

# Получение, структура, свойства

УДК 620.22

**А. Ф. Лисовский** (г. Киев, Украина)

## **О формировании тугоплавкого скелета в композиционных материалах (Обзор)**

*Проведен анализ работ, посвященных теоретическим и экспериментальным исследованиям формирования тугоплавкого скелета в композиционных материалах. Показано, что основными параметрами, которые описывают тугоплавкий скелет, являются смежность частиц и двугранный угол. В теории формирования тугоплавкого скелета достигнуты определенные результаты по взаимосвязи значений двугранного угла, смежности, содержания фаз, условий формирования скелета. Описан состав и структура межфазных границ тугоплавкого скелета и обоснована толщина контактной зоны частиц. Рассмотрены различные технологии, позволяющие активно влиять на формирование тугоплавкого скелета, и предложены пути последующих исследований в этой области.*

**Ключевые слова:** композиционные материалы, тугоплавкий скелет.

### **ВВЕДЕНИЕ**

В технике широко применяют композиционные материалы, состоящие из тугоплавких частиц и связки – спеченные твердые сплавы WC–Co, WC–Ni, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni, TiC–Ni,Mo, WC–(Ti,W)C–Co; электротехнические материалы W–Cu, WC–Cu, Mo–Ag, W–Ni,Fe, Cr–Cu; материалы функционального назначения Cu–Pb, Ni–Pb, Fe–Cu и др. В последующем изложении эти материалы даны под единым определением – композиционные. Их структура состоит из скелета, образованного тугоплавкими частицами, и связующего металла. Состав, структура и состояние тугоплавкого скелета определяют физико-механические свойства материала, в частности предел прочности при изгибе [1], предел текучести [2], упругую и пластическую деформацию [3], усталостные характеристики [4, 5]. Испытаниями при трехточечном изгибе образцов, изготовленных из композиции WC–Co с различным содержанием связки (9,8–24,7 % (по массе)), установили, что рост трещины идет преимущественно по карбидной фазе [6]. Результаты этих исследований подтверждены авторами [7], которые показали, что в композициях WC–Co, содержащих (% (по массе)) 11Co, 11Co и 1,5Cr, а также 11Co и 1,5Ru, при температурах 293–1270 К рост трещины происходит по границам WC/WC и WC/Co.

© А. Ф. ЛИСОВСКИЙ, 2013

Эксплуатационные характеристики композиционного изделия зависят от способности тугоплавкого скелета выдерживать циклические нагрузки [8]. Из результатов исследований [1–8] следует, что изучение закономерностей формирования тугоплавкого скелета имеет важное значение для создания композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами.

Анализ опубликованных работ показал, что проблема формирования тугоплавкого скелета в композиционных материалах решается в трех направлениях – теоретическом, экспериментальном и технологическом. Методами оптической и электронной микроскопии авторы [9] установили, что в композициях 90W–7Ni–3Fe и 90W–6Ni–4Cu в период жидкофазного спекания из частиц W формируется тугоплавкий скелет. Особенности образования скелета изучены в композициях Cr–Cu, [10] Cu–Pb, Ni–Pb [11, 12]. В композициях Cu–Pb и Ni–Pb выше температуры плавления свинца тугоплавкими частицами являются Cu и Ni. С помощью трансмиссионного электронного микроскопа с разрешающей способностью 0,2 нм авторы [13] установили существование карбидного скелета в композиции WC–Co. Последующие экспериментальные работы [14–18] были направлены на изучение степени срастания частиц WC, структуры и состава границ WC/WC и WC/Co.

В это же время были выполнены теоретические исследования [19–25] по формированию тугоплавкого скелета в двух- и трехфазных композиционных материалах. В этих исследованиях определены условия, в которых протекает консолидация тугоплавких частиц, образующих контакты твердое тело–твердое тело, а также условия, в которых этот процесс не протекает. В исследованиях [21, 24] доказано, что образование скелета в композиционных материалах или его деконсолидация зависят от соотношения поверхностных энергий на границах фаз.

Определенный практический интерес представляют исследования по влиянию различных технологических параметров на формирование тугоплавкого скелета в композиционных материалах, в частности путем воздействия металлическими расплавами на спеченные изделия [26], спекания под давлением с последующим отжигом при температуре существования жидкой фазы [27], всестороннего обжата в газовой среде при температуре жидкофазного спекания [28]. Влияние технологических операций на формирование тугоплавкого скелета рассмотрено в работе [29], из которой следует, что на различных технологических этапах изготовления композиции на образование скелета оказывает влияние более 16 факторов, при этом механизм формирования тугоплавкого скелета остается малоизученным.

В предлагаемом обзоре ставилась задача обобщить исследования, проведенные по описанным выше направлениям, и определить пути дальнейшего развития теории и практики формирования тугоплавкого скелета.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТУГОПЛАВКОГО СКЕЛЕТА

Тугоплавкий скелет, как физический объект, описывают смежностью и двугранным углом, который образуют тугоплавкие частички. В композиционных материалах смежность  $C$  определяют согласно выражению [30]

$$C = \frac{S_V^{T-T}}{S_V^{T-T} + S_V^{T-CB}} = \frac{2N_{T-T}}{2N_{T-T} + N_{T-CB}},$$

где  $S_V^{T-T}$  и  $S_V^{T-CB}$  – соответственно удельные контактные поверхности твердое тело–твердое тело и межфазная тугоплавкая фаза–связка,  $N_{T-T}$  и  $N_{T-CB}$  – число пересечений линий соответственно с соответствующими поверхностями.

Для определения величин  $S_V^{T-T}$  и  $S_V^{T-св}$  применяют методы стереологии [31]. Эти же методы используют для определения величины двугранного угла ( $\varphi$ ) [30, 32, 33]. Величина двугранного угла  $\varphi$  связана с поверхностными натяжениями на межфазных границах зависимостью [34]

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{\gamma_{T-T}}{2\gamma_{T-ж}}, \quad (1)$$

где  $\gamma_{T-T}$  и  $\gamma_{T-ж}$  – поверхностные натяжения на межзеренной границе и межфазной тугоплавкая фаза–расплав соответственно.

Выражение (1) получено для безграничных поверхностей. В композиционных материалах тугоплавкий скелет состоит из частиц, ограниченных замкнутой поверхностью. Эта поверхность оказывает влияние на состояние частицы, с учетом которого выражение для двугранного угла имеет вид [22]

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{\gamma_{T-T}}{2(\gamma_{T-ж} + K\bar{\gamma})},$$

где  $K$  – коэффициент, учитывающий геометрическую форму частиц и полостей, образованных частицами,  $\bar{\gamma}$  – усредненное по всем граням поверхностное натяжение.

