

УДК 666.792.34:539.89

**В. З. Туркевич^{1, *}, О. О. Матвійчук¹, Li Decheng²,
Д. В. Туркевич¹**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

²Kyivska Polytechnika Applied Technology Research Institute,
Chongqing, China

*vturk@ism.kiev.ua

Термодинамічне моделювання процесу спікання алмазно-твердосплавних пластин в системі С–Со–W під тиском 6 ГПа

В межах моделей феноменологічної термодинаміки за допомогою програмного пакету Thermo-Calc з використанням параметрів взаємодії за літературними даними та рівняння стану конкуруючих фаз розраховано політермічні перерізи діаграми стану системи карбон–кобальт–вольфрам за тисків 0,1 МПа і 6 ГПа та фазового складу алмазного шару алмазно-твердосплавних пластин. Співставлення результатів розрахунку з експериментальними дослідженнями фазового складу зразків алмазно-твердосплавних пластин, спечених за високих тисків і температур, показало їхню відповідність.

Ключові слова: діаграма стану, високі тиски, алмазні композити.

ВСТУП

Алмазно-твердосплавні пластини – це надтвердий матеріал, який виготовляють за високих тисків і температур (НРНТ) з алмазного порошку та твердосплавної підкладки. Алмазно-твердосплавні пластини поєднують високу твердість і зносостійкість алмазу з міцністю та ударостійкістю твердого сплаву. Таке видатне поєднання робить алмазно-твердосплавні пластини майже ідеальним матеріалом для різальних інструментів, бурових доліт і коронок та інших абразивних застосувань. НРНТ спікання алмазно-твердосплавних пластин забезпечує процес інфільтрації евтектичного розплаву WC–Co з твердого сплаву до шару алмазного порошку. Вуглець з поверхні алмазних зерен розчиняється у кобальтовому розплаві та пересичує його. У подальшого з пересиченого розплаву відбувається кристалізація алмазу переважно на місцях контактів алмазних зерен, внаслідок чого формуються алмазні “містки” між зернами і стійкий алмазний “каркас”. Критично важли-

вими є тиск і температура спікання. Підвищення тиску спікання з 5,5 до 10 ГПа викликає істотне збільшення твердості алмазного шару [1], проте призводить і до суттєвого подорожчання матеріалу. Важливим є і вибір оптимальної температури спікання за обраного тиску. Саме тому дана робота присвячена вивченню фазових рівноваг у системі C–Co–W за тиску 6 ГПа.

Огляд діаграми стану системи C–Co–W під атмосферним тиском опубліковано в [2]. Фазової діаграми потрібної системи C–Co–W за високих тисків не було побудовано.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ МОДЕЛІ ТА ПАРАМЕТРИ СИСТЕМИ C–Co–W

У даній роботі з використанням програмного пакету Thermo-Calc [3] виконано термодинамічний розрахунок фазових рівноваг у системі C–Co–W за тисків 0,1 МПа та 6 ГПа. Для розрахунку фазових рівноваг у системі карбон–кобальт–вольфрам під атмосферним тиском використана база даних [4] та модельні наближення, які використовували автори [4] у процесі складання бази даних.

Баричні залежності мольних об'ємів фаз представлено у наближенні Мурнагана [5]. Значення мольних об'ємів фаз, модулів стиску та їхніх похідних, коефіцієнтів термічного розширення для розрахунку залучено з баз даних, які підтримує Springer Materials або оцінено за значеннями аналогічних величин відомих карбідів (таблиця).

