження структури і механічних властивостей КАМ розглядуваної системи авторами було встановлено, що в'язкість руйнування зростає лінійно зі збільшенням вмісту до 4 %  $\text{CrB}_2$  в складі композита 94WC–6Co, а твердість, навпаки, зменшується. Водночас на фоні незначного (~ 14 %) зниження твердості спостерігали досить істотне (до 55 %) збільшення в'язкості руйнування. У разі подальшого збільшення вмісту від 4 до 10 %  $\text{CrB}_2$  в складі композита спостерігали поступове зменшення твердості і в'язкості руйнування. Необхідно відзначити, що твердість спечених зразків 2–6 перевищує твердість аналогічних композитів WC–10Co (21 ГПа [53], 25 ГПа [54], 21,9 ГПа [55]) і модуль пружності (674 ГПа [56] і 542 ГПа [57]), що свідчить про можливість їхнього використання для виробництва ефективних бурових інструментів різного технологічного призначення.

Додатково було проведено елементне картування (методом EDS) ділянки поверхні КАМ, одержаних на основі шихти алмаз–(94WC–6Co) (КАМ на

основі суміші 1) і алмаз–(90,24WC–5,76Co–4CrB<sub>2</sub>) (КАМ на основі суміші 6). Алмазовмісні суміші для цих КАМ готували у такий спосіб. До порошкових сумішей 1 і 6 додавали алмазний порошок зернистістю 800/630 мкм з відносною концентрацією 100 % (що відповідає 4,4 каратів на 1 см<sup>3</sup>) і перемішували у спиртовому середовищі без використання розмельних куль. Спикання цих зразків проводили в графітових формах вакуумним гарячим пресуванням за такими самими технологічними режимами, як і розглянуті вище зразки на основі твердих сплавів. На рис. 4 приведено СЕМ-зображення такої ділянки (а) і карти розподілу WC (б), Co (в) по тій же ділянці зразка КАМ, одержаного на основі суміші 1. Структура цього зразка є гетерофазною, складається з крупних зерен алмаза у вигляді темної фази і більш дрібніших фаз WC та Co (сірі фази). На контакті алмаз–матриця спостерігали зазори і несучільності, а на міжфазних границях – відколи і пори (див. рис. 4, а). Водночас, як і в зразку КАМ, одержаного на основі суміші 6, в твердосплавній матриці відбулося здрібнення зерен (рис. 5, а). Утворення такої структури пов'язано з впливом добавки CrB<sub>2</sub>. Приведені зображення наочно ілюструють ефект зменшення розміру зерен у зразку із вмістом CrB<sub>2</sub> 4 % (рис. 5, а) порівняно із вихідним зразком (див. рис. 4, а).