При определении величины смежности и двугранных углов применяют оптические микроскопы, которые имеют разрешающую способность  $\sim 150$  нм. Это означает, что при исследовании оптическим микроскопом все прослойки, имеющие толщину менее 150 нм, остаются невидимыми. Таким образом, при помощи оптического микроскопа не представляется возможным получить однозначный ответ – существует ли в композиции тугоплавкий скелет. Значения смежности  $C$ , полученные при помощи оптического микроскопа, являются оценочными. Автор [35] показал, что по мере увеличения разрешающей способности прибора в композиции WC–Co значения измеряемых величин смежности уменьшаются. Смежность частиц WC в композиции WC–8Co при увеличении 3000 составляла 0,200, при увеличении 6000 – 0,180 и при увеличении 12000 – 0,110. Трансмиссионные электронные микроскопы имеют более высокую разрешающую способность и позволяют изучать прослойки толщиной 0,2 нм, однако получить при этом статистически достоверные данные по смежности скелета практически не представляется возможным, так как для достижения удовлетворительных результатов необходимо увеличить число изучаемых полей зрения до 100 и более. Из вышеизложенного следует, что для описания тугоплавкого скелета необходимо применять комплексные методы исследований – с помощью трансмиссионного электронного микроскопа устанавливать существование скелета в композиции и затем определять его смежность и величину двугранного угла. Необходимо отметить, что на оптическом микроскопе с достаточной степенью точности можно определять смежность и двугранные углы в композиционных материалах с размером тугоплавких частиц более 1 мкм. Для исследования тугоплавкого скелета ультрадисперсных материалов следует применять метод дифракции обратно рассеянных электронов (electron backscatter diffraction – EBSD) [36]. Этот метод позволяет изучить структуру поверхности кристаллов и, в зависимости от их ориентационного расположения, выявить межзеренную границу. Применение рентгеноспектрального анализа путем прямой бомбардировки поверхности шлифа пучком электронов является непригодным для исследования межзеренных границ. Это связано с тем, что

при напряжении 20 кВ независимо от фокусировки электронного луча в металлах Fe, Co, Ni, Cu возникает зона возбуждения ~ 700 нм. Это означает, что все прослойки связки толщиной менее 700 нм не могут быть обнаружены этим методом.

Одним из эффективных методов изучения прослоек связующей фазы на межзеренных границах являются трансмиссионные электронные микроскопы (ТЕМ), оснащенные энергодисперсионными анализаторами рентгеновских лучей (ЕДХ). Приборы ТЕМ/ЕДХ позволяют выявить на межзеренных границах присутствие других атомов, например Ti, Cr, Ta и т. п. Превосходные результаты по изучению состава межзеренных границ получают с помощью томографии атомного зондирования (atom probe tomography – АРТ) в сочетании с трансмиссионной электронной микроскопией высокого разрешения [37–39].

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТУГОПЛАВКОГО СКЕЛЕТА

German R. M. [19] на модели, состоящей из помещенных в жидкость двух сросшихся сферических частиц, показал, что смежность зависит от объемного содержания твердой фазы и величины двугранного угла, при этом увеличение обоих параметров ведет к увеличению смежности. Модель, рассмотренная в [19], упрощена и не отражает всего многообразия структур композиционных материалов. Тем не менее, на этой модели получены важные результаты по влиянию двугранного угла, смежности, объемного содержания тугоплавких частиц на формирование скелета. Автор [19] отмечает хорошее согласие полученных результатов с экспериментальными данными. Научные положения, развитые в [19], подтверждены экспериментальными исследованиями [40], в которых установлена прямая зависимость величины двугранного угла и смежности. В композициях VC–Co, NbC–Co, TiC–Co, HfC–Co, содержащих 20 % (по массе) Co, двугранные углы соответственно были равны 8,0, 16,5, 25,0, 37,5 град и этим композициям соответствовали следующие значения смежности: 0,13, 0,27, 0,29, 0,31.

Авторы [20] провели исследования на модельной системе, представленной ячейкой в виде ромбического додекаэдра. Ячейка содержит частицу постоянной величины и определенное количество жидкости. Было установлено [20], что в период жидкофазного спекания минимальная энергия системы достигается при определенном значении двугранного угла и конфигурации тугоплавких частиц, при этом в системе одновременно существуют контактная твердое тело–твердое тело и межфазная твердое тело–жидкость поверхности.

В исследованиях формирования тугоплавкого скелета центральное место принадлежит теории образования равновесной формы кристалла. Согласно теореме Гиббса–Кюри, равновесной форме кристалла соответствует минимум энергии. Развивая эту теорему, Вульф ввел ограничение на изменение поверхностей граней кристалла и получил соотношение, описывающее равновесную форму кристалла в собственном расплаве [41]:

$$\frac{F_1^s}{l_1} = \frac{F_2^s}{l_2} = \frac{F_3^s}{l_3} = \dots = \frac{F_i^s}{l_i} = \text{const},$$

где  $F_i^s$  – поверхностная энергия  $i$ -й грани,  $l_i$  – высота пирамиды, построенной на грани как на основании с вершиной в центре кристалла.

Отношение  $\frac{F_i^s}{l_i}$ , умноженное на два, называют константой Вульфа  $2\frac{F_i^s}{l_i} = W$ . Константа Вульфа является величиной постоянной для данного кристалла и его равновесной формы. Из теоремы Вульфа следует, что только кристаллы, имеющие равновесные формы, могут неограниченное время находиться в равновесии с окружающим расплавом. Если на какой-либо грани изменить величину поверхностной энергии, то грань, для которой  $2\frac{F_i^s}{l_i} > W$ , будет растворяться, а грань, для которой  $2\frac{F_i^s}{l_i} < W$ , будет зарастать и в конечном итоге кристалл примет новую равновесную форму. Следует отметить, что Вульф вывел вышеуказанные соотношения для однокомпонентной системы, тем не менее, как показал В. К. Семенченко [42], они справедливы также и для многокомпонентных систем. Если в расплаве находятся два кристалла, которые имеют равновесную форму, например форму октаэдров, то после их срастания по одной из граней соотношение Вульфа нарушится, так как поверхностная энергия на границе твердое тело–твердое тело не равна поверхностной энергии на межфазной границе твердое тело–расплав. Это приведет к изменению геометрической формы кристаллов. В конечном итоге два сросшихся кристалла создадут равновесный двугранный угол и новые равновесные формы каждого из кристаллов. Из соотношения Вульфа следует, что при образовании тугоплавкого скелета происходит изменение геометрической формы всех кристаллов, принимающих участие в формировании скелета.

В некоторых металлических расплавах тугоплавкие частицы теряют свою кристаллографическую огранку и приобретают сферическую форму. Для таких кристаллов соотношение Вульфа не может быть применено. Wapen R. [43] показал, что форма тугоплавких частиц в расплаве металла зависит от соотношения средней поверхностной энергии  $\bar{\gamma}$  и энергии габитусной грани  $\gamma'$ . Для соотношения  $\bar{\gamma}/\gamma' < 0,58$  форма частиц определяется их кристаллографической анизотропией. В этих условиях кристаллы имеют хорошо ограниченную форму, например, кристаллы карбида вольфрама в расплавах никеля или кобальта. При соотношении  $\bar{\gamma}/\gamma' = 0,58-0,71$  наблюдается скругление углов частиц, а при  $\bar{\gamma}/\gamma' = 0,71-1,00$  тугоплавкие частицы принимают форму сферы, например, в расплаве железа кристаллы карбида титана принимают сферическую форму. Если межфазная энергия твердое тело–жидкость имеет высокие значения, то энергетически более выгодным становится образование частиц с минимальной поверхностью, т. е. сферической. Сферические частицы срастаются по плоской поверхности и, несмотря на то, что поверхностная энергия межзеренной границы меньше средней поверхностной энергии кристалла, его сферическая форма сохраняется, при этом изменяется радиус частиц и их пространственная ориентация.

В [21, 23, 24] рассмотрена модель композиционного материала, в которой при формировании скелета учитывали изменение геометрической формы кристалла. Кроме того, композиционный материал состоял из сколь угодно большого количества частиц любой геометрической формы. Для исследований был выбран классический хорошо разработанный термодинамический

метод Дж. В. Гиббса [44]. Исследованиями [22] показано, что образование кристаллами равновесных двугранных углов ведет к снижению внутренней энергии системы, следовательно, в определенных условиях процесс формирования тугоплавкого скелета протекает самопроизвольно. В результате исследования [21] процесса консолидации тугоплавких частиц в композиционных материалах было обосновано условие, при выполнении которого формируется тугоплавкий скелет с равновесными двугранными углами

$$\gamma_{\text{T-T}} < 2g\gamma_{\text{T-ж}}, \quad (2)$$

где  $g$  – коэффициент, учитывающий изменение геометрической формы частиц в процессе формирования скелета.

