

**Б. Т. Ратов¹, В. А. Мечник^{2, *}, М. О. Бондаренко²,
В. М. Колодницький^{2, **}, Е. С. Геворкян^{3, 4},
В. П. Нерубацький⁴, А. Г. Гусманова⁵, Б. В. Федоров¹,
Н. А. Калдибаєв⁶, М. Т. Аршидинова⁵, В. Г. Кулич²**

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

³Kazimierz Pulaski University of Technology and Humanities
in Radom, Radom, Poland

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

⁵Каспійський університет технології та інжинірингу
ім. Ш. Єсенова, м. Актау, Казахстан

⁶Ошський технологічний університет ім. М. Адишева,
м. Ош, Киргизстан

*vlad.mechnik2019@gmail.com

**vasylkolod56@gmail.com

Особливості структури поверхні руйнування композита $C_{алмаз}-(WC-Co)-ZrO_2$ в результаті дії ударного навантаження

Вивчено ефект впливу добавки мікропорошку ZrO_2 (в інтервалі від 0 до 10 %) на структурні зміни твердосплавної матриці в області руйнування в результаті дії ударного навантаження зразка композиційного алмазовмісного матеріалу (КАМ) $25C_{алмаз}-70,5WC-4,5Co$ (% за масою), сформованого методом іскрового плазмового спікання в діапазоні зміни температури від 20 до 1350 °С за тиску 30 МПа протягом 3 хв. Встановлено, що в зразку КАМ без добавки ZrO_2 структура твердосплавної матриці має вигляд, характерний для крихкого руйнування, про що свідчить гладкий рельєф поверхні руйнування. У цьому випадку руйнування зразка КАМ відбувається через сколювання компонентів твердосплавної матриці, що призводить до зниження його зносостійкості. Введення добавки ZrO_2 у кількості 4 % до складу КАМ викликає зміну структури поверхні руйнування. На поверхні руйнування твердосплавної матриці зразка КАМ утворюються нанопори структурного розміру ~ 100–500 нм внаслідок в'язкого (ямкового) руйнування. Водночас крім утворення ямок на поверхні руйнування твердосплавної матриці відбувається формування сильно розвиненого рельєфу на поверхні алмазного зерна, що є свідченням поліпшення алмазоутримання та підвищення зносостійкості композита. За подальшого збільшення до 10 % добавки ZrO_2 у складі КАМ на поверхнях руйнування твердосплавної матриці і алмазного зерна утворюється більш виражений мікрорельєф з наявністю глибоких ямок і мікротріщин. Запропоновано як оцінку характеристик міцності алмазоутримання використовувати вид рельєфу поверхні руйнування спечених зразків КАМ під час ударного руйнування за кімнатної температури.

© Б. Т. РАТОВ, В. А. МЕЧНИК, М. О. БОНДАРЕНКО, В. М. КОЛОДНИЦЬКИЙ, Е. С. ГЕВОРКЯН, В. П. НЕРУБАЦЬКИЙ,
А. Г. ГУСМАНОВА, Б. В. ФЕДОРОВ, Н. А. КАЛДИБАЄВ, М. Т. АРШИДИНОВА, В. Г. КУЛИЧ, 2023

Ключові слова: алмазоутримання, композит, склад, карбід вольфраму, кобальт, діоксид цирконію, структура, іскрове плазмове спікання.

ВСТУП

Як породоруйнівні вставки для бурових інструментів широко використовують композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на основі твердосплавних матриць WC–Co [1–3]. Вони складаються з алмазних зерен і фаз карбіду вольфраму (WC) і кобальту (Co), або сплавів на їхній основі та фази, що зміцнює, у вигляді боридів, нітридів, карбідів [4] і т.п. Спечені КАМ мають властивості, істотно відмінні від властивостей кожного окремо взятого компонента, що входить до їхнього складу і водночас частково мають властивості металу (наприклад, пластичність) і кераміки (наприклад, високі твердість, пружність і термостійкість). Багато КАМ демонструють такі фізико-механічні та експлуатаційні характеристики, які недосяжні в традиційних матеріалах, навіть з використанням сучасних зміцнюючих технологій [5–8]. Стримуючими факторами цих КАМ є низькі пластичність і тріщиностійкість, а також недостатні міцність і зносостійкість у процесі буріння твердих і міцних гірських порід [9, 10], що істотно знижує експлуатаційні (механічну швидкість буріння та прохідку) характеристики інструментів, виготовлених на їхній основі [11–14]. Ці властивості залежать від фазового складу, мікроструктури та морфології, які так само залежать від властивостей їхніх складових, способів і технологічних режимів спікання [15–18]. У процесі буріння міцних гірських порід такі КАМ внаслідок дії значних контактних температур [19] піддаються абразивному та втомному зношуванню, внаслідок чого на робочій поверхні КАМ протікають складні фізико-хімічні процеси [20, 21]. Ці процеси можуть призвести до незворотних змін у мікроструктурі твердосплавної матриці [22, 23], різкого зменшення її твердості та модуля пружності [9] і, як наслідок, до інтенсивного зношування КАМ. Підвищення механічних і експлуатаційних властивостей даних КАМ є важливим завданням, оскільки це значно розширює область їхнього застосування.

Модифікування мікроструктури композиційних матеріалів, у тому числі і КАМ, що розглядаються, можна здійснювати різними способами [24]. Поширений варіант – введення до їхнього складу тугоплавких сполук перехідних металів, переважно боридів, карбідів, оксидів, нітридів, силіцидів. Так, в [25] повідомляється, що завдяки додаванню мікропорошку CrB_2 в кількості 2 %¹ до складу КАМ на основі матриці 94WC–6Co, сформованого гарячим пресуванням, досягнуто підвищення твердості та зменшення коефіцієнта тертя та швидкості зносу. У [26] з'ясовано, що механізм поліпшення механічних та експлуатаційних характеристик в КАМ на основі матриці 94WC–6Co з добавкою CrB_2 порівняно з КАМ без такої добавки, сформованих гарячим пресуванням, полягає у запобіганні виділенню вуглецю та подрібненню карбідного зерна. Встановлено, що додавання ультрадрібного порошку WC до композита WC–10Co позитивно впливає на його твердість, в'язкість руйнування та зносостійкість [27]. У [28] показано, що збільшення вмісту Cr_3C_2 і VC у складі композита WC–6Co привело до зменшення зерна з одночасним підвищенням його твердості. Розмір структурних складових твердосплавної матриці (особливо розмір зерна WC) розглянутих КАМ відіграє важливу роль у формуванні їхніх фізико-механічних властивостей. На сьогоднішній день існує безліч доказів того, що великий розмір зерна (> 2 мкм) є причиною спонтанних мікротріщин, поганих механічних властивостей, зокрема низької зносостійкості [29–31]. У зв'язку з цим, ведуться роботи зі зниження розміру зерна в матриці

¹ Тут і далі вміст матеріалів наведено в % (за масою).