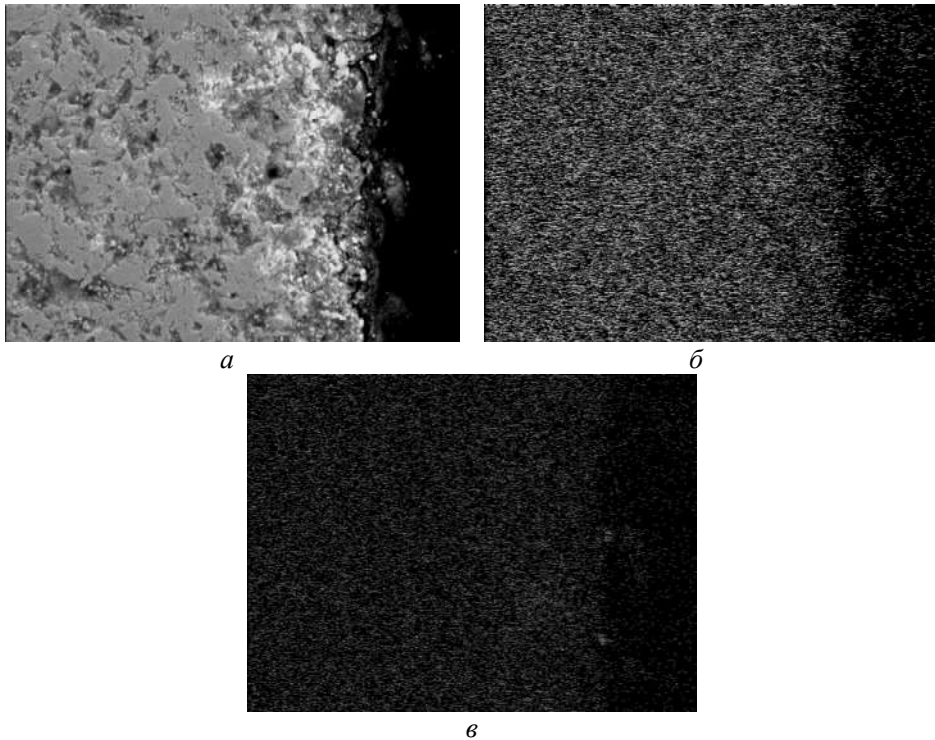


Рис. 4. Характерне СЕМ-зображення ділянки поверхні КАМ зразка 1 (а) і карти розподілу WC (б) та Co (в) по тій же ділянці поверхні.

Водночас присутність CrB<sub>2</sub> у складі вихідної шихти перешкоджає процесам освальдівського дозрівання (поглинання малих зерен великими) і виступає в якості інгібітора росту, забезпечуючи зменшення зерна карбіду вольфраму в разі його вмісту 4 %, що також приводить до збільшення міжфазних поверхонь розділу у композиті. За аналогією зі співвідношенням Холла–Петча [53], у такому випадку твердість і зносостійкість композита повин-

на збільшуватись. Важливим є також і те, що контакт алмаз–матриця щільний, що сприяє міцному зчепленню алмазних зерен з матрицею композита. На рис. 5, б–г чітко видно однорідний розподіл елементів, який пов'язаний з присутністю зерен  $\text{CrB}_2$  в складі композита. Диборид хрому рівномірно розподілений в матриці композита (див. рис. 5, з).

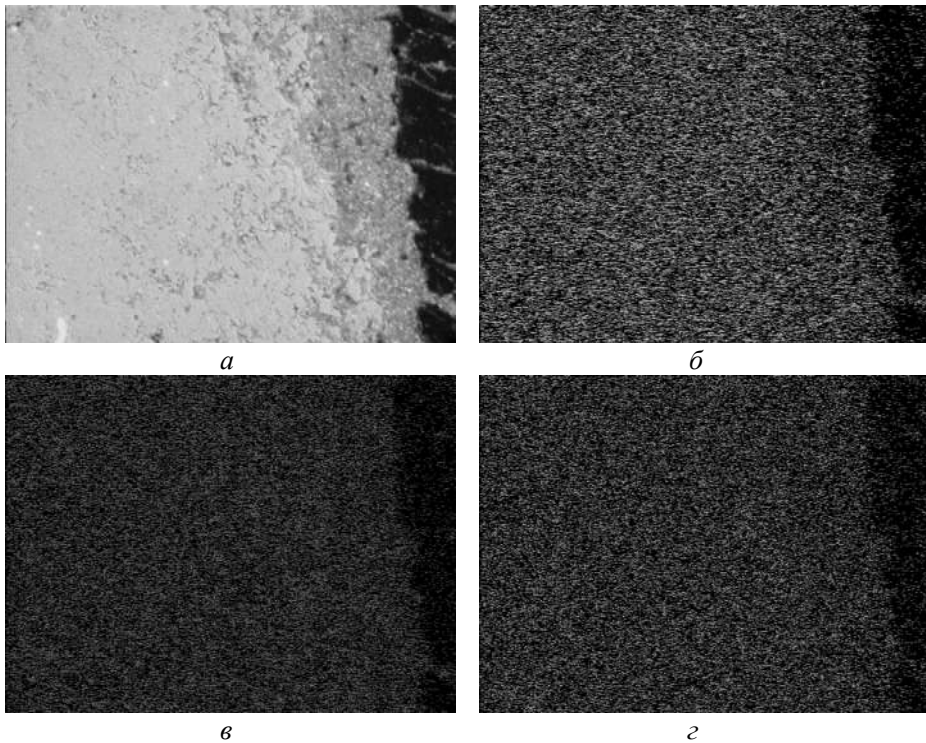


Рис. 5. Характерне СЕМ-зображення ділянки поверхні КАМ зразка б (а) і карти розподілу WC (б), Co (г) і Cr (з) по тій же ділянці поверхні.