Если условие (2) не выполняется, т. е.  $\gamma_{\text{T-T}} > 2g\gamma_{\text{T-ж}}$ , то в неограниченном объеме жидкости тугоплавкий скелет не образуется. Необходимо отметить, что в исследованиях [21] оперировали поверхностной энергией, усредненной по всем граням кристалла, т. е. не учитывали анизотропию поверхностной энергии граней кристалла. В связи с этим, в кристаллах с сильно выраженной анизотропией поверхностной энергии могут быть такие сочетания граней, для которых условие (2) выполняется и возможно срастание кристаллов по некоторым граням. Экспериментальными исследованиями [9] установили, что в композициях 90W–7Ni–3Fe и 90W–6Ni–4Cu при полном совпадении структуры контактных граней вольфрама, а также при их малоугловой разориентировке, имеет место срастание частиц вольфрама. При больших углах разориентировки между частицами вольфрама находится прослойка связующего металла. Исходя из модели кристалла, в котором отсутствует поверхностный слой и объемная структура кристалла распространяется до плоскости его грани, авторы [29] предлагают рассматривать ориентационное, размерное и химическое соответствие кристаллических решеток при соприкосновении двух кристаллов. На примере композиции Ti(C,N)–Ni доказано [45], что при химическом соответствии достигается минимальное значение термодинамического потенциала и, как следствие, происходит срастание кристаллов. В реальных кристаллах в поверхностном слое отсутствует кристаллическая структура, атомы поверхностного слоя имеют разорванные связи, в результате чего находятся в несимметричном силовом поле. Это ведет к тому, что количество атомов в единице объема поверхностного слоя выше, чем в ядре кристалла. Кроме того, в поверхностном слое количество вакансий также выше, чем в объеме кристалла [46]. В период формирования кристалла на его поверхность выходят дислокации. Число молекулярных слоев, из которых состоит поверхностный слой, для различных материалов колеблется в пределах 1,0–4,0 [47], толщина молекулярного слоя принимается равной периоду кристаллической решетки. Тем не менее применение идеализированных моделей кристалла, изложенных в работах [29, 45], является полезным для понимания процессов, протекающих при образовании тугоплавких скелетов.

В композициях, в которых  $\gamma_{\text{T-T}} > 2g\gamma_{\text{T-ж}}$ , образуются неравновесные двугранные углы [48], например, в композициях WC–Co, WC–Ni, TiC–Co, TiC–Ni, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Co. Условие (2) выполняется для композиций WC–Cu, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Cu, Ni–Pb, Cu–Pb. В процессе спекания в этих композициях образуются равновесные двугранные углы [49].

Анализ результатов термодинамических исследований показал, что значения поверхностных энергий на межфазных границах существенно влияют на формирование тугоплавкого скелета. В табл. 1 приведены данные поверхно-

стных энергий в системах карбид металла–кобальт, полученные в условиях равновесия кристалла с расплавом [50], а также представлены усредненные по граням значения  $\gamma_{T-T}$ ,  $\gamma_{T-ж}$ ,  $\gamma_{T-г}$ , полученные при температурах 1670–1723 К. Несмотря на большую погрешность, экспериментальные данные (табл. 1) позволяют оценить и сопоставить значения поверхностных энергий карбидов TiC, TaC, WC.

**Таблица 1. Поверхностная энергия в системах карбид металла–кобальт [50]**

Система	Поверхностная энергия карбида $\gamma_{T-T}$ , Дж/м <sup>2</sup>	Энергия поверхности раздела кобальт–карбид $\gamma_{T-ж}$ , Дж/м <sup>2</sup>	Энергия на границе зерен карбида $\gamma_{T-г}$ , Дж/м <sup>2</sup>
TiC–Co	2,215±0,200	0,505±0,200	0,885±0,300
TaC–Co	2,400±0,200	0,550±0,200	0,960±0,300
WC–Co	2,475±0,200	0,575±0,200	0,990±0,300

Композиции TiC–Co, TaC–Co, WC–Co демонстрируют высокие значения межфазной энергии карбид металла–газ (см. табл. 1), поэтому замена двух поверхностей карбид металла–газ (MeC/газ) на одну MeC/MeC всегда ведет к уменьшению энергии дисперсной системы твердое тело–газ и, следовательно, к образованию тугоплавкого скелета. Этот процесс протекает в период твердофазного спекания композиции. Особенности образования тугоплавкого скелета в период твердофазного спекания рассмотрены в работах [51, 52]. Авторы отмечают, что изменение формы тугоплавких частиц и образование контактов частиц происходит преимущественно в результате диффузии компонентов в твердой фазе. Скорость диффузионных процессов в период твердофазного спекания малая. В композиции WC–Co коэффициент диффузии вольфрама в Co-фазе при температуре 1470 К равен  $D_{W(Co,C)} = (10–100) \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$  [52]. В этих условиях формируется неравновесный тугоплавкий скелет, который разрушается при появлении жидкой фазы в начальный период жидкофазного спекания композиции.

Принимая во внимание малые скорости диффузии, твердофазное спекание применяют для получения нано- и ультрадисперсных композиций. Для этой цели используют интенсивные методы спекания – горячего прессования (HP) [53], горячего изостатического прессования (HIP) [54], электроискрового спекания (spark plasma sintering (SPS) [55]), спекания высокочастотным индукционным нагревом (high frequency induction heated sintering (HFJHS) [56]), быстрого компактирования (rapid omni compaction (ROC) [57]), спекания в пульсирующей плазме (pulse plasma sintering (PPS) [58]), сверхвысокого скоростного горячего прессования (ultrahigh pressure rapid hot consolidation (UPRC) [59]). Некоторые режимы спекания нанодисперсных порошков WC и Co приведены в табл. 2.

Автор настоящего обзора не обнаружил в литературе описания исследований по формированию тугоплавкого скелета в композициях, полученных по режимам, приведенным в табл. 2. Имеется только ограниченное количество теоретических исследований, посвященных консолидации кристаллических наночастиц [61, 62]. В двухфазной системе, состоящей из наночастиц  $\alpha$  и дисперсионной среды  $\epsilon$ , где дисперсионной средой могут быть газообразная фаза или жидкость, изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  при консолидации наночастиц описывается выражением [62]

$$\Delta G = \frac{1}{3} (\gamma_{\alpha\alpha} - 2g\gamma_{\alpha\epsilon}) \Delta S_{\alpha\alpha} + \frac{2}{3r} (\gamma_{\alpha\alpha} - \gamma_{\alpha\epsilon}) \sum_{i=1}^k m_i^\alpha v_i^m,$$

где  $\Delta S$  – изменение площади межфазных поверхностей;  $\gamma$  – поверхностное натяжение;  $m$  – количество компонента  $i$ ;  $\mu$  – химический потенциал компонента;  $r$  – размер наночастицы;  $v_i^m$  – мольный объем компонента; индексы  $\alpha$ ,  $\alpha\alpha$  и  $\alpha\epsilon$  указывают, что обозначенные ими физические величины относятся к соответствующей фазе или межфазной поверхности.

