

А. Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко (г. Киев)

Термодинамическое исследование легирования композиции алмаз–WC–Co силицидами переходных металлов

Изучено взаимодействие силицидов $CoSi_2$, $NiSi_2$, $CrSi_2$ с композицией алмаз–WC–Co. Показано, что стабильными фазами в этой композиции являются $CoSi$, SiC , $CrSi$, Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , WSi_2 . Для легирования композиции алмаз–WC–Co рекомендуются силициды $NiSi_2$ и $CrSi_2$.

Ключевые слова: алмаз, силицидные фазы.

ВВЕДЕНИЕ

Композиция алмаз–WC–Co, именуемая в дальнейшем КАМ, состоит из кристаллов алмаза размерами 300–400 мкм, которые находятся в виде включений в твердосплавной матрице. В качестве матрицы используют спеченные твердые сплавы WC–Co с размером частиц WC 2–5 мкм, содержание кобальтовой связки в матрице составляет 6–15 % (по массе). В промышленных условиях КАМ получают путем горячего прессования. Окончательная структура КАМ формируется при температурах 1600–1770 К. При этих температурах кобальтовая связка находится в жидком состоянии.

Композицию алмаз–WC–Co используют преимущественно в породоразрушающем инструменте при бурении горных пород. Работоспособность буровых коронок определяется стойкостью элементов, изготовленных из КАМ. В период работы буровых коронок эти элементы испытывают значительные нагрузки и подвергаются интенсивному абразивному воздействию горной породы. Чтобы получить требуемые эксплуатационные характеристики КАМ, необходимо добиться хорошего удержания алмазных частиц в твердосплавной матрице и обеспечить высокую работоспособность последней.

При изготовлении композиции алмаз–WC–Co имеет место полиморфное превращение алмаза в графит, который образуется на межфазной границе алмаз–матрица. Образование слоя графита ухудшает удержание алмазных частиц в матрице. Для улучшения взаимодействия алмазных частиц с матрицей в КАМ вводят химические элементы, имеющие высокое сродство к углероду, например хром, бор [1]. На межфазной границе алмаз–матрица эти элементы связывают углерод графитового слоя в карбиды и таким путем улучшают адгезию алмазных частиц и твердосплавной матрицы. Наиболее высокий эффект при легировании КАМ будет достигнут при введении таких элементов, которые обеспечивают адгезию алмазных частиц и матрицы, одновременно улучшая физико-механические свойства твердого сплава WC–Co. Эта проблема может быть решена путем введения в КАМ силицидов переходных металлов. Согласно исследованиям [2], добавки кремния в спеченные твердые сплавы WC–Co повышают предел прочности при изгибе, пластическую деформацию, работу деформации, коэффициент энергопоглощаемости, усталостную трещиностойкость. Кроме того, кремний и ряд переходных ме-

таллов имеют высокое сродство к углероду и, следовательно, взаимодействуя с углеродом графитового слоя, могут способствовать хорошему удержанию алмазных частиц в КАМ.

Цель настоящей работы – обоснование эффективности применения силицидов переходных металлов в композиции алмаз–WC–Co, используя термодинамический метод исследования.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Переходные металлы авторы разделили на две группы – металлы, которые в стандартных условиях не образуют карбиды, например Cu, Co, Ni, Sn, Re, и металлы, имеющие достаточно высокое сродство к углероду, например Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo. Исследовали силициды металлов первой и второй групп, для которых имеются наиболее надежные опубликованные значения термодинамических величин [3–8]. Этим требованиям удовлетворяют силициды CoSi₂, NiSi₂, CrSi₂. Возможность образования новых фаз оценивали по изменению свободной энергии Гиббса ΔG соответствующих реакций.

Для определения величины ΔG реакций существует приближенный энтропийный метод и точные методы Темкина–Шварцмана и Владимирова [3]. В отличие от энтропийного метода последние учитывают влияние теплоемкости соединений на величину изменения свободной энергии Гиббса. Точные методы целесообразно применять для реакций, в результате протекания которых появляются или исчезают газообразные и/или жидкие фазы.

В настоящей работе был использован энтропийный метод. Этот выбор был обусловлен тем, что рассматривали только твердофазные реакции при температуре 1000 К. Сопоставительный анализ результатов, полученных точными методами и энтропийным, показал, что расхождения в значениях изменения свободной энергии Гиббса не превышают 5 %. Это находится в пределах погрешностей экспериментальных значений стандартной энтальпии ΔH_{298}° и энтропии S_{298}° для силицидов переходных металлов. Кроме того, для некоторых из них отсутствуют зависимости изменения теплоемкости от температуры. Для расчета изменения свободной энергии Гиббса ΔG_T° использовали выражение

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ},$$

где T – температура, К.