Отже, експериментально підтверджено, що використання мікропорошку дибориду хрому за концентрації  $\sim 4\%$  в складі композита WC–6Co і застосування методу вакуумного гарячого пресування перспективно для виробництва КАМ з підвищеними механічними характеристиками і високоефективних бурових інструментів на їх основі.

## ВИСНОВКИ

Виконані дослідження показали вплив добавки дибориду хрому різної концентрації на структуру і фізико-механічні (нанотвердість  $H$ , модуль пружності  $E$ , стійкість пружній деформації  $H/E$  і опір пластичній деформації  $H^3/E^2$ ) властивості зразків матеріалу матриць 94WC–6Co композиційних алмазовмісних матеріалів, сформованих методом холодного пресування з подальшим вакуумним гарячим пресуванням, причому ці залежності можуть мати протилежні тенденції. Характер і ефективність цього впливу залежить від концентрації  $\text{CrB}_2$ :

Додавання мікропорошку  $\text{CrB}_2$  до складу композита дозволяє сформувати більш дрібнозернисту структуру, параметрами якої можна цілеспрямовано керувати, змінюючи її концентрацію. Водночас композити, що містять у

складі добавки  $\text{CrB}_2$ , характеризуються більш рівномірним розподілом фаз та більшою розчинністю компонентів і відсутністю пор на міжфазних границях.

Криві навантаження  $P-h$  показали, що композити системи  $\text{WC-Co-CrB}_2$  здатні зберігати свою цілісність порівняно з композитами  $\text{WC-Co}$ . Незначне відхилення кривих навантаження від лінійності зумовлено поширенням тріщин на деяких ділянках матриці.

Введення добавки  $\text{CrB}_2$  (в інтервалі від 0 до 10 %) до складу композита  $94\text{WC-6Co}$  спричиняє зменшення твердості  $H$  з 34,2 до 28,4 ГПа і модуля пружності  $E$  з 800,4 до 510,2 ГПа, але забезпечує більш значне збільшення стійкості матеріалу пружній деформації чи (або) індексу пластичності  $H/E$  з 0,043 до 0,056 і опору матеріалу пластичній деформації  $H^3/E^2$  з 0,062 до 0,088 МПа.

Отже, введення  $\text{CrB}_2$  до складу композита  $\text{WC-6Co}$  може бути використано для розробки композиційних алмазовмісних матеріалів з підвищеними стійкістю пружній деформації і опором пластичній деформації, що є важливим для ефективного буріння нафтових і газових свердловин в міцних і абразивних гірських породах.

### ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана при підтримці Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № AP08857201).

### КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що у них немає конфлікту інтересів.

B. T. Ratov<sup>1</sup>, V. A. Mechnik<sup>2</sup>, M. O. Bondarenko<sup>2</sup>,  
V. M. Kolodnitskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Physico-mechanical properties of  $\text{WC-Co-CrB}_2$ -matrices

of composite diamond-containing materials sintered by vacuum

hot pressing for drilling tools

*The dependences of physical and mechanical properties (hardness  $H$ , elastic modulus  $E$ , resistance to elastic deformation  $N/E$  and resistance to plastic deformation  $H^3/E^2$ ) of samples of matrices from hard alloy  $94\text{WC-6Co}$  with different (from 0 to 10 % wt) the content of chromium diboride composite diamond-containing materials formed by cold pressing followed by vacuum hot pressing, during their nanoindentation. It is shown that the addition of  $\text{CrB}_2$  micropowder to the composition of  $94\text{WC-6Co}$  composite allows to form a finer-grained structure, the parameters of which can be purposefully controlled by changing its concentration. The composites containing  $\text{CrB}_2$  additive are characterized by a more uniform phase distribution and greater solubility of the components and the absence of pores at the interfacial boundaries. It was found that the load curves  $P-h$  for composites of the  $\text{WC-Co-CrB}_2$  system are able to preserve their integrity in comparison with  $\text{WC-Co}$  composites. It was found that the introduction of the additive  $\text{CrB}_2$  (in the range from 0 to 10%) in the composition of the composite  $94\text{WC-6Co}$  causes a decrease in the hardness  $H$  from 34.2 to 28.4 GPa and the elastic modulus  $E$  from 800.4 to 510.2 GPa, but provides a more significant increase in the resistance to elastic deformation  $N/E$  from 0.043 to 0.056 and the resistance to plastic deformation  $H^3/E^2$  from 0.062 to 0.088 MPa. The development of composite diamond-containing materials based on the matrix of hard alloy  $\text{WC-Co-CrB}_2$  with increased parameters  $H/E$  and  $H^3/E^2$  is important for optimizing the design of drilling tools, increasing its reliability and wear resistance.*