композиційних матеріалів до субмікронного або нанометрового рівня [32, 33]. Виявлено, що додавання наноксиду алюмінію (Al_2O_3) у кількості 0,5 % до складу композита WC–8Co, спеченого методом порошкової металургії, забезпечило зменшення зерна WC з одночасним збільшенням його твердості та в'язкості руйнування [34]. Зазначено [34], що оптимізація технологічних режимів спікання матеріалу на основі наноксиду алюмінію дозволяє підвищити його міцність з одночасним зниженням пористості. У [35] показано, що додавання SiC до складу композита на основі мікропорошку Al_2O_3 підвищує його зносостійкість. У [36] вдалося досягти підвищення меж міцності під час стискання і згинання та зносостійкості зразка КАМ за рахунок введення до його складу добавки мікропорошку нітриду ванадію (VN) у кількості 2 %. У [37] виконано докладне вивчення впливу добавки VN (в інтервалі від 0 до 10 %) на структуру і фізико-механічні властивості КАМ на основі металевої матриці. Встановлено оптимальну (4 %) концентрацію VN у складі композита, за якої відбувається покращення фізико-механічних властивостей. У [38, 39] показано, що значення твердості, в'язкості руйнування та міцності наноструктурних композитів WC–Co значно перевищують аналогічні показники мікроструктурних композитів. Такі підходи забезпечують значний приріст властивостей міцності. Однак методи формування з використанням нанопорошків неминуче ведуть до збільшення вартості композитів.

Важливою проблемою в процесі створення КАМ, що розглядали, є забезпечення міцного зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею. Їхнє широке застосування стримується крихкістю дисперсно-зміцненої твердосплавної матриці в процесі буріння міцних гірських порід. Слід зазначити, що під час спікання даних КАМ відбувається графітизація алмазів [40, 41] з подальшим виділенням вуглецю у вигляді графітових включень, що призводить до передчасного випадання з матриці алмазних зерен у процесі буріння і, як наслідок, зносу КАМ [25, 26]. Для створення якісних КАМ необхідно підвищити здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна та підвищити її пластичність, а також обмежити тривалість спікання.

Створення композиційних матеріалів системи $S_{алмаз}-(WC-Co)$ спочатку пов'язували з методами гарячого пресування [42], гарячого ізостатичного пресування [43], спікання високочастотним індукційним нагріванням [44] та ін. Сучасні технології розробки КАМ аналізованої системи в основному застосовують іскрове плазмове спікання (ІПС). Метод ІПС дозволяє отримувати композити з щільністю, близькою до теоретичного значення, з розміром зерен, близьким до розміру зерен вихідного порошку [45, 46]. Сутність методу ІПС полягає у високошвидкісному нагріванні суміші порошків у графітовій прес-формі за рахунок пропускання мілісекундних імпульсів струму великої потужності. Спікання відбувається у вакуумі або інертному середовищі в умовах застосування одновісного тиску. Високі швидкості нагріву (до $500\text{ }^\circ\text{C/хв}$) дозволяють значно обмежувати швидкість зростання зерен, а можливість у процесі ІПС змінювати технологічні режими спікання (температуру і час, тиск, швидкість нагрівання та охолодження) – ефективно управляти параметрами мікроструктури композитів. У процесі іскрового плазмового спікання можна отримати наноструктурні композити, але необхідно утримувати відповідні режими спікання [47]. Зокрема, на різних стадіях ущільнення нанопорошків Al_2O_3-WC , застосовують різні тиск і швидкість нагрівання, що дозволяє отримати високу твердість даних нанокompозитів за температур нижче $1600\text{ }^\circ\text{C}$ [47]. Обмежуючим фактором застосування таких матеріалів, як матриця композиційних алмазовмісних матеріалів, є їхня крихкість.

У дослідженнях, виконаних дотепер на об'ємних композитах $C_{\text{алмаз}}-(WC-Co)-ZrO_2$ [48, 49], що мають досить високі механічні (твердість, модуль пружності, оціночні параметри для визначення опору матеріалу пружній та пластичній деформаціям, межі міцності під стиску і згинання) властивості та експлуатаційні (алмазоутримання, зносостійкість) характеристики, показано результативність використання іскрового плазмового спікання. Однак поведінку КАМ у динамічному діапазоні недостатньо досліджено. Для створення даних КАМ з високим алмазоутриманням необхідно враховувати вплив добавки діоксиду цирконію (ZrO_2) на утворення мікро- і нанопор та мікротріщин у твердосплавній матриці в області руйнування (поблизу алмазного зерна) під дією ударного навантаження зразка. Утворення такої нанопористості та мікротріщин у зазначених вище дослідженнях не проводили. На даний момент у вітчизняній і зарубіжній літературі вважають досить актуальними питання, пов'язані з внеском дефектів, що формуються, як під час розробки КАМ з новими корисними властивостями, так і в разі наступних випробовувань під дією ударного навантаження.

У зв'язку з вищевикладеним, метою даної роботи було дослідження методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) впливу добавки мікропорошку ZrO_2 (від 0 до 10 %) на структурні зміни матриці в умовах ударного руйнування зразків композиційних алмазовмісних матеріалів $25C_{\text{алмаз}}-70,5Co$, сформованих методом іскрового плазмового спікання, а також виявлення особливостей формування та зростання нанопор і мікротріщин.

СПІКАННЯ ЗРАЗКІВ КАМ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки твердосплавних матриць формували із сумішей, що містять порошки WC , Co і ZrO_2 , а зразки композиційних алмазовмісних матеріалів – із сумішей порошків для зразків твердосплавних матриць з додаванням алмазного порошку. Для приготування сумішей з метою формування методом ППС зразків твердосплавних матриць і КАМ діаметром 10 мм і товщиною 5 мм використовували порошки алмазу (CVD-алмази, De Beers, South Africa) зернистістю 500/400 (середній розмір зерна – ~ 450 мкм), карбіду вольфраму марки DWC (Росія) із середнім розміром частинок порошку 2,0–8,0 мкм, кобальту марки $PK-1y$ (ГОСТ 9721–79) із середнім розміром частинок порошку 2,0–3,0 мкм і діоксиду цирконію частково стабілізованого 3 % Y_2O_3 (“NANOЕ, Франція”). Зерна ZrO_2 мали розкид за розмірами від 50 нм до 1 мкм. Склади вихідних сумішей для спікання зразків твердосплавних матриць (зразки 1–3) і КАМ (зразки 4–6) наведено в табл. 1. Порошкові суміші з рівномірно змішаними компонентами для спікання зразків 1–3 готували наступним способом. Для зразка 1 без добавки ZrO_2 порошки Co і WC в необхідній кількості змішували в спиртовому середовищі. Порошкові суміші для зразків 2 та 3 з добавками порошку ZrO_2 готували іншим способом.

Таблиця 1. Склад вихідних сумішей для спікання зразків, %

Зразок	$C_{\text{алмаз}}$	WC	Co	ZrO_2
1	–	94	6	–
2	–	90,24	5,76	4,0
3	–	88,36	5,64	6,0
4	25	70,5	4,5	–
5	25	66,74	4,26	4,0
6	25	61,1	3,9	10,0

Спочатку порошки ZrO_2 і Co в потрібній кількості (див. табл. 1) змішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. До отриманих сумішей додавали в потрібній кількості порошок WC і перемішували в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів.