Баричні параметри вільної енергії Гіббса фаз системи C–Co–W

Фаза	V_0 , м ³ /моль	B , ГПа	B'	β , К ⁻¹
C _{рідкий}	$7,626 \cdot 10^{-6}$	6,25	2,0	$2,32 \cdot 10^{-6} + 5,7 \cdot 10^{-9} \cdot T$
C _{графіт}	$5,259 \cdot 10^{-6}$	33,3	12,0	$2,32 \cdot 10^{-6} + 5,7 \cdot 10^{-9} \cdot T$
C _{алмаз}	$3,412 \cdot 10^{-6}$	588,2	5,0	$2,43 \cdot 10^{-6} + 1,0 \cdot 10^{-9} \cdot T$
Co _{рідкий}	$7,6 \cdot 10^{-6}$	197,3	4,67	$42,6 \cdot 10^{-6}$
W _{рідкий}	$10,793 \cdot 10^{-6}$	309,8	4,59	$27,0 \cdot 10^{-6}$
W _{ОЦК}	$9,55 \cdot 10^{-6}$	309,8	4,59	$27,0 \cdot 10^{-6}$
Co ₃ C	$23,16 \cdot 10^{-6}$	161,0	5,9	$20,0 \cdot 10^{-6}$
Co ₃ W	$28,37 \cdot 10^{-6}$	214,0	4,67	$42,6 \cdot 10^{-6}$
(Co,W) _{FCC}	$6,696 \cdot 10^{-6}$	214,0	4,67	$42,6 \cdot 10^{-6}$
(Co,W) _{HCP}	$6,664 \cdot 10^{-6}$	263,2	4,67	$42,6 \cdot 10^{-6}$
WC	$12,48 \cdot 10^{-6}$	380,2	4,65	$11,0 \cdot 10^{-6}$
Co ₆ W ₆ C	$97,45 \cdot 10^{-6}$	460,8	4,65	$25,5 \cdot 10^{-6}$

Примітка. V_0 – мольний об'єм; B – модуль стиску; $B' = dB/dp$; β – об'ємний коефіцієнт термічного розширення.

РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХНІЙ АНАЛІЗ

Результати розрахунку представлено на рис. 1–4. Високі тиски викликають стабілізацію карбиду кобальту Co₃C, але вже за температури 1325 К (6 ГПа) область його термодинамічної стабільності вичерпується і він не бере участі у більш високотемпературних рівновагах.

Температура появи рідкої фази збільшується з 1550 К (0,1 МПа) до 1655 К (6 ГПа). Вище цієї температури починається просочення рідкої фази у алмазний шар. За температури 2006 К (6 ГПа) спостерігали рівновагу графіт–алмаз. Тому підвищення температури вище 2006 К призведе до графітизації алмазного шару. Отже, спікання алмазно-твердосплавних пластин можливе під

тиском 6 ГПа в температурному діапазоні 1655–2006 К. Однак ці цифри не враховують кінетичний фактор спікання, який визначається швидкістю просочування, коефіцієнтами дифузії, швидкостями розчинення і кристалізації. Експерименти показують, що якщо за температури 1670 К завершення процесу спікання потребує 30 хв, то за 1900 К цей процес може завершитись за 1 хв.

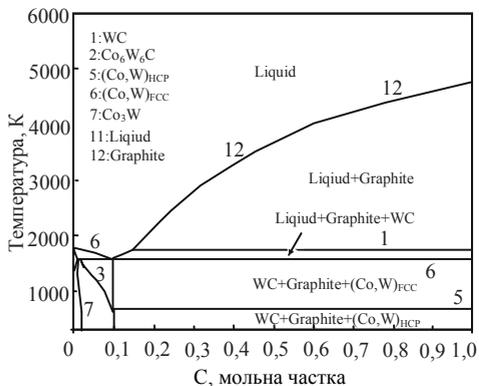


Рис. 1. Політермічний переріз: евтектика (WC–Co)–C під тиском 0,1 МПа.

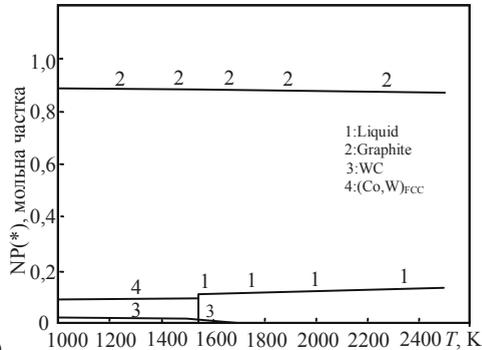


Рис. 2. Фазовий склад графітного шару на твердосплавній підкладці під тиском 0,1 МПа.