**Таблица 2. Спекание смесей WC–Co по различным технологиям [60]**

Технология спекания	Температура спекания, °C	Выдержка, с	Скорость нагрева, град/мин	Давление, МПа	Состав исходных смесей	Размер исходных частиц WC, нм	Относительная плотность, %	Размер частиц WC после спекания, нм
HP	1300	5400	–	25	WC–11Co	80	100	780
HIP	1000	3600	–	150	WC–10Co	–	100	~ 400
SPS	1100	600	150	60	WC–12Co + 1VC	40–250	95,94	470
HFHS	1200	55	1400	60	WC–10Co	100	99,4	323
ROC	1000	10	–	830	WC–8Co	~ 100	–	150
UPRC	1200	900	200	1000	WC–10Co	50	99,4	~ 100

Консолидация наночастиц происходит при условии  $\Delta G < 0$ . Следует отметить, что проведение исследований по формированию тугоплавких скелетов в нано- и ультрадисперсных композициях является чрезвычайно важным, так как позволит объяснить ряд уникальных свойств этих материалов.

В рассматриваемых композициях окончательное формирование тугоплавкого скелета происходит в период жидкофазного спекания. Изменение свободной энергии Гельмгольца ( $\Delta F$ ) при жидкофазном спекании композиции описывается выражением [25]

$$\Delta F = -\frac{1}{3} (S_{\text{т-г}} \cos \Theta + S_{\text{ж-г}}) \gamma_{\text{ж-г}} + \frac{1}{3} (\gamma_{\text{т-г}} - 2g\gamma_{\text{т-ж}}) \Delta S_{\text{т-г}} + \frac{1}{3} \gamma_{\text{т-ж}} \Delta S_{\text{т-ж}} + \frac{1}{3} \gamma_{\text{т-т}} \Delta S_{\text{т-т}} + \sum_i m_i \Delta \mu_i, \quad (3)$$

где  $\Theta$  – краевой угол смачивания; индексы т-г, ж-г, т-т, т-ж указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей межфазной поверхности.

Краевой угол  $\Theta$ , который входит в первое слагаемое выражения (3), свидетельствует о влиянии смачиваемости на консолидацию тугоплавких частиц. Чем меньше краевой угол смачивания, тем интенсивнее происходит разрушение контактов частиц, что способствует более быстрой усадке спекаемого изделия. В выражении (3) слагаемое  $\frac{1}{3} (S_{\text{т-г}} \cos \Theta + S_{\text{ж-г}}) \gamma_{\text{ж-г}}$  описывает изменение свободной энергии Гельмгольца на первом этапе спекания, в течение



ние которого произошло полное удаление газообразной фазы из спекаемого брикета. После удаления газообразной фазы действие краевого угла  $\Theta$  на консолидацию частиц прекращается. Второе слагаемое описывает процесс формирования скелета из частиц. Основной движущей силой этого процесса является изменение площади контактной поверхности частиц ( $\Delta S_{T-T}$ ). Образование тугоплавкого скелета возможно при следующем соотношении поверхностных натяжений  $\gamma_{T-T} < 2g\gamma_{T-ж}$  – в этих условиях в композиции образуются равновесные двугранные углы. Если в композиции недостаточный объем жидкости, то частицы не могут принять равновесную форму – они образуют неравновесные двугранные углы. Структура такой композиции также неравновесная и при соприкосновении этого композиционного тела с жидкой фазой происходит поглощение последней до момента образования равновесных двугранных углов или разделения частиц жидкостью [63]. В некоторых композициях при достаточном количестве жидкости тугоплавкий скелет не образуется, и в композиции сохраняются частицы, окруженные жидкостью. В период формирования тугоплавкого скелета решающую роль играет второе слагаемое выражения (3) и на завершающем этапе – третье и четвертое, которые описывают рост частиц. В период роста частиц одновременно происходят два конкурирующих процесса – деконсолидация тугоплавкого скелета и консолидация частиц. Это означает, что в присутствии жидкой фазы тугоплавкий скелет представляет собой динамичную структуру.

В композициях с хорошей растворимостью компонентов твердой фазы в жидкой, например WC–Co, WC–Ni, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni, образование тугоплавкого скелета и рост частиц происходят преимущественно по механизму растворение–осаждение [51]. В композициях, в которых растворимость компонентов твердой фазы в жидкой очень малая, например в композиции Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Cu, тугоплавкий скелет образуется в результате коалесценции частиц [10]. В некоторых композициях, например W–Fe,Ni, W–Fe,Cu, одновременно протекают оба механизма образования тугоплавкого скелета. Кинетика и механизм формирования структуры композиционных материалов в период жидкофазного спекания детально рассмотрены R. M. German [64].

В композиционных материалах, состоящих из двух тугоплавких фаз (например, частиц фазы  $\alpha$  и  $\beta$ ) и связки  $\epsilon$ , при выполнении условия  $2g_\alpha\gamma_{\alpha\epsilon} > \gamma_{\alpha\alpha}$ ,  $2g_\beta\gamma_{\beta\epsilon} > \gamma_{\beta\beta}$ ,  $g_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\epsilon} + g_{\alpha\beta}\gamma_{\beta\epsilon} > \gamma_{\alpha\beta}$  образуются два взаимно проникающих тугоплавких скелета [23]. Такими композициями являются TiB<sub>2</sub>–SiC–(Ni,Cr), TiB<sub>2</sub>–TiN–(Ni,Mo), (Ti,W)C–WC–Co и т. п. Для описания структуры тугоплавких скелетов в этих материалах используют следующие стереометрические характеристики – объемное содержание фаз  $V_\alpha$ ,  $V_\beta$ ,  $V_\epsilon$ , удельные поверхности фаз  $S_V^\alpha$ ,  $S_V^\beta$ ,  $S_V^\epsilon$ , удельные контактные и межфазные поверхности  $S_V^{\alpha\alpha}$ ,  $S_V^{\beta\beta}$ ,  $S_V^{\alpha\beta}$ ,  $S_V^{\alpha\epsilon}$ ,  $S_V^{\beta\epsilon}$ , среднюю хорду частиц и прослоек связки  $l_\alpha$ ,  $l_\beta$ ,  $l_\epsilon$ , смежность по контактным и межфазным поверхностям  $C_{\alpha\alpha} = S_V^{\alpha\alpha}/S_V^\alpha$ ,  $C_{\beta\beta} = S_V^{\beta\beta}/S_V^\beta$ ,  $C_{\alpha\epsilon} = S_V^{\alpha\epsilon}/S_V^\epsilon$ ,  $C_{\beta\epsilon} = S_V^{\beta\epsilon}/S_V^\epsilon$ . Чтобы получить все семейство стереометрических характеристик достаточно экспериментально определить пять независимых из них и остальные вычислить, используя формулы, приведенные в работе [65]. В композиции (Ti,W)C–WC–Co, содержащей (% (по объему)) 40,0WC, 52,2(Ti,W)C и 7,8Co, после завершения жидкофазного спекания образовалась структура из двух взаимно проникающих карбидных скелетов, которая имела следующие стереометрические характе-

ристики:  $V_{WC} = 0,400$ ,  $V_{TiC} = 0,522$ ,  $V_{Co} = 0,078$ ,  $S_V^{WC} = 1200 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$ ,  $S_V^{TiC} = 1258 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$ ,  $S_V^{WC/WC} = 200 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$ ,  $S_V^{TiC/TiC} = 267 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$ ,  $S_V^{WC/TiC} = 567 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$ ,  $S_V^{WC/Co} = 233 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$ ,  $S_V^{TiC/Co} = 157 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$  [66]. Используя эти данные, вычислили значения смежности для двух взаимно проникающих скелетов  $C_{WC/WC} = 0,1667$ ,  $C_{(Ti,W)C/(Ti,W)C} = 0,2122$ . Если при определенном соотношении поверхностных энергий в композиции частицы  $\alpha$  не образуют скелет, то формируется скелет только из тугоплавких частиц  $\beta$ , при этом частицы  $\beta$  могут консолидироваться в конгломераты, что ведет к образованию мезоструктурных композиций [23].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТУГОПЛАВКОГО СКЕЛЕТА