Алмазовмісні суміші для спікання зразків КАМ 4–6 з різним вмістом ZrO_2 готували наступним чином. Алмазовмісна суміш для зразка КАМ 4 без добавки ZrO_2 була приготована додаванням до порошкової суміші для вихідного зразка тврдосплавної матриці (зразок 1, див. табл. 1) попередньо змоченого алмазного порошку з подальшим перемішуванням в спиртовому середовищі до рівномірного розподілу компонентів. Алмазовмісні суміші для зразків 5 і 6, що містять 4 і 10 % ZrO_2 відповідно, приготували на основі сумішей для зразків тврдосплавних матриць 2 і 3 (див. табл. 1) аналогічно суміші для зразка КАМ 4. Спікання досліджуваних зразків здійснювали в графітових прес-формах методом ПС в інтервалі температури 20–1350 °С за тиску 30 МПа протягом 3 хв. Електричний струм становив 5000 А, напруга – 5 В, швидкість нагрівання – 500 град/хв. Спікання здійснювали у вакуумі (6 Па). Температуру вимірювали за допомогою пірометра CHINOIR-АН2, сфокусованого на поверхні графітової прес-форми. Робочі поверхні прес-форми змащували нітридом бору для запобігання взаємодії між матеріалом, що пресували, і графітом. Цей метод використовували в [50, 51] під час спікання й інших композиційних матеріалів.

Після спікання заготовки зразків шліфували для отримання циліндрів діаметром 9,62 мм та товщиною 4,84 мм. Перед проведенням мікроструктурних досліджень поверхню спечених зразків відполірували алмазною пастою з частинками розміром 1 мкм і колоїдним розчином з частинками оксиду кремнію розміром 0,04 мкм до отримання дзеркальної поверхні.

Морфологію, мікроструктуру та елементний склад зразків досліджували методами СЕМ за допомогою електронного мікроскопа TESCAN Mira 3 LMU з просторовою роздільною здатністю 1 нм, обладнаним енергодисперсійним мікроналізатором OXFORD X-MAX 80 мм². Похибки визначення для важких елементів становили ~ 0,01 %, а легких – ~ 0,1 %. У режимі аналізу поверхні зразків прискорювальна напруга становила 30 кВ ($\lambda_{Cu} = 0,1542$ нм).

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Вивчення морфології вихідних порошоків, приготовлених сумішей та еволюцію структури спечених зразків було виконано авторами раніше [48, 49]. Детально розглянемо експериментальні дані щодо дослідження структурної зміни матриці на межі розділу алмаз–матриця композиційних матеріалів $C_{алмаз}-(WC-Co)-ZrO_2$, зруйнованих ударом за кімнатної температури. СЕМ-зображення поверхні руйнування (зламу) в композиційному (у пружно відбитих електронах) і морфологічному (у вторинних електронах) контрасті зразка КАМ 25 $C_{алмаз}$ –70,5 WC –4,5 Co (зразок 4) загальним планом представлено на рис. 1, а, б. Аналіз цього рисунка показує, що на виділеній ділянці поверхні руйнування зразка присутні сліди випадання значної кількості алмазних зерен з тврдосплавної матриці (ямки, які утворилися в наслідок відриву алмазних зерен).

За даними СЕМ, поверхня руйнування зразка КАМ 4 характеризується щільною упаковкою частинок тврдосплавної матриці (світло-сіре зображення) розміром від 3 до 8 мкм і алмазного зерна (темне зображення) (див. рис. 1, в, г). З представлених даних, структура тврдосплавної матриці має вигляд, характерний для крихкого руйнування, про що свідчить гладкий рельєф по-

верхні руйнування. Отримані дані свідчать про недостатнє зчеплення алмазних зерен з твердосплавною матрицею, що може призвести до передчасного випадання алмазних зерен та інтенсивного зношування цього зразка в процесі його роботи.

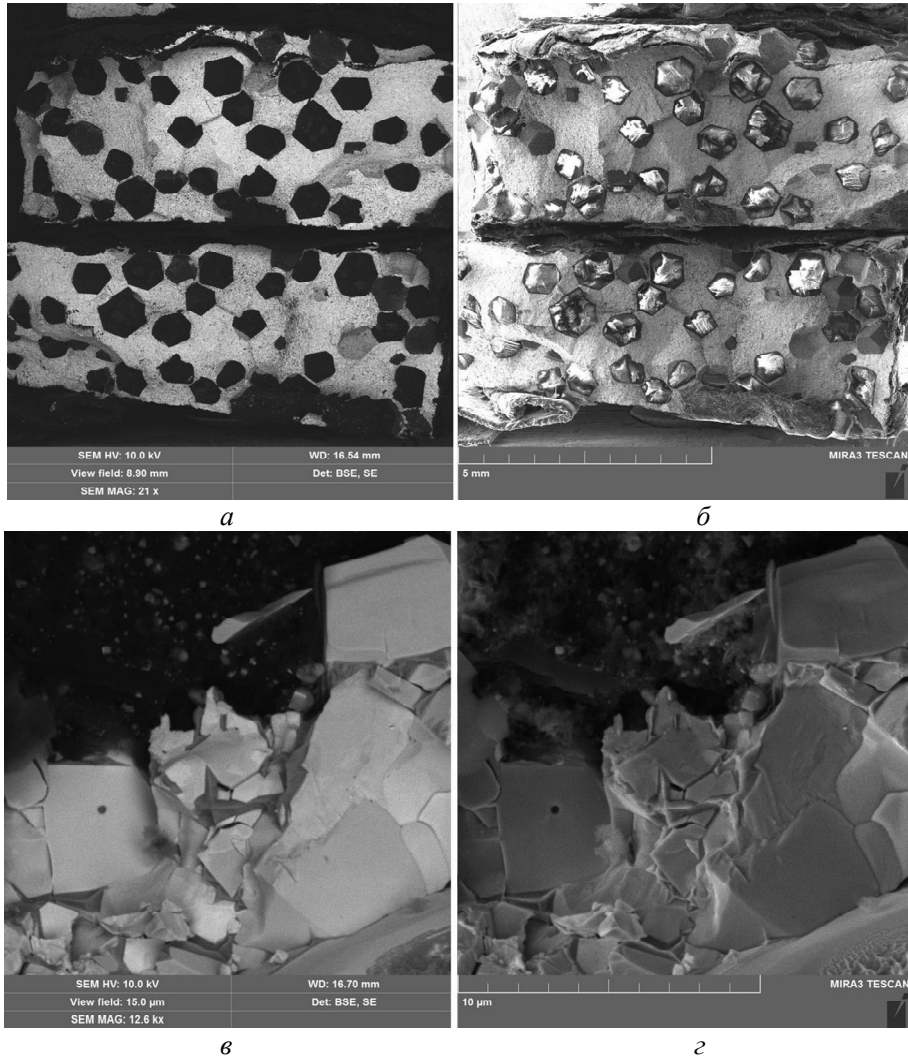
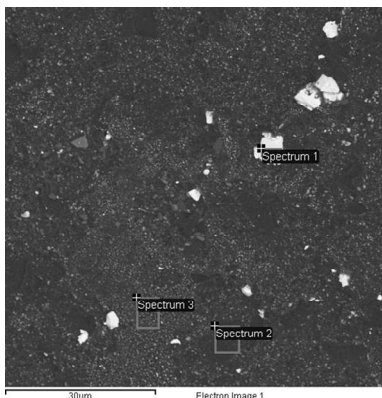


Рис. 1. СЕМ-зображення в композиційному (а, в) і морфологічному (б, г) контрасті мікроструктури спеченого зразка $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ в області руйнування за кімнатної температури.