Термодинамические исследования были выполнены для следующих систем: C–WC–Co + CoSi₂, C–WC–Co + NiSi₂, C–WC–Co + CrSi₂. Авторы рассмотрели взаимодействие вводимых силицидов металлов с каждой фазой системы, а именно: с углеродом графитового слоя, карбидом вольфрама WC и связкой Co. Расчет изменения свободной энергии Гиббса выполнили для реакций, которые протекают при температуре 1000 К. При этой температуре все взаимодействующие фазы находятся в твердом состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты выполненных термодинамических исследований представлены в таблице, из которой следует, что в системе C–WC–Co + CoSi₂ силицид CoSi₂ взаимодействует с углеродом графитового слоя, монокарбидом вольфрама и кобальтом, при этом образуются следующие стабильные фазы: CoSi, SiC, WSi₂.

Расчетные значения изменения свободной энергии Гиббса для реакций взаимодействия силицидов переходных металлов с композицией алмаз–WC–Co

№	Реакция	ΔG , кДж/моль, при температуре 1000 К	Примечание
С позиции термодинамики реакция:			
Система C, WC, Co, CoSi₂			
1	$\text{CoSi}_2 + \text{C} = \text{CoSi} + \text{SiC}$	-43,9	разрешена
2	$\text{CoSi} + \text{C} = \text{Co} + \text{SiC}$	55,6	запрещена
3	$3\text{CoSi}_2 + \text{WC} = 3\text{CoSi} + \text{WSi}_2 + \text{SiC}$	-123,4	разрешена
4	$3\text{CoSi} + \text{WC} = 3\text{Co} + \text{WSi}_2 + \text{SiC}$	265,7	запрещена
5	$\text{CoSi}_2 + 2\text{WC} = \text{CoSi} + \text{W}_2\text{C} + \text{SiC}$	9,8	запрещена
6	$\text{Co} + \text{CoSi}_2 = 2\text{CoSi}$	-156,5	разрешена
Система C, WC, Co, NiSi₂			
7	$\text{NiSi}_2 + \text{C} = \text{NiSi} + \text{SiC}$	-44,4	разрешена
8	$\text{NiSi} + \text{C} = \text{Ni} + \text{SiC}$	40,1	запрещена
9	$3\text{NiSi}_2 + \text{WC} = 3\text{NiSi} + \text{WSi}_2 + \text{SiC}$	-113,6	разрешена
10	$3\text{NiSi} + \text{WC} = 3\text{Ni} + \text{WSi}_2 + \text{SiC}$	196,8	запрещена
11	$\text{NiSi}_2 + 2\text{WC} = \text{NiSi} + \text{W}_2\text{C} + \text{SiC}$	10,3	запрещена
12	$\text{NiSi}_2 + \text{Co} = \text{CoSi}_2 + \text{Ni}$	-53,8	разрешена
13	$\text{NiSi} + \text{Co} = \text{CoSi} + \text{Ni}$	-34,5	разрешена
Система C, WC, Co, CrSi₂			
14	$\text{CrSi}_2 + \text{Co} = \text{CrSi} + \text{CoSi}$	22,9	запрещена
15	$\text{CrSi}_2 + \text{C} = \text{CrSi} + \text{SiC}$	-22,6	разрешена
16	$3\text{CrSi}_2 + 8\text{C} = \text{Cr}_3\text{C}_2 + 6\text{SiC}$	-69,9	разрешена
17	$3\text{CrSi} + 5\text{C} = \text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{SiC}$	-0	маловероятна
18	$4\text{CrSi}_2 + 3\text{WC} = \text{CrSi} + \text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{WSi}_2 + \text{SiC}$	-43,9	разрешена
19	$\text{CrSi}_2 + 2\text{WC} = \text{CrSi} + \text{W}_2\text{C} + \text{SiC}$	13,3	запрещена
20	$3\text{CrSi} + \text{WC} + 2\text{C} = \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{WSi}_2 + \text{SiC}$	18,4	запрещена
21	$7\text{CrSi} + 10\text{C} = \text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{SiC}$	12,6	запрещена
22	$7\text{CrSi}_2 + 17\text{C} = \text{Cr}_7\text{C}_3 + 14\text{SiC}$	-147,2	разрешена
23	$8\text{CrSi}_2 + 6\text{WC} = \text{CrSi} + \text{Cr}_7\text{C}_3 + 6\text{WSi}_2 + 3\text{SiC}$	-95,0	разрешена

В системе C–WC–Co + NiSi₂ силицид никеля NiSi₂ также взаимодействует со всеми фазами системы. Следует отметить, что кобальт восстанавливает NiSi₂ до свободного никеля (реакции 12, 13). Это означает, что в присутствии кобальта силициды NiSi₂ и NiSi не стабильны. В этой системе образуются стабильные фазы CoSi, SiC, WSi₂, Ni. В композициях, в которых отсутствует кобальт, можно обнаружить фазу NiSi.