### Состав и структура межзеренных границ

Наиболее глубокие исследования состава и структуры межзеренных границ выполнены на композиционных материалах WC–Co, WC–TiC–Co, WC–ZrC–Co, WC–NbC–Co, WC–TaC–Co. Применив высокоразрешающий трансмиссионный электронный микроскоп, оснащенный энергетическим дисперсионным анализатором рентгеновских лучей (ТЕМ/EDX), а также томографию атомного зондирования (АРТ), авторы [15, 16, 39] установили, что в композиции WC–Co на границе WC/WC находится моноатомный слой кобальта. Атомы кобальта были также обнаружены на межзеренных границах WC/(MeC) в композициях WC–TiC–Co, WC–ZrC–Co, WC–NbC–Co, WC–TaC–Co (табл. 3). После введения в композицию WC–Co карбидов VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC, ZrC, NbC на межзеренной границе WC/WC были обнаружены атомы V, Cr, Ti, Zr и Nb [15, 16, 18, 39, 67–69]. Кроме того, межзеренные границы WC/WC адсорбировали примеси бора, фосфора и железа, которые присутствовали в композиционных материалах [39]. Исходя из вышеизложенных результатов исследований, в композиции WC–Co структуру границы WC/WC можно представить состоящей из двух поверхностных слоев контактирующих частиц WC, между которыми расположены слои атомов кобальта, атомов легирующих элементов, а также примесей.

**Таблица 3. Межфазная граница WC/(Me,W)C, изученная с помощью АРТ [39]**

Сплав	Co (атомы)	Монослой
WC–TiC–Co	7170	0,46
WC–TiC–Co	17407	0,56
WC–ZrC–Co	11907	0,41
WC–NbC–Co	37991	1,02
WC–NbC–Co	2861	0,37
WC–TaC–Co	952	0,35
WC–TaC–Co	6759	0,75
WC–TaC–Co	1063	0,74

Принимаем, что поверхностный слой частиц WC состоит из монослоя атомов вольфрама и углерода, при этом толщина монослоя равна периоду решетки WC и толщина монослоя атомов кобальта также равна периоду ре-

сетки Со-фазы. Карбид вольфрама имеет гексагональную элементарную ячейку, для которой определены следующие параметры  $a = 0,29064$  нм,  $c = 0,28374$  нм [70]. В композиции WC–Со кобальтовая фаза имеет кубическую элементарную ячейку с параметром  $a = 0,3544$  нм [71]. Таким образом, в композиции WC–Со минимальная толщина границы WC/WC составляет  $\sim 1$  нм. Максимальная толщина границы WC/WC определяется толщиной поверхностных слоев контактирующих частиц WC и толщиной прослойки атомов кобальта, которая не имеет кристаллической структуры. В свете полученных экспериментальных данных [15–18] возник вопрос – прослойку какой толщины в композиционном материале можно считать связующей фазой. Очевидно, что прослойкой Со-фазы можно считать такую ее толщину, когда в ней имеется структура и свойства Со-фазы на макроуровне. Это требование может быть выполнено, если в прослойке имеется кристаллическая решетка Со-фазы. Автор [72] доказал, что минимальный радиус кристаллического ядра составляет три координационные сферы. Расчет показывает, что для объемноцентрированной кубической решетки минимальный диаметр кристаллического ядра составляет  $\sim 1$  нм, для гранецентрированной –  $\sim 1,2$  нм. Если к такому диаметру ядра прибавить толщину поверхностного слоя, то получим минимальную толщину прослойки  $\sim 2,2$  нм. Все прослойки толщиной менее 2,2 нм не имеют кристаллической структуры и не могут рассматриваться как Со-фаза. Эти прослойки следует отнести к структуре контактной зоны частиц. Исходя из этих данных, получаем толщину границы WC/WC  $\sim 3$  нм. Эта зона обладает повышенной энергией, особыми термодинамическими, химическими, физическими и механическими свойствами. В теории поверхностных явлений она рассматривается как отдельная фаза. В контактной зоне WC/WC толщиной более 3 нм атомы кобальта образуют прослойки с кристаллической структурой. Это означает, что частицы WC разделены прослойкой Со-фазы. Структура такой зоны состоит из трех слоев – межфазной границы WC/Со, прослойки Со-фазы и следующей границы WC/Со.

В композиции WC–Со карбидный скелет непосредственно контактирует с кобальтовой связкой, поэтому важно знать состав и структуру межфазной границы WC/Со. Эта зона состоит из поверхностного слоя частиц WC и поверхностного слоя Со-фазы. Минимальная толщина межфазной границы WC/Со составляет  $\sim 0,7$  нм. Состав и структура межфазной границы WC/Со оказывает существенное влияние на процесс роста частиц WC. Исследованиями [73] установлено, что V, Cr и Ta замедляют рост частиц WC. В связи с этим выполнен ряд исследований по содержанию этих элементов на межфазной границе WC/Со, при этом авторы [15, 16, 18, 39, 67–69] установили, что V, Cr, Ta и Mn адсорбируются на границе WC/Со. Наиболее эффективным ингибитором роста частиц WC является ванадий, который образует до четырех атомных слоев. Тантал является слабым ингибитором роста частиц WC. На границе WC/Со осаждается только 0,2 монослоя атомов тантала [39].

#### **Влияние технологических параметров на формирование тугоплавкого скелета**

В настоящее время имеется ограниченное количество опубликованных результатов исследований по влиянию технологических параметров на формирование тугоплавкого скелета. Исследователи [27] для получения различных значений смежности карбидного скелета в композиции WC–16Со применили несколько технологий – свободное спекание, свободное спекание с после-

дующим отжигом при температуре жидкофазного спекания, горячее прессование, а также горячее прессование и отжиг, при этом установили, что отжиг при температуре 1590 К в течение 60 мин несущественно влияет на значения смежности. Обработка твердосплавных образцов в период жидкофазного спекания в среде аргона давлением 5 МПа позволила увеличить предел прочности при изгибе мелкозернистых твердых сплавов в 1,6 раза и среднезернистых в 1,4 раза [28]. Этот результат достигнут вследствие упрочнения межзеренных границ WC/WC.

Одним из эффективных методов воздействия на структуру тугоплавкого скелета является высокотемпературная обработка спеченных композиций металлическими расплавами. Если спеченное композиционное изделие нагреть выше температуры плавления связки и затем поместить его в равновесный по составу расплав металла, то изделие поглощает этот расплав, при этом содержание жидкой фазы в нем может увеличиться в 4 раза. В связи с тем, что спеченное изделие является беспористым, его объем увеличивается в 1,8 раза [48]. Поглощение металлических расплавов беспористыми композиционными изделиями получило название явления ПМР. Состояние тугоплавкого скелета в композиции, образование равновесной формы кристаллов, соотношение поверхностных энергий на границе фаз являются основными факторами, под действием которых в композиционных материалах возникает явление ПМР. Явление ПМР имеет место в композиционных материалах, в которых тугоплавкие частицы образуют неравновесные двугранные углы. При взаимодействии спеченного изделия с расплавом металла последний проникает по межзеренным границам, в результате чего происходит замена одной межзеренной поверхности твердое–твердое на две межфазные поверхности твердое тело–жидкость. Этот процесс сопровождается перестройкой тугоплавкого скелета [48]. Стереологические исследования показали, что образцы, полученные путем обработки металлическими расплавами, имеют меньшие значения смежности по сравнению с образцами, полученными по традиционной технологии порошковой металлургии, и обладают более высокими физико-механическими свойствами [74]. В табл. 4 представлены данные по структуре и физико-механическим свойствам образцов WC–10Co, которые были получены по традиционной технологии порошковой металлургии и, используя явление ПМР, путем обработки расплавом кобальта образцов WC–6Co. После поглощения расплава кобальта образцы 2–4 имели 9,5 % (по массе) Co-фазы. Такое же содержание Co-фазы было в образцах 1.