Для визначення складу фаз, які були утворені на поверхні руйнування під дією ударного навантаження зразка $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ (зразок 4), проведено мікроспектральний аналіз (МКА) (рис 2, а) і енергодисперсійний аналіз (ЕДА) (рис. 2, б). За результатами ЕДА, на поверхні руйнування домінують С, W і Со, а також присутній в невеликій кількості (частки відсотка) О (див. рис. 2, б).

Згідно з даними енергетичних спектрів з поверхні руйнування, елементний склад відповідає С – 96,88 %, що типово для фази С ($C_{\text{алмаз}}$); С – 16,13 %, W – 83,87 %, що характерно для фази WC, а також Со – 6,82 і 2,32 % вказує на присутність фази кобальту.



Спектри	Концентрація елемента, % (за масою)			
	C	O	Co	W
1	16,13	–	–	83,87
2	96,88	–	2,32	0,8
3	89,17	0,35	6,82	3,56

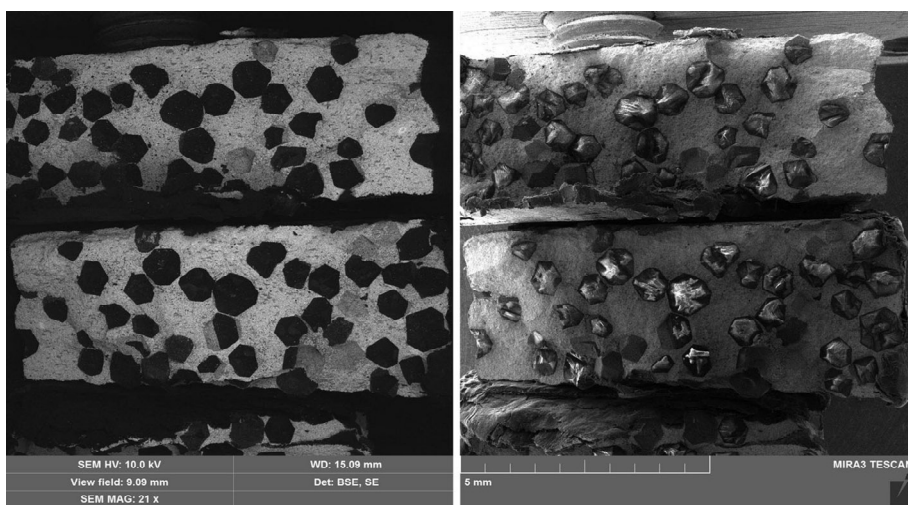
a

б

Рис. 2. Результати СЕМ (*a*) та ЕДА (*б*) зразка $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$.

На поверхні руйнування зразка $25C_{\text{алмаз}}-66,74WC-4,26Co-4ZrO_2$ (КАМ 5) (рис. 3, *a, б*) на відміну від зразка $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ (КАМ 4) (див. рис. 1, *a, б*) спостерігається менша кількість алмазних зерен, що випали з твердосплавної матриці. Це дозволяє припустити, що додавання 4 % ZrO_2 до складу композита $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ забезпечує формування більш міцного зчеплення алмазних зерен з матрицею. За даними СЕМ, поверхня зламу зразка КАМ 5 має щільну упаковку частинок твердосплавної матриці (світло-сіре зображення) розміром від 2 до 7 мкм, дрібнодисперсні частинки (світло-біле зображення) та алмазні зерна (темне зображення) (див. рис. 3, *в, г*).

На рис. 3, *в-е* на зображеннях, отриманих за великого збільшення, на поверхні руйнування зразка КАМ 5 крім крихкого руйнування твердосплавної матриці спостерігали ознаки в'язкого руйнування, про що свідчить наявність великих пор (ямок) з неоднорідним розподілом форми і розміру. Мікрорельєф відколу зерен алмазу в досліджуваних зразках КАМ також відрізняється. У зразку КАМ 4 без добавки ZrO_2 сколювання зазвичай починається від одичного джерела напруги, що знаходиться на межі контакту алмазу з матрицею (див. рис. 1, *в, г*), а в зразку КАМ 5 такі джерела тріщин формуються від



a

б

Рис. 3. СЕМ-зображення в композиційному (*a, в, д*) і морфологічному (*б, г, е*) контрасті мікроструктури області руйнування спеченого зразка $25C_{\text{алмаз}}-66,74WC-4,26Co-4ZrO_2$.

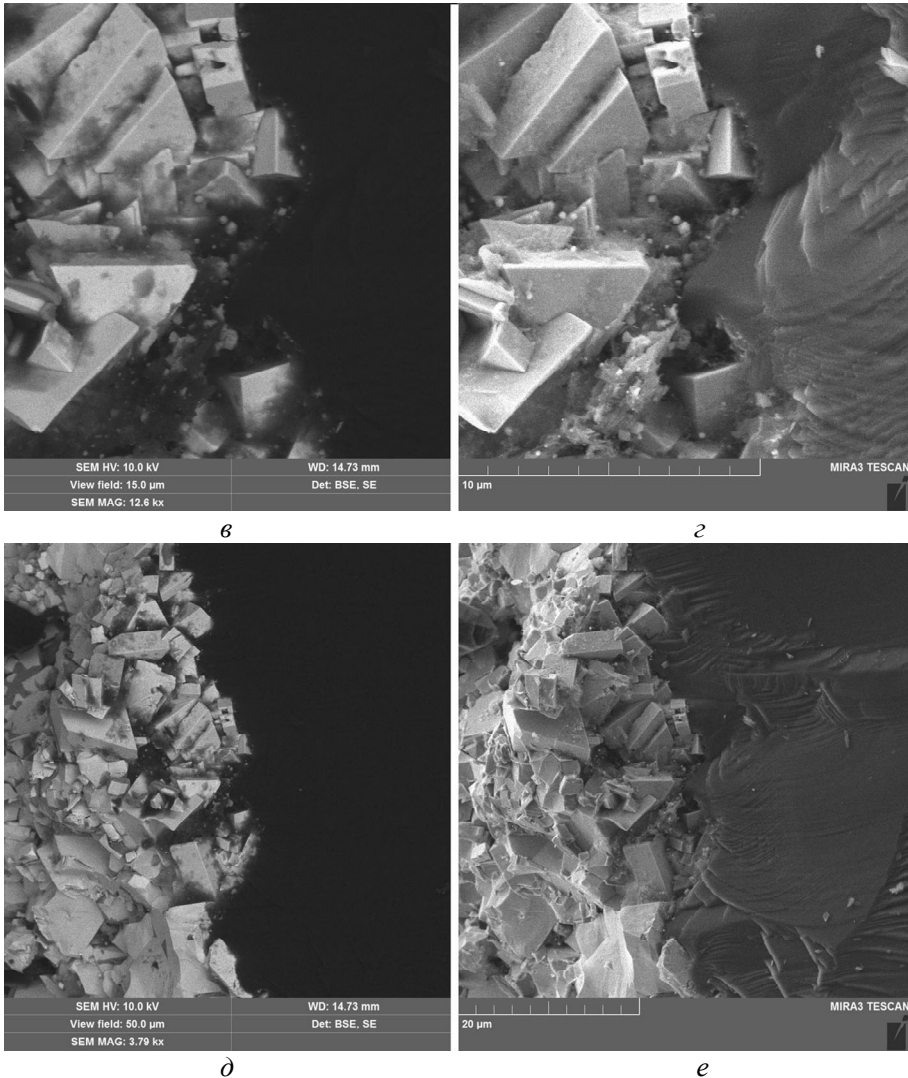
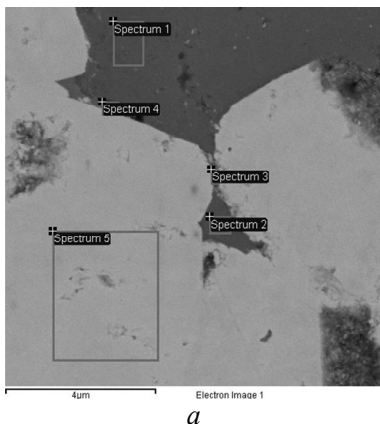