В системе C–WC–Co + CrSi₂ силицид CrSi₂ взаимодействует с углеродом графитового слоя, монокарбидом вольфрама и кобальтом. В результате протекания реакций 14–23 следует ожидать образование карбидов SiC, Cr₃C₂, Cr₇C₃, а также силицидов CoSi, CrSi, WSi₂. Образование карбидных фаз будет происходить преимущественно в результате взаимодействия с углеродом

графитового слоя. Это означает, что на межфазной границе алмаз–матрица исчезает графитовый слой и образуются карбиды SiC, Cr₃C₂, Cr₇C₃, что улучшает удержание алмазных частиц в матрице.

В композиции алмаз–WC–Co кобальтовая связка начинает плавиться при температуре 1570 К. При этой температуре устойчивыми силицидами являются CoSi₂, CoSi, CrSi₂, CrSi, WSi₂. Силициды никеля NiSi₂ и NiSi устойчивы до температур 1266 и 1264 К соответственно [9]. В период жидкофазного спекания при температурах 1650–1770 К в системах C–WC–Co + NiSi₂ и C–WC–Co + CoSi₂ устойчивым сохраняется только силицид WSi₂, а в системе C–WC–Co + CrSi₂ – силициды CrSi₂, CrSi, WSi₂.

Изделия из композиции алмаз–WC–Co получают путем формирования брикетов из порошковых смесей с последующим горячим прессованием. По этой технологии силициды металлов вводят в брикет также в виде порошков. Это позволяет целенаправленно вводить силициды металлов в заданные области брикета. Представляется целесообразным размещать силицид CrSi₂ вокруг частиц алмаза, что будет способствовать прохождению реакции его взаимодействия с углеродом графита или алмаза в наиболее благоприятных условиях.

При легировании твердосплавной матрицы WC–Co необходимо учитывать растворимость кремния в Co-фазе и избегать образования большого количества фазы SiC, которая плохо смачивается расплавом кобальта. Исходя из результатов исследования (см. таблицу), эффективной добавкой в твердый сплав WC–Co следует признать силицид NiSi₂. Количество NiSi₂ должно полностью растворяться в расплаве кобальта. В этих условиях кремний, будучи поверхностно активным веществом [10], распределится на межфазной поверхности WC/Co и контактной WC/WC и таким образом повысит усталостную прочность твердого сплава WC–Co. Кроме того, кремний свяжет углерод графитового слоя и тем самым улучшит адгезию алмаза и матрицы. По сравнению с NiSi₂ силицид CrSi₂ является более сильным углеродообразующим соединением. В связи с этим, если введение NiSi₂ недостаточно для удаления графитового слоя, целесообразно вводить CrSi₂ или комбинацию силицидов CrSi₂ и NiSi₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическими исследованиями установили, что при введении CoSi₂, NiSi₂, CrSi₂ в композицию алмаз–WC–Co образуются следующие стабильные фазы: CoSi, SiC, CrSi, Cr₃C₂, Cr₇C₃, WSi₂. Образование карбидных фаз способствует удалению графитового слоя на межфазной границе алмаз–матрица. Наиболее предпочтительным является введение в композицию алмаз–WC–Co силицидов CrSi₂ и NiSi₂.

Вивчено взаємодію силіцидів CoSi₂, NiSi₂, CrSi₂ з композицією алмаз–WC–Co. Доведено, що стабільними фазами в цій композиції є CoSi, SiC, CrSi, Cr₃C₂, Cr₇C₃, WSi₂. Для легування композиції алмаз–WC–Co рекомендовано силіциди NiSi₂ і CrSi₂.

Ключові слова: алмаз, силіцидні фази.

The interaction of the CoSi₂, NiSi₂, CrSi₂ silicides with a diamond–WC–Co composition has been studied. It has been shown that in this case the stable phases are the following CoSi, SiC, CrSi, Cr₃C₂, Cr₇C₃, WSi₂. To alloy the diamond–WC–Co composition, the NiSi₂ and CrSi₂ silicides have been recommended. Keywords: diamond, silicides phases.

Keywords: diamond, silicide phases.

1. *Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А.* Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. – Киев: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 456 с.
2. *Лисовский А. Ф.* Свойства спеченных твердых сплавов, легированных по технологии обработки металлическими расплавами // Сверхтв. материалы. – 1999. – № 4. – С. 3–15.
3. *Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я.* Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. – М.: Металлургиздат, 1963. – 410 с.
4. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Под ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1978–1979.
5. *Самсонов Г. В., Винницкий И. М.* Тугоплавкие соединения: Справ. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
6. *Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
7. *Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф.* Термодинамические свойства веществ: Справ. – М.: Химия, 1977. – 389 с.
8. *Гуревич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – М.: Наука, 1982. – 560 с.
9. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1–2. – 1488 с.
10. *Lisovsky A. F., Tkacheko N. V.* Composition and structure of cemented carbides produced by MMT-process // Powder Met. Intern. – 1991. – **23**, N 3. – P. 157–161.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 18.01.12