В табл. 4 даны следующие обозначения:  $S_V^{WC/Co}$  – удельная площадь межфазной поверхности WC/Co;  $C_{WC}$  – смежность;  $\bar{d}_{WC}$  – усредненный размер частиц WC;  $R_{bm}$  – предел прочности при изгибе;  $R_{cm}$  – предел прочности при сжатии;  $\epsilon_{общ}$  – общая деформация;  $\epsilon_{пл}$  – ее пластическая составляющая;  $k_{th}$  и  $k_{fc}$  – соответственно пороговый и критический коэффициенты интенсивности напряжений.

Данные, представленные в табл. 4, позволяют проследить влияние некоторых параметров тугоплавкого скелета, в частности смежности, на физико-механические свойства твердых сплавов WC–Co. Из табл. 4 следует, что образцы 1, полученные по традиционной технологии порошковой металлургии, и образцы 2–4, полученные путем обработки сплава WC–6Co расплавом кобальта, имеют одинаковый размер частиц WC, содержание фаз и отличаются значениями межфазной поверхности WC/Co и смежностью. Образцы 2–4 имеют меньшее значение смежности и более развитую межфазную поверх-

ность WC/Co. Эти отличия оказали влияние на физико-механические свойства композиции WC–Co. После обработки расплавом кобальта увеличились предел прочности при изгибе  $R_{bm}$ , общая деформация  $\epsilon_{общ}$ , ее пластическая составляющая  $\epsilon_{пл}$ , а также усталостная трещиностойкость.

**Таблица 4. Структура и свойства сплава WC–10Co [74]**

№ образца	Образец	Структура			Состав Со-фазы, % (по массе)			Свойства					
		$S_V^{WC/Co}$ мм <sup>2</sup> /мм <sup>3</sup>	$C_{WC}$	$\bar{d}_{WC}$ , мкм	W	Co	легирующий элемент	$R_{bm}$ , МПа	$R_{см}$ , МПа	$\epsilon_{об}$ , %	$\epsilon_{пл}$ , %	$K_{th}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>	$K_{fc}$ , МПа·м <sup>0,5</sup>
1	WC–10Co	805	0,623	3,63	12,2	87,8	–	2310	4550	1,4	0,8	7,4	11,0
2	WC–10Co*	910	0,570	3,64	11,6	88,4	–	2530	4460	1,8	1,1	8,0	11,7
3	WC–10Co, Si*	950	0,556	3,63	9,1	89,7	1,2Si	2620	4470	2,2	1,5	8,7	12,6
4	WC–10Co, Si, Ni*	950	0,556	3,63	10,5	69,8	18,5Ni, 1,2Si	2680	4370	2,6	1,8	10,2	13,8

\* Образцы 2–4 получены путем обработки образцов WC–6Co расплавами кобальта.

Явление ПМП может быть использовано для введения в композиционные материалы различных химических элементов и таким путем также влиять на формирование тугоплавкого скелета. Кремний является поверхностно-активным элементом для композиции WC–Co [75]. Кроме того, кремний образует достаточно прочные связи с Co, W и C. Это означает, что, адсорбируясь на WC/WC и WC/Co границах, кремний упрочняет их, что способствовало повышению физико-механических свойств образцов WC–10Co, Si. С другой стороны, кремний стабилизирует гексагональную модификацию Со-фазы. Это ведет к ухудшению усталостных свойств композиции WC–Co [76]. Никель стабилизирует кубическую модификацию Со-фазы. Совместное легирование кремнием и никелем (образец 4) позволило получить наилучшие свойства образцов WC–10Co. Этот пример показательный тем, что наиболее эффективное улучшение свойств материала достигается путем комплексного воздействия как на формирование тугоплавкого скелета, так и на состав и структуру фаз.

Основные положения управления формированием тугоплавкого скелета в композиционных материалах сформулированы В. П. Бондаренко в [77] и развиты в [29, 78]. По мнению авторов [29], на формирование тугоплавкого скелета оказывают влияние следующие технологические параметры – продолжительность размолла смеси, форма частиц, режимы спекания, термоциклирование в период жидкофазного спекания, скорость охлаждения, внешние воздействия на изделие в период и после спекания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тугоплавкий скелет, как физический объект, описывается следующими параметрами – смежностью частиц и двугранным углом. Для определения значений этих величин применяют методы стереологии. Структура межзеренной границы тугоплавких частиц включает два поверхностных слоя контактирующих частиц, между которыми находится слой атомов связки, а также атомов легирующих элементов, например Ti, Cr, V, Zr, Nb, и примесей. В зависимости от соотношения поверхностных энергий в композиционных материалах формируются равновесные или неравновесные двугранные углы. На структуру тугоплавкого скелета оказывают влияние ряд технологических факторов – обработка спеченных композиционных изделий расплавами металлов, введение поверхностно активных элементов, всестороннее обжигание в среде газа в период жидкофазного спекания, форма частиц и др.

Несмотря на использование передовых методов исследований (ТЕМ, ТЕМ/EDX, SEM, EBSD, АРТ) и полученные весомые результаты, в настоящее время все еще остается недостаточно изученной структура межзеренных и межфазных границ, а также их влияние на свойства композиционных материалов. Глубокие исследования структуры этих границ дают возможность разработать эффективные методы упрочнения тугоплавкого скелета, что позволит получить более высокие физико-механические свойства композиционных материалов.

Важным параметром, влияющим на формирование тугоплавкого скелета, является поверхностная энергия. В настоящее время отсутствуют совершенные и надежные методы определения поверхностной энергии на межзеренной границе твердое тело–твердое тело и межфазной твердое тело–жидкость. Это не позволяет эффективно управлять процессом формирования тугоплавкого скелета путем воздействия на образование двугранных углов, тугоплавких частиц заданной формы и их смежности. Успешное решение этих проблем открывает перспективу для целенаправленного применения поверхностно активных элементов. Актуальными остаются исследования влияния технологических параметров на формирование тугоплавкого скелета, а также установления корреляционной зависимости свойств композиционных материалов от структуры тугоплавкого скелета, состава и состояния межзеренных и межфазных границ.

*Виконано аналіз робіт, присвячених теоретичним та експериментальним дослідженням формування тугоплавкого скелету в композиційних матеріалах. Показано, що основними параметрами, які описують тугоплавкий скелет, є суміжність частинок та двогранный кут. В теорії формування тугоплавкого скелету досягнуто певні результати із взаємозв'язку величин двогранного кута, суміжності, складу фаз, умов формування скелету. Описано склад та структуру міжфазних меж тугоплавкого скелету та обґрунтовано товщину контактної зони частинок. Розглянуто різні технології активного впливу на формування тугоплавкого скелету і окреслено шляхи подальших досліджень в цій області.*

**Ключові слова:** композиційні матеріали, тугоплавкий скелет.

*Papers on theoretical and experimental investigations into the formation of a refractory skeleton in composite materials have been analyzed. It has been shown that the critical parameters that describe the refractory skeleton are the contiguity of particles and dihedral angle. In the theory of the formation of a refractory skeleton certain results have been achieved in the establishing of interrelationship between the values of dihedral angle, contiguity, concentration of phases, and the conditions for the skeleton formation. The composition and structure of interphase boundaries of the refractory skeleton have been described and the thickness of the*

particles contact zone has been substantiated. Various technologies that allow one to actively influence the formation of the refractory skeleton have been considered and ways of the further investigations in the field have been suggested.