Рис. 3. (Продовження).

перенапруг, що виникають в об'ємі алмазних зерен за рахунок стиснення їх матрицею. Оскільки в останньому випадку на поверхнях руйнування алмазних зерен формується сильно розвинений мікрорельєф із високою щільністю різноспрямованих ступенів відколу, це вказує на множинне розгалуження тріщини (див. рис. 3, *в–е*). Аналізуючи дані, подані на рис. 3, руйнування зразка 5 можна охарактеризувати як крихке і в'язке, оскільки на поверхні руйнування спостерігаються ділянки, зруйновані сколюванням і ділянки з ямковим руйнуванням.

Відповідно проведеному МКА (рис. 4, *а*) і ЕДА (рис. 4, *б*), на поверхні твердосплавної матриці зразка КАМ 5 в спектрі 1 виявлено С, Со і W, а також присутній в кількості до двох одиниць відсотка О і Fe, що обумовлено вихідним складом порошоків, які використовували, в спектрі 2 – С, О і Zr, а в спектрі 3 – С і W, а також присутній в кількості долі відсотка О (див. рис. 4, *а, б*). Відповідно даним енергетичних спектрів з поверхні відколу, зразок, що розглядали, формується з вихідних елементів і утворених нових фаз, склад яких не вдалося визначити.



Спектри	Концентрація елемента, % (за масою)					
	C	O	Fe	Co	Zr	W
1	8,91	1,64	2,01	68,68	–	18,76
2	8,89	23,71	–	–	67,40	–
3	9,74	0,68	–	–	–	89,58

Рис. 4. Результати СЕМ (а) та ЕДА (б) твердосплавної матриці зразка $25C_{\text{алмаз}}-66,74WC-4,26Co-4ZrO_2$.

Поверхню зламу в композиційному (у пружно відбитих електронах) і морфологічному (у вторинних електронах) контрасті зразка $25C_{\text{алмаз}}-61,1WC-3,9Co-10ZrO_2$ (зразок КАМ 6) загальним планом представлено на рис. 5, а, б. Аналіз рисунка показав, що на виділеній ділянці поверхні руйнування зразка відсутні алмазні зерна, що випали з твердосплавної матриці (відсутність ямок, де відірвалися алмазні зерна). Порівняння отриманих даних (див. рис. 5, а, б) з даними, наведеними на рис. 1, а, б і 3, а, б, наочно демонструє, що додавання 10 % ZrO_2 до складу композита $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ дозволяє сформувати найбільш міцне зчеплення алмазних зерен з матрицею. За даними СЕМ, поверхня руйнування зразка КАМ 6 представлена щільною упаковкою частинок твердосплавної матриці (світло-сіре зображення) розміром від 1 до 5 мкм і дрібнодисперсного діапазону (світло-біле зображення) та алмазного зерна (темне зображення) (рис. 5, в, з).

На поверхні руйнування цього композита в твердосплавній матриці (див. рис. 5, в, з) спостерігали наявність великої кількості нанопор розміром $\sim 100-800$ нм. За даними фрактографічного аналізу, структура поверхні руйнування

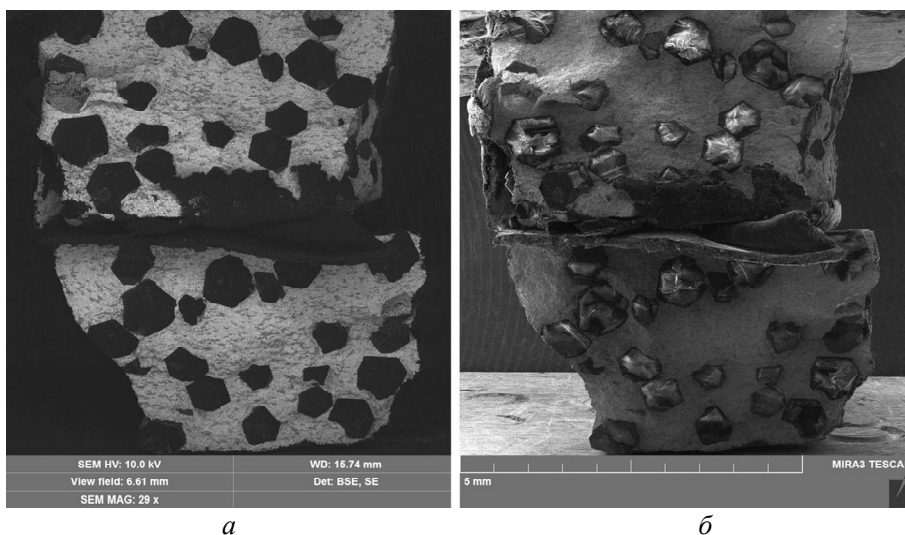


Рис. 5. СЕМ-зображення в композиційному (а, в, д) і морфологічному (б, з, е) контрасті мікроструктури руйнування спеченого зразка $25C_{\text{алмаз}}-61,1WC-3,9Co-10ZrO_2$.