**Keywords:** composite, tungsten carbide, cobalt, chromium diboride, composition, concentration, vacuum hot pressing, structure, properties.

1. Belnap D., Griffo A. Homogeneous and structured PCD/WC–Co materials for drilling. *Diam. Relat. Mater.* 2004. Vol. 13, no. 10. P. 1914–1922.
2. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proc.* 2012, no. 3. P. 6–12.
3. 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, nos. 1–3. P. 39–44.
4. Carol D.F. Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. Vol. 17, nos. 1–3. P. 123–132.
5. 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.
6. 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.
7. Lin C.G., Kny E., Yuan G.S., Djuricic B. Microstructure and properties of ultrafine WC–0.6VC–10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 383, nos. 1–2. P. 98–102.
8. 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.
9. Sivaprahasam D., Chandrasekar S.B., Sundaresan R. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by sparkplasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 2. P. 144–152.
10. Kim H.C., Shon I.J., Jeong I.K., Ko I.Y., Yoon J.K., Doh J.M. Rapid sintering of ultra fine WC and WC–Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties. *Metal Mater. Int.* 2007. Vol. 13, no. 1. P. 39–45.
11. Dubensky E.M., Nilsson R.T. Dense fine grained monotungsten carbide transition metal cemented carbide body and preparation thereof. US patent 5773735. 1996.
12. Michalski A., Siemiaszko D. Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 2. P. 153–158.
13. Konstany J. Powder Metallurgy Diamond Tools. Amsterdam: Elsevier, 2005. 152 p.
14. Конструкционные материалы: Справочник / Под ред. Б. Н. Арзамасова. Москва: Машиностроение, 1990. 688 с.
15. 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.
16. Seal M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *Phys. Stat. Sol.* 1963. Vol. 3, no. 4. P. 658–664.
17. 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. *Sverkhverd. Mater.* 2004. Vol. 26, no. 6. P. 3–15.
18. Lisovsky A.F., Bondarenko N.A., Davidenko S.A. Structure and properties of the diamond–WC–6Co composite doped by 1.5 wt % of CrSi<sub>2</sub>. *J. Superhard Mater.* 2016. Vol. 38, no. 3. P. 382–392.
19. 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 | Qazma aletlerinin al-mazehtivallı materialları üçün WC–Co–VN berk xeliteli matrisinin mikrostrukturu. *SOCAR Proc.* 2020. no. 3. P. 21–30.
20. Christensen M., Wahnstrom G., Lay S. Morphology of WC grains in WC–Co alloys: Theoretical determination of grain shape. *J. Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 1515–1521.
21. Lihui Z., Kun L., Zhilin L. Study on the hardening and toughening mechanisms of WC–Co cemented carbides with plate-like WC grains. *Rare Met. Mater. Eng.* 2011. Vol. 40. P. 443–446.
22. 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. P. 2277–2290.
23. Tarrado J.M., Roa J.J., Valle V., Marshall M.J., Lanes L. Fracture and fatigue behavior of WC–Co and WC–CoNi cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49, no. 3. P. 184–191.