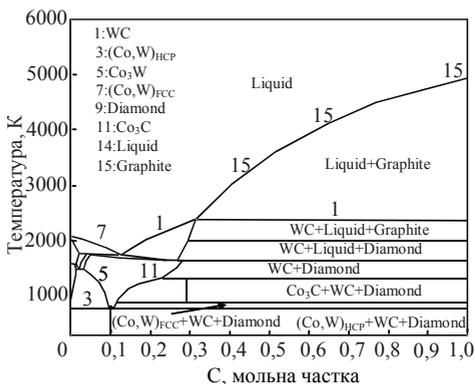


Рис. 3. Політермічний переріз: евтектика (WC–Co)–C під тиском 6 ГПа.

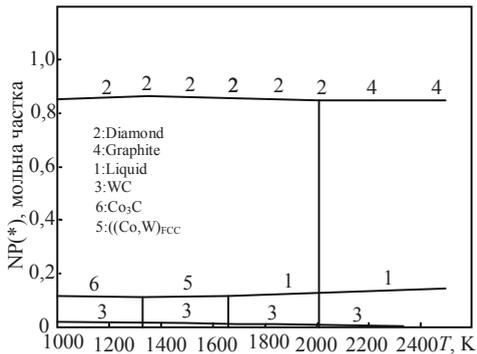


Рис. 4. Фазовий склад алмазного шару на твердосплавній підкладці під тиском 6 ГПа.

ВИСНОВКИ

Співставленням результатів термодинамічного розрахунку діаграми стану системи карбон–кобальт–вольфрам за тисків 0,1 МПа та 6 ГПа з експериментальними даними фазового складу зразків полікристалічного алмазного шару на твердосплавній підкладці [6], спечених за високих тисків і температур, було доведено їхню відповідність.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота, представлена у статті, є частиною проекту, що виконується за договором № 274/0007 з Національним фондом досліджень України.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

V. Z. Turkevych¹, O. O. Matviichuk¹, Li Decheng²,
D. V. Turkevych¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Kyivska Polytechnika Applied Technology Research Institute,
Chongqing, China

Thermodynamic modelling of the PCD bits sintering process
in the C–Co–W system at pressure of 6GPa

Within the framework of phenomenological thermodynamics models, the polythermal sections of the diagram of state of the carbon-cobalt-tungsten system at pressures of 0.1 MPa and 6 GPa were calculated with the Thermo-Calc software package using literature data on the interaction parameters and equations of state of competing phases. The calculation results are compared with experimental data on the phase composition of polycrystalline diamond-hard alloy samples sintered at high pressures and temperatures. Their correspondence is shown.

Keywords: phase diagram, high pressure, diamond composites.

1. Tong X., Zhou L., Tian Y., Li Q., Guo R., Liang W., He D. Effect of pressure on sintering behaviour of polycrystalline diamond. *Diam. Rel. Mater.* 2024. Vol. 144, art. 111049.
2. Bondar A., Bochvar N., Dobatkina T., Krendelsberger N. Carbon–Cobalt–Tungsten. Landolt–Börnstein: Group IV ‘Physical Chemistry’. Vol. 11. ‘Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data’, Subvol. E. ‘Refractory Metal Systems’. P. 249–289.
3. Andersson J.-O., Helander T., Höglund L. Shi P., Sundman B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad.* 2002. Vol. 26, no. 2. P. 273–312.
4. Walle A., Nataraj C., Liu Z.-K. The thermodynamic database database. *Calphad.* 2018. Vol. 61. P. 173–178.
5. Murnaghan F.D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Nation. Acad. Sci. USA.* 1944. Vol. 30, no. 9. P. 244–247.
6. Шульженко А.А., Бочечка А.А., Гаргин В.Г. Получение, структура и свойства поликристаллических и композиционных материалов на основе алмаза. В кн. “Сверхтвердые материалы. Получение и применение” / под общей ред. акад. НАН Украины Н.В. Новикова. Том 1. Синтез алмаза и подобных материалов. Киев: ИСМ НАН Украины, 2003. С. 259–298.

Надійшов до редакції 26.08.24

Після доопрацювання 28.08.24

Прийнятий до опублікування 30.08.24