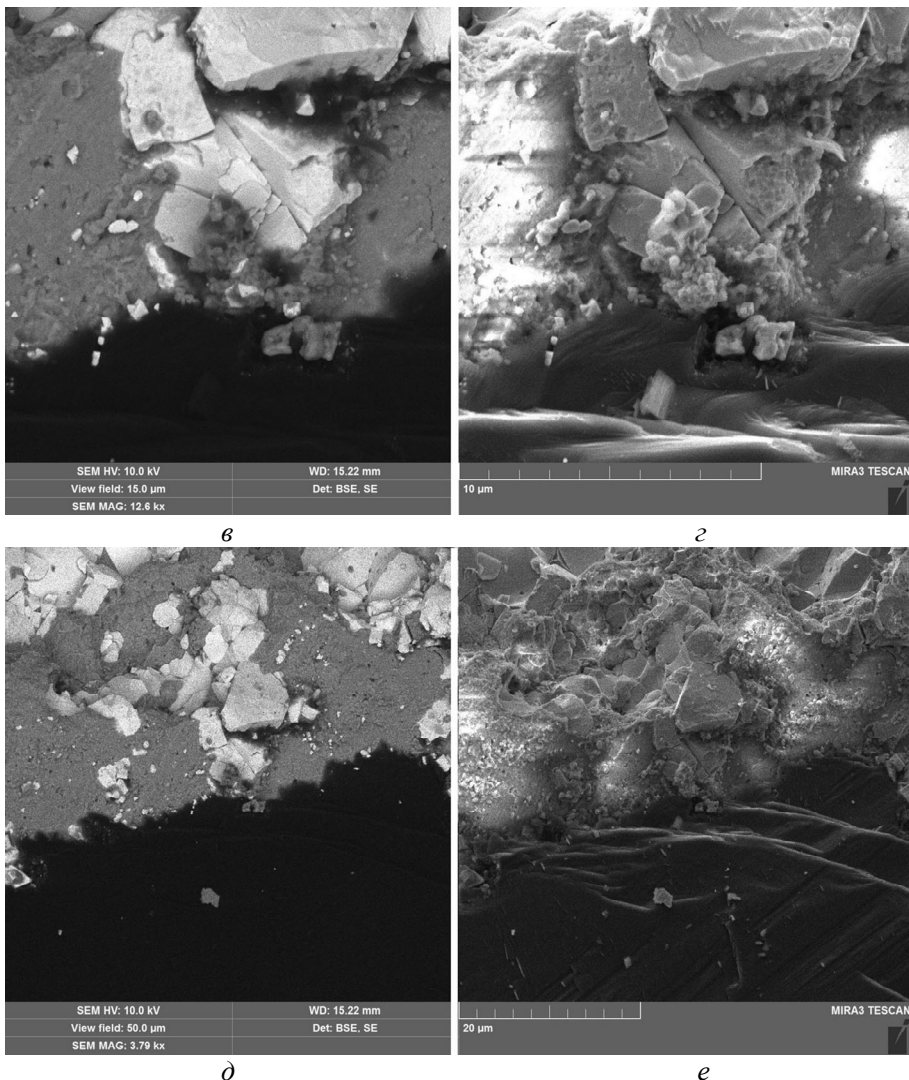
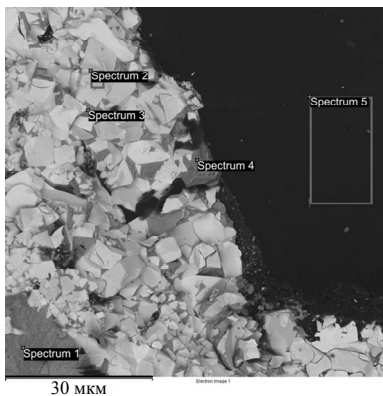


Рис. 5. (Продовження).

(область твёрдосплавной матрицы) композита $25C_{\text{алмаз}}-61,1WC-3,9Co-10ZrO_2$ після руйнування ударом за кімнатної температури має вигляд, характерний як для в'язкого, так і крихкого руйнування (див. рис. 5, в-е), оскільки на поверхні матриці спостерігали ділянки з ямковим руйнуванням і частинки, зруйновані сколюванням. Важливо відзначити, що у разі введенні 10 % ZrO_2 до складу композита $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ спостерігали зменшення розміру зерна в твёрдосплавній матриці в області руйнування з $\sim 3-8$ до $\sim 1-5$ мкм (див. рис. 1, в, г і 5, в, е). Слід також відзначити, що у разі збільшення добавки ZrO_2 у складі композита поверхня відколу алмазного зерна стає більш рельєфною (див. рис. 5, в-е і 3, в-е). Наведені результати дозволяють припустити, що у зразку КАМ 6 порівняно зі зразками 4 і 5 сформовано міцніше зчеплення алмазних зерен з твёрдосплавною матрицею з одночасним підвищенням зносостійкості.

На рис. 6, а представлено типові електронно-мікроскопічні зображення зразка $25C_{\text{алмаз}}-61,1WC-3,9Co-10ZrO_2$ у композиційному контрасті з ділянками проведення мікроаналізу, результати якого наведено на рис. 6, б.



a

Спектри	Концентрація елемента, % (за масою)					
	C	O	Fe	Co	Zr	W
1	57,11	25,57	1,34	–	15,98	–
2	88,17	4,15	–	–	–	7,68
3	41,89	1,96	1,45	51,93	0,10	2,66
4	57,16	2,49	1,13	37,47	0,35	1,39
5	99,77	0,23	–	–	–	–

б

Рис. 6. Результати СЕМ (*a*) та ЕДА (*б*) твердосплавної матриці зразка $25C_{\text{алмаз}}-61,1WC-3,9Co-10ZrO_2$.

За результатами ЕДА на поверхні твердосплавної матриці зразка КАМ 6 у спектрі 1 виявлено С, О та Zr, а також присутній Fe у кількості 1,34 %, що обумовлено вихідним вмістом використаних матеріалів, у спектрі 2 – С, О і W, а також присутність у кількості до 4 % О, що обумовлено вихідним вмістом використаних матеріалів, у спектрі 3 – С і Co, а також є в кількості до 2 % О і Fe, до 3 % W та < 1 % Zr, у спектрі 4 – С і Co, а також присутні до 3 % О і по ~ 2 % Fe і W та < 1 % Zr, у спектрі 5 – С, а також < 1 % О (див. рис. 6, *a*, *б*). Згідно з даними енергодисперсійного спектру 5, елементний склад відповідає С – 99,77 %, О – 0,23 %, що типово для фази С ($C_{\text{алмаз}}$). Дані енергодисперсійних спектрів 1–4 вказують на те, що твердосплавна матриця аналізованого зразка складається з нових фаз, склад яких не вдалося визначити.

Аналіз даних на рис. 1–6 дає можливість зробити висновок, що, незважаючи на істотні зміни структури композиційних алмазовмісних матеріалів системи $C_{\text{алмаз}}-(WC-Co)-ZrO_2$, їхня поведінка в умовах ударного руйнування передбачувана. В результаті проведених експериментальних досліджень показано можливість створення таких КАМ з високим алмазоутриманням.

Дані з алмазоутримання добре узгоджуються з результатами, отриманими авторами раніше під час вивчення структури, механічних та експлуатаційних властивостей аналізованих КАМ [49]. Так, в [49] вперше спостерігали зростання оціночних параметрів для визначення опору матеріалу пружною H/E і пластичної H^3/E^2 деформаціям, стійкості абразивного зношування $1/(E^2/H)$, меж міцності за згину R_{bm} і стиску R_{cm} , а також здатність твердосплавної матриці утримувати алмазні зерна від випадання з композита $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ у разі введення до їхнього складу ZrO_2 . Однак природу алмазоутримання КАМ у цих дослідженнях ще не виявлено.