24. 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.
25. Bondarenko N.A., Zhukovskiy A.N., Mechnik V.A. Analysis of the basic theories of sintering of materials. 1. Sintering under isothermal and nonisothermal conditions (a review). *Sverkhtverd. Mater.* 2006. Vol. 28, no. 6. P. 3–17.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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 Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 2. P. 146–153.
31. 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 Iznos.* 2002. Vol. 23, no. 4. P. 393–396.
32. Aleksandrov V.A., Akekseenko N.A., and 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.
33. Aleksandrov V.A., Zhukovskiy A.N., Mechnik V.A., Temperature field and wear of inhomogeneous diamond wheel at convective heat exchange. *Trenie Iznos.* 1994. Vol. 15, no. 1. P. 27–35.
34. Aleksandrov V.A., Zhukovskij A.N., and Mechnik V.A., Temperature field and wear of heterogeneous diamond wheel under conditions of convectional heat transfer. Part 2. *Trenie Iznos.* 1994. Vol. 15, no. 2. P. 196–201.
35. Aleksandrov V.A., Mechnik V.A. Effect of heat conduction of diamonds and heat-exchange coefficient on contact temperature and wear of cutting disks. *Trenie Iznos.* 1993. Vol. 14, no. 6. P. 1115–1117.
36. 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. *Sverkhtverd. Mater.* 2004. Vol. 26, no. 2. P. 66–73.
37. 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. *Sverkhtverd. Mater.* 2005. Vol. 27, no. 1. P. 67–77.
38. Hodge A.M., Wang Y.M., Barbee T.W. Large-scale production of nano-twinned, ultrafine-grained copper. *Mater. Sci. Eng.: A.* 2006. Vol. 429, nos. 1–2. P. 272–276.
39. Sveshnikov I.A., Kolodnitskiy V.N. Optimization of the hard alloy cutter arrangement in the drilling bit body. *Sverkhtverd. Mater.* 2006. Vol. 28, no. 4. P. 70–75.
40. Arenas F., Arenas I.B., Ochoa J., S. 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, nos. 1–3. P. 91–97.
41. 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.
42. 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.
43. Курлов А.С., Ремпель А.А., Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Твердые сплавы WC–6 мас.% Co и WC–10 мас.% Co на основе нанокристаллических порошков. *Доклады Академии наук.* 2011. Т. 439, № 2. С. 215–220.
44. 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.
45. Гордеев Ю. И., Абкарян А. К., Зеер Г. М. Конструирование и использование твердо-сплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами. *Перспективные материалы*. 2012. № 5. С. 76–88.
  46. Novikov N.V., Bondarenko N.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-CrB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>). *Fizicheskaya Mezomekhanika*. 2005. Vol. 8, no. 2. P. 99–106.
  47. 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 Metall. Met. Ceram.* 2020. Vol. 58, nos. 11–12. P. 679–691.
  48. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kolodnitskiy V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Storchak M., Dub S.N., Kuzin N.O. Physico-mechanical and tribological properties of Fe-Cu-Ni-Sn and Fe-Cu-Ni-Sn-VN nanocomposites obtained by powder metallurgy methods. *Tribol. Ind.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 188–198.
  49. 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. *Mater. Charact.* 2018. Vol. 146. P. 209–216.
  50. Ratov B.T., Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Strelchuk V.V., Prikhna T.A., Kolodnitskiy 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 CrB<sub>2</sub> concentrations, sintered by vacuum hot pressing, for drill bits. *J. Superhard. Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5. P. 344–354.
  51. 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.
  52. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7, no. 6. P. 1564–1583.
  53. Bl'anda, M.; Duszová, A.; Csanádi, T.; Hvizdoš, P.; Lofaj, F.; Dusza, J. Indentation fatigue of WC grains in WC-Co composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. P. 3407–3412.
  54. Bl'anda M., Duszová A., Csanádi T., Hvizdoš P., Lofaj F., Dusza J. Indentation hardness and fatigue of the constituents of WC-Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49. P. 178–183.
  55. Csanádi T., Bl'anda M., Duszová A., Hvizdoš P., Dusza J. Nanoindentation and AFM studies on tungsten carbide crystals in WC-Co hardmetal. *Key Eng. Mater.* 2014. Vol. 606. P. 107–110.
  56. Duszová A., Halgaš R., Bl'anda M., Hvizdoš P., Lofaj F., Dusza J. Morgiel J. Nanoindentation of WC-Co hardmetals. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. P. 2227–2232.
  57. Duszová A., Halgaš R., Priputen P., Bl'anda M., Hvizdoš P., Lofaj F., Dusza J. Nanohardness of individual phases in WC-Co cemented carbides. *Key Eng. Mater.* 2014. Vol. 586. P. 23–26.

Надійшла до редакції 17.06.21

Після доопрацювання 24.01.22

Прийнята до опублікування 28.01.22