**Keywords:** composite material, refractory skeleton.

1. Gurland J. The fracture strength of sintered WC-Co alloys in relation to composition and particle spacing // Trans. Met. Soc. AIME. – 1963. – **227**, N 10. – P. 1146–1150.
2. Lay S., Vicens J., Osterstock F. High temperature creep of WC-Co alloys // J. Mater. Sci. – 1987. – **22**, N 4. – P. 1310–1322.
3. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 328 с.
4. Fry P. R., Garrett G. G. Fatigue crack growth behaviour of tungsten carbide-cobalt hard-metals // J. Mater. Sci. – 1988. – **23**. – P. 2325–2338.
5. Schleinkofer U., Sockel H. G., Görting K., Heinrich W. Fatigue of hard metals and cermets – new results and a better understanding // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1997. – **15**, N 1–3. – P. 103–112.
6. Sigl L. S., Exner H. E. Experimental study of the mechanics of fracture in WC-Co alloys // Metallurg. Transact. A. – 1987. – N 7–12. – P. 1299–1308.
7. Schmid H. G., Mari D., Benoit W., Bonjour C. The mechanical behavior of cemented carbides at high temperatures // Mater. Sci. Eng. A. – 1988. – **106**, N 1–2. – P. 3453–3461.
8. Мультианов А. С. Особокрупнозернистые сплавы WC-Co для оснащения породоразрушающего инструмента горных машин // Физическая мезомеханика. – 2002. – **5**, № 4. – С. 113–116.
9. Макарова Р. В., Теодорович О. К., Францевич И. Н. О явлении коалесценции при жидкофазном спекании в системах вольфрам-никель-железо и вольфрам-никель-медь // Порошк. металлургия. – 1965. – № 7. – С. 45–52.
10. Гетьман О. И., Лесник Н. Д., Минакова Р. В., Хоменко Е. В. Формирование структуры при спекании в присутствии жидкой фазы в системах Cr-Cu-металл семейства железа. 1. Система Cr-Cu // Там же. – 2006. – № 5/6. – С. 3–9.
11. Kubelik J., Navara E., Prochazka V. Untersuchungen an Sinterbroze – Verbundlagern // Neue Hütte. – 1961. – **1**, N 2. – S. 115–118.
12. Missol W. Przyczyny wyciekania ołowiu podczas spiekania lozyskowych brązów ołowiwych // Pr. Inst. Hutn. – 1963. – **15**. – N 3. – S. 135–140.
13. Jayaram V., Sinclair R. Defection of thin intergranular cobalt layers in WC-Co composites by lattice imaging // J. Amer. Ceram. Soc. – 1983. – **66**, N 8. – P. 131–139.
14. Henjered A., Hellsing M., Andrén H.-O., Norden H. The presence of cobalt at WC/WC interfaces // Sci. Hard Mater. Proc. Int. Conf., Rhodes, Greece, 23–28 Sept. 1984. – Bristol; Boston, 1986. – P. 303–309.
15. Henjered A., Hellsing M., Andrén H.-O., Nordén H. Quantitative microanalysis of carbide/carbide interfaces in WC-Co-base cemented carbides // Mater. Sci. Technol. – 1986. – **2**. – P. 847–855.
16. Taniuchi T., Okada K., Tanase T. Sintering behavior of VC-doped micro-grained cemented carbide // Proc. 14th Int. Plansee Seminar 1997 / Eds. G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz. – Wattens, Austria: Plansee AG, 1997. – Vol. 2. – P. 644–657.
17. Östberg G., Buss K., Christensen M. et al. Effect of TaC on plastic deformation of WC-Co and Ti(C, N)-WC-Co // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2006. – **24**. – P. 145–154.
18. Weidow J., Andrén H.-O. Grain and phase boundary segregation in WC-Co with small V, Cr or Mn additions // Acta Mater. – 2010. – **58**. – P. 3888–3894.
19. German R. M. The contiguity of liquid phase sintered microstructures // Metallurg. Transact. A. – 1985. – **16**. – P. 1247–1252.
20. Park H.-H., Yoon D. N. Effect of dihedral angle on the morphology of grains in a matrix phase // Ibid. – 1985. – **16**. – P. 923–928.
21. Lisovsky A. F. Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body // Sci. Sintering. – 2002. – **34**, N 2. – P. 135–142.
22. Lisovsky A. F. Thermodynamic interpretation of a dihedral angle in composite materials // Ibid. – 2004. – **36**, N 2. – P. 81–86.
23. Лисовский А. Ф. Термодинамика консолидации частиц в трехфазной системе // Сверхтв. материалы. – 2007. – № 4. – С. 35–39.

24. *Lisovsky A. F.* The migration of metal melts in sintered composite materials // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 1990. – **33**, N 8. – P. 1599 – 1603.
25. *Лисовский А. Ф.* Термодинамика спекания композиционных материалов с участием жидкой фазы // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 3. – С. 30–38.
26. *Лисовский А. Ф.* Свойства спеченных твердых сплавов, легированных по технологии обработки металлическими расплавами // *Там же.* – 1999. – № 4. – С. 3–15.
27. *Лантев А. В., Пономарев С. С., Очкас Л. Ф.* Особенности структуры и свойства 84 % WC–16 % Co, полученного горячим прессованием в твердой и жидкой фазах // *Порошк. металлургия.* – 2000. – № 11–12. – С. 103–116.
28. *Kolaska H., Dreyer K., Schaaf G.* Use of the combined sintering HIP process in the production of hardmetals and ceramics // *Powder Met. Int.* – 1989. – N 1. – P. 22–28.
29. *Бондаренко В. П., Гнатенко И. А.* Перспективы управления процессом формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC–Co // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения.* – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2011. – Вып. 14. – С. 423–437.
30. *Gurland J.* The measurement of grain contiguity in two-phase alloys // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1958. – **212**. – P. 452–455.
31. *Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, – 1970. – 375 с.
32. *Gurland J.* Observation on the structure and sintering mechanism of cemented carbides. // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1959. – **215**, N 4. – P. 601–608.
33. *Дуваля А. В.* Метод приближенного определения дисперсии двугранных углов в объеме сплава // *Завод. лаборатория.* – 1971. – **37**, № 8. – С. 939–941.
34. *Smith C. S.* Grain, phases and interfaces: An interpretation of microstructure // *Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng.* – 1948. – **175**. – P. 15–51.
35. *Чернявский К. С.* Особенности строения межкарбидных границ в твердых сплавах WC–Co // *Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений.* Труды ВНИИТС. – М.: Металлургия, 1985. – С. 11–19.
36. *Weidow J., Zackrisson J., Jansson B., Andrén H.-O.* Characterisation of WC–Co with cubic carbide additions // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2009. – **27**. – P. 244–248.
37. *Rolander U.* A method for sharpening FIM-specimens // *J. Phys. Colloques.* – 1986. – **47**. – P. 449–452.
38. *Andrén H.-O., Henjered A., Kingham D.* On the charge state of tungsten ions in the pulsed-field atom probe // *Surf. Sci.* – 1984. – **138**. – P. 227–236.
39. *Weidow J., Andren H.-O.* Grain and phase boundary segregation in WC–Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2011. – **29**, N 1. – P. 38–43.
40. *Warren R., Waldron M. B.* Microstructural development during the liquid phase sintering of cemented carbides. I. Wettability and grain contact // *Powder Met.* – 1972. – **15**, N 30. – P. 166–180.
41. *Вульф Ю. В.* Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. – М.: Гостехиздат, 1952. – 343 с.
42. *Семеченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехиздат, 1957. – 491 с.
43. *Warren R.* Carbide grain shape in cemented carbide alloys of cubic refractory carbides // *J. Inst. Metals.* – 1972. – **100**, N 6. – P. 176–181.
44. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. – М.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.
45. *Shiqua Zhou, Wei Zhao, Weihao Xiong, Hong Zhongguo.* Thermodynamics of the formation of contiguity between ceramic grains and interface structures of Ti(C,N)-based cermets // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2009. – **27**. – P. 740–746.
46. *Минаев Ю. А., Жуховицкий А. А.* О границах применимости гипотезы о мономолекулярности поверхностного слоя // *Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел.* – Киев: Наук. думка, 1972. – С. 159–163.
47. *Галь В. В.* О толщине поверхностного слоя в явлении диффузии и гипотезе мономолекулярности границы раздела фаз // *Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел.* – Киев: Наук. думка, 1972. – С. 246–247.
48. *Лисовский А. Ф.* формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами. – Киев: Наук. думка. – 2008. – 196 с.
49. *Lisovsky A. F.* Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials // *Int. J. Powder Met.* – 1990. – **26**, N 1. – P. 45–49.