Цікаві нові дані були отримані під час аналізу поверхні руйнування КАМ, що розглядали, в умовах ударного навантаження за кімнатної температури. По-перше, у зразках КАМ без добавки ZrO_2 структура твердосплавної матриці має вигляд, характерний для крихкого руйнування, про що свідчить гладкий рельєф поверхні руйнування (див. рис. 1, *в*, *з*). По-друге, тільки на поверхні руйнування твердосплавної матриці у зразках КАМ з добавкою 4 % ZrO_2 утворюються нанопори структурного розміру ~ 100–800 нм. Руйнування цих зразків має вигляд, характерний як для в'язкого, так і для крихкого руйнування (див. рис. 5, *в*–*е*), оскільки на поверхні матриці спостерігали ділянки з ямковим руйнуванням і частинки, зруйновані сколюванням. По-третє, тільки

за достатнього (10 %) вмісту добавки ZrO_2 у складі композита $25C_{\text{алмаз}}-70,5WC-4,5Co$ поверхня руйнування має щільну упаковку компонентів з утворенням нових фаз, склад яких ще не встановлений.

Всі три зазначені особливості мікроструктури на поверхні руйнування впливають на формування розглянутих КАМ з високим алмазоутриманням і це дозволяє глибше зрозуміти його природу. Отримані результати представляють інтерес для розвитку технології спікання КАМ і використання їх для розробки ефективних бурових інструментів різного функціонального призначення.

ФІНАНСУВАННЯ РОБОТИ

Робота виконана в рамках держбюджетних науково-дослідних тем відповідно до координаційних планів Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації № 0117U000391) і за підтримки Комітету науки Міністерства освіти і науки Республіки Казахстан (Грант № AP14869271).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

B. T. Ratov¹, V. A. Mechnik², N. A. Bondarenko²,
V. M. Kolodnitskiy², E. S. Gevorkyan^{3,4}, V. P. Nerubaskiy⁴,
A. G. Gusmanova⁵, B. V. Fedorov¹, N. A. Kaldibaev⁶,
M. T. Arshidinova⁵, V. G. Kulych²

¹Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

²Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Kazimierz Pułaski University of Technology and Humanities in Radom,
Radom, Poland

⁴Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁵Caspian University, Almaty, Kazakhstan

⁶Osh Technological University named after M. Adyshev,
Osh, Kyrgyzstan

Features structure of the $C_{\text{diamond}}-(WC-Co)-ZrO_2$ composite
fracture surface as a result of impact loading

The effect of the addition of ZrO_2 micropowder (in the range from 0 to 10 %) on the structural changes of the hard alloy matrix in the area of fracture as a result of impact loading of a sample of composite diamond-containing material (DCM) $25C_{\text{diamond}}-70,5WC-4,5Co$ wt % was studied, formed by the method of spark plasma sintering in the temperature range from 20 to 1350 °C at a pressure of 30 MPa for 3 min. It was found that in the DCM sample without ZrO_2 additive, the structure of the hard alloy matrix has the appearance characteristic of brittle fracture, which is evidenced by the smooth relief of the fracture surface. In this case, the destruction of the DCM sample occurs by chipping of the components of the hard alloy matrix, which leads to a decrease in its wear resistance. The introduction of the ZrO_2 additive in the amount of 4 % into the composition of DCM causes a change in the structure of the fracture surface. On the fracture surface of the carbide matrix of the DCM sample, nanopores with a structural size of ~100–500 nm are formed as a result of viscous (pitting) fracture. At the same time, in addition to the formation of dimples on the fracture surface of the hard alloy matrix, a highly developed relief is simultaneously formed on the surface of the diamond grain, which is evidence of improved diamond retention and increased wear resistance of the composite. With a further increase to 10 % of the ZrO_2 additive in the DCM composition, a more pronounced microrelief with the presence of deep dimples and microcracks is formed on the fracture surfaces of the hard alloy matrix and diamond grain. It is proposed to use the type of relief of the fracture surface of

sintered DCM samples during impact fracture at room temperature as an assessment of the characteristics of the strength of diamond retention.

Keywords: diamond retention, composite, composition, tungsten carbide, cobalt, zirconium dioxide, structure, spark plasma sintering.

1. Piri M., Hashemolhosseini H., Mikaeil R., Ataei M., Baghbanan A. Investigation of wear resistance of drill bits with WC, Diamond-DLC, and TiAlSi coatings with respect to mechanical properties of rock. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 2020. Vol. 87, art. 105113.
2. 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.
3. 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. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5. P. 344–354.
4. 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.
5. Konstany J., Romański A., Baczek E., Tyrala D. new wear resistant iron-base matrix materials for the fabrication of sintered diamond tools. *Arch. Met. Mater.* 2015. Vol. 60. P. 633–637.
6. Tyrala D., Romanski A., Konstany J. The effects of powder composition on microstructure and properties of hot-pressed matrix materials for sintered diamond tools. *J. Mater. Eng. Perform.* 2020. Vol. 29. P. 1467–1472.
7. Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Zakiev V.I., Zakiev I.M., Kuzin M.O., Gevorkyan E.S. Influence of diamond–matrix transition zone structure on mechanical properties and wear of sintered diamond-containing composites based on Fe–Cu–Ni–Sn matrix with varying CrB₂ content. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 100, art. 105655.
8. Mechnyk V.A. Regularities of structure formation in diamond–Fe–Cu–Ni–Sn–CrB₂ systems. *Mater. Sci.* 2013. Vol. 49, no. 1. P. 93–101.
9. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M. Physical and mechanical properties of WC–Co–CrB₂ matrices of composite diamond-containing materials sintered by vacuum hot pressing for drilling tool applications. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 4. P. 240–251.
10. Bondarenko N.A., Mechnik V.A. Drilling oil and gas wells by ISM diamond tools. *SOCAR Proc.* 2012, no. 3. P. 6–12.
11. Ratov B.T., Mechnik V.A., Gevorkyan E., Matijosius J., Kolodnitskyi V.M., Chishkala V.A., Kuzin N.O., Siemiatkowski Z., Rucki M. Influence of CrB₂ additive on the morphology, structure, microhardness and fracture resistance of diamond composites based on WC–Co matrix. *Materialia.* 2022. Vol. 25, art. 101546.
12. Ratov B.T., Fedorov B.V., Syzdykov A.Kh., Zakenov S.T., Sudakov A.K. The main directions of modernization of rock-destroying tools for drilling solid mineral resources. *Int. Multidisciplinary Sci. GeoConf. SGEM. Sofia.* 2021. Vol. 21, Sect. 1.2: Exploration and Mining. P. 503–514.
13. Kasenov A. K., Biletskiy M.T., Ratov B.T., Korotchenko T.V. Problem analysis of geotechnical well drilling in complex environment. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ.* 2015. Vol. 24, art. 012026.
14. Ратов Б.Т., Федоров Б.В., Кутгыбаев А.Е., Сарбопеева М.Д., Бораш Б.Р. Буровые инструменты, оснащенные комбинированным вооружением, для сооружения гидрогеологических и геотехнологических скважин. *Горный информационно-аналитический бюллетень.* 2022. № 9. С. 42–59.
15. 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.
16. 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.
17. 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.