50. Warren R. Determination of the interfacial energy ratio in two-phase systems by measurement of interphase contact // *Metallography*. – 1976. – 9, N 3. – P. 183–191.
51. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с.
52. Лаптев А. В. Особенности формирования структуры и свойств сплавов WC–Co при твердофазном спекании. I. Эволюция геометрической структуры // *Порошк. металлургия*. – 2007. – № 9/10. – С. 3–13.
53. 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 liquidphase sintering // *J. Alloys Compd.* – 2004. – 383, N 1–2. – P. 98–102.
54. Azcona I, Ordonez A., Sanchez J. M, Castro F. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals // *J. Mater. Sci.* – 2002. – 37, N 19. – P. 4189–4195.
55. Sivapraham D., Chandrasekar S. B, Sundaresan R. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by sparkplasma sintering // *Int. J Refract. Metal Hard Mater.* – 2007. – 25, N 2. – P. 144–152.
56. Kim H. C, Shon I. J, Jeong I. K. et al. 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. – 13, N 1. – P. 39–45.
57. Pat. 5773735 US, IPC B22F3/15, C22C1/05, C22C29/08. Dense fine grained monotungsten carbide transition metal cemented carbide body and preparation thereof / E. M. Dubensky, R. T. Nilsson. – Publ. 20.11.96.
58. Michalski A., Siemiaszko D. Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method // *Int. J. Refract. Metal Hard Mater.* – 2007. – 25, N 2. – P. 153–158.
59. Wang X., Fang Z., Sohn H. Y. Nanocrystalline cemented tungsten carbide sintered by an ultra-high-pressure rapid hot consolidation process // *Proc. 2007 Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Denver, USA, 13–16 May 2007.* – Colorado. Princeton, N. J: MPIF. – P. 8–10.
60. Fang Z, Zak, Wang Xu, Ryu Taegong et al. Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. – A review. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2009. – 27, N 2. – P. 288–299.
61. Рагуля А. В., Скороход В. В. Консолидированные наноструктурные материалы. – Киев.: Наук. думка. – 2007. – 374 с.
62. Lisovsky A. F. Thermodynamics of the nanoparticle consolidation // *Sci. Sintering.* – 2009. – 41. – P. 3–10.
63. Lisovsky A. F. On the imbibition of metal melts by sintered carbides // *Powder Metallurgy Int.* – 1987. – 19, N 5. – P. 18–21.
64. German R. M. Liquid phase sintering. – N. Y.; London: Plenum Press, 1985. – 240 p.
65. Головачев В. Т. О параметрах микроструктуры трехфазного композитного материала // *Сверхтв. материалы.* – 2009. – № 2. – С. 17–21.
66. Лисовский А. Ф., Грачова Т. Э. Некоторые особенности массопереноса жидкой фазы в композиционных материалах на основе карбидов вольфрама и титана // *Инженерно-физический журнал.* – 1987. – 53, № 1. – С. 84–87.
67. Jaroenworarluck A., Yamamoto T., Ikuhara Y. et al. Segregation of vanadium at the WC/Co interface in VC-doped WC–Co // *J. Mater. Res.* – 1998. – 13. – P. 2450–2452.
68. Lay S., Hamar-Thibault S., Lackner A. Location of VC in VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> codoped WC–Co cermets by HREM and EELS // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2002. – 20. – P. 61–69.
69. Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T. High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC–Co compound // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2000. – 1. – P. 97–104.
70. Третьяков В. И. Основы металлостроения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
71. Ковальский А. Е., Пивоваров Л. Х. Рентгеноструктурные исследования цементирующей фазы металлокерамических сплавов карбид вольфрама–кобальт // *Известия АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо.* – 1959. – № 6. – С. 113–120.
72. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // *Российский хим. журнал.* – 2002. – 46, № 5. – С. 50–58.
73. Almond E. A., Roebuck B. Very-fine-grained hardmetals // *Eur. Res. Mater. Substit.: Proc. Final. Contr. Meet., Brussel, 9–11 Dec. 1986.* – London; N. Y., 1988. – С. 427–444.
74. Lisovsky A. F. Properties of cemented carbides alloyed by metal melt treatment // *Proc. 15th Int. Plansee Seminar, P/M Hard Materials / Eds. G. Kneringer, P. Rodhammer, H. Wildner. – Reutte, Tyrol, Austria: Plansee Holding AG, 2001. – Vol. 2. – P. 168–179.*

75. *Lisovsky A. F., Tkachenko N. V.* Composition and structure of cemented carbides produced by MMT-process // *Powder Met. Int.* – 1991. – **23**, N 3. – P. 157–161.
76. *Vasel C. H., Krawitz A. D., Drake E. F. et al.* Binder deformation in WC–(Co, Ni) cemented carbide composites // *Metallurg. Transact. A.* – 1985. – **16**. – P. 2309–2317.
77. *Бондаренко В. П.* Спечені тверді сплави – високоефективні інструментальні та конструкційні матеріали // *Прогресивні матеріали і технології: В 2 т.* – Київ: Академперіодика, 2003. – Т. 2. – С. 219–251.
78. *Бондаренко В. П., Новиков Н. В., Гнатенко И. А.* О перспективах управления состоянием межкарбидных границ в твердых сплавах WC–Co // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения.* – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 381–393.

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

Поступила 19.04.12



В издательстве Palmarium Academic Publishing вышла в свет монография А. Ф. Лисовского “Поверхностные явления в композиционных материалах” (<https://www.ljubljuknigi.ru/search/gb?utf8=%E2%9C%93&q=978-3-8473-9897-4>).

Монография относится к области материаловедения композиций, состоящих из тугоплавких частиц и связки. Она посвящена актуальному направлению в материаловедении композиций – исследованию поверхностных явлений, которые имеют место при создании такого рода материалов. В книге последовательно изложены основные представления о структуре композиционных материалов, изучены процессы консолидации нано- и микрочастиц, деконсолидации тугоплавкого скелета композиции, создание мезоструктурных композиций. Особое внимание уделено формированию наноструктур в композиционных материалах, взаимодействию нано- и микрочастиц с макрофазой. Введена новая классификация композиционных материалов, в основу которой положено соотношение поверхностных энергий на межфазных границах; выведены критерии, которые позволяют определить размер устойчивых пор и металлических прослоек в композиционных материалах; описано новое явление – поглощение жидкой фазы беспористой спеченной композицией (явление ПМР), раскрыт механизм этого явления; изучено аномальное поведение жидкой фазы в капиллярах, особенности пропитки тугоплавких каркасов жидкой фазой.

Описаны технологии, основанные на применении изложенных результатов исследований, разработаны физико-химические основы получения новых композиционных материалов.