18. Pero R., Maizza G., Montanari R., Ohmura T. Nano-indentation properties of tungsten carbide-cobalt composites as a function of tungsten carbide crystal orientation. *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 9, art. 2137.
19. Aleksandrov V.A., Zhukovsky 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.
20. 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.
21. 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.
22. Li Z., Zhu L. Microstructure and properties of WC–10%Co cemented carbides with plate-like WC grains. *J. Central South University (Sci. Technol.)*. 2010. Vol. 41. P. 521–525.
23. Wang Y., Heusch M., Lay S., Allibert C.H. Microstructure evolution in the cemented carbides WC–Co I. Effect of the C/W ratio on the morphology and defects of the WC grains. *Phys. Stat. Sol. Appl. Res.* 2002. Vol. 193, no. 2. P. 271–283.
24. Vijeesh V., Narayan Prabhu K. Review of microstructure evolution in hypereutectic Al–Si alloys and its effect on wear properties. *Trans. Indian. Inst. Met.* 2014. Vol. 67. P. 1–18.
25. 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.
26. 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 $C_{\text{diamond}}\text{--VK6}$ and $C_{\text{diamond}}\text{--(VK6--CrB}_2\text{--W}_2\text{B}_5)$. *Fizicheskaya Mezomekhanika*. 2005. Vol. 8, no. 2. P. 99–106.
27. Lu Z., Du J., Sun Y., Su G., Zhang C., Kong X., Kong X. Effect of ultrafine WC contents on the microstructures, mechanical properties and wear resistances of regenerated coarse grained WC–10Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 97, art. 105516.
28. Yin C., Peng Y., Ruan J., Zhao L., Zhang R., Du Y. Influence of Cr_3C_2 and VC content on WC grain size, WC shape and mechanical properties of WC–6.0Co wt.% Co cemented carbides. *Materials*. 2021. Vol. 14, art. 1551.
29. Todd R.I., Derby B. Thermal stress induced microcracking in alumina–20% SiC_p composites. *Acta Materialia*. 2004. Vol. 52, no. 6. P. 1621–1629.
30. Njiwa A.B.K., Yousef S.G., Fett T., Rödel J. Influence of microcracking on crack-tip toughness of alumina. *Eng. Fract. Mech.* 2005. Vol. 72, no. 7. P. 1011–1019.
31. Nohut S. Prediction of crack-tip toughness of alumina for given residual stresses with parallel-bonded-particle model. *Comput. Mater. Sci.* 2011. Vol. 50, no. 4. P. 1509–1519.
32. Krell A., Blank P., Ma H., Hutzler T., Nebelung M. Processing of high-density submicrometer Al_2O_3 for new applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 86, no. 4. P. 546–553.
33. Gille G., Szesny B., Dreyer K., Berg H., Schmidt J., Gestrich T., Leitner G. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2002. Vol. 20, no. 1. P. 3–22.
34. Su W., Zou J., Sun L. Effects of nano-alumina on mechanical properties and wear resistance of WC–8Co cemented carbide by spark plasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 92, art. 105337.
35. Sirota V.V., Gevorkyan É.S., Kovaleva M.G., Ivanisenko V.V. Structure and properties of nanoporous ceramic Al_2O_3 obtained by isostatic pressing. *Glass and Ceram. (English translation of Steklo i Keramika)*. 2013. Vol. 69, nos. 9–10. P. 342–345.
36. Gevorkyan E., Rucki M., Panchenko S., Sofronov D., Chalko L., Mazur T. Effect of SiC addition to Al_2O_3 ceramics used in cutting tools. *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 22, art. 5195.
37. Mechnik V.A., Bondarenko N.A., Kuzin N.O., Gevorkian E.S. Influence of the addition of vanadium nitride on the structure and specifications of a diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composite system. *J. Frict. Wear*. 2018. Vol. 39, no. 2. P. 108–113.
38. Ratov B.T., Mechnik V.A., Bondarenko M.O., Kolodnitskyi V.M., Kuzin M.O., Gevorkyan E.S., Chishkala V.A. Effect of vanadium nitride additive on the structure and strength characteristics of diamond-containing composites based on the Fe–Cu–Ni–Sn matrix, formed by cold pressing followed by vacuum hot pressing. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 6. P. 423–434.
39. García J., Ciprés V.C., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 80. P. 40–68.

39. Zhao S.X., Song X.Y., Zhang J.X., Liu X.M. Effects of scale combination and contact condition of raw powders on SPS sintered near-nano crystalline WC–Co alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 473. P. 323–329.
40. Howe's V. R. The graphitization of diamond. *Proc. Phys.* 1962. Vol. 80, no. 3. P. 648–662.
41. Seal M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *Phys. Stat. Sol.* 1963. Vol. 3, no. 4. P. 658–664.
42. 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.
43. Azcona I., Ordenez 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.
44. 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.
45. Tokita M. Progress of spark plasma sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics*. 2021. Vol. 4, no. 2. P. 160–198.
46. Hu Z.Y., Zhang Z.H., Cheng X.W., Wang F.C., Zhang Y.F., Li S.L. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. *Mater. Des.* 2020. Vol. 191, art. 108662.
47. Gevorkyan E., Rucki M., Krzysiak Z., Chishkala V., Zurowski W., Kucharczyk W., Barsamyan V., Nerubatskiy V., Mazur T., Morozow D., Siemiatkowski Z., Caban J. Analysis of the electroconsolidation process of fine-dispersed structures out of hot pressed Al₂O₃–WC Nanopowders. *Materials*. 2021. Vol. 14, art. 6503.
48. Mechnik V.A., Rucki Mirosław, Ratov B.T., Bondarenko N.A., Gevorkyan E.S., Kolodnitskiy V.M., Chishkala V.A., Morozova O.M., Kulich V.G. Structure of C_{diamond}–(WC–6Co)–ZrO₂ composites formed by electrical plasma spark sintering. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 5. P. 301–322.
49. Ratov B.T., Mechnik V.A., Rucki Mirosław, Gevorkyan E.S., Bondarenko N.A., Kolodnitskiy V.M., Chishkala V.A., Kudaikulova G.A., Muzaparova A.B., Korostyshevskiy D.L. C_{diamond}–(WC–Co)–ZrO₂ composite materials with improved mechanical and adhesive properties. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 2. P. 103–117.
50. Gevorkyan E.S., Rucki M., Kagramanyan A.A., Nerubatskiy V.P. Composite material for instrumental applications based on micro powder Al₂O₃ with additives nano-powder SiC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 82. P. 336–339.
51. Gevorkyan E., Mechnik V., Bondarenko N., Vovk R., Chishkala V., Melnik O. Peculiarities of obtaining diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composite materials by hot pressing. *Funct. Mater.* 2017. Vol. 24, no 1. P. 31–45.

Надійшла до редакції 27.03.23

Після доопрацювання 06.04.23

Прийнята до опублікування 10.04.23