

І.М. Діордіца, асист.

В.М. Юрчук, студ.

Національний технічний університет України, «КПІ»

М.О. Юрчук, к.т.н.

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля
НАН України*

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ СЕРЕДНЬОЗЕРНИСТОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВК15 ЗА ТЕМПЕРАТУРИ ІСНУВАННЯ РІДКОЇ ФАЗИ

В статті описано особливості формування структури твердого сплаву ВК15 за температури існування рідкої фази, сформульовано основні принципи отримання в серійних умовах двофазних твердих сплавів групи ВК з оптимальною структурою.

Вступ. Більшість дослідників схилиються до того, що при спіканні діють два механізми: перекристалізація через рідку фазу і коалесценція [1, 2]. Але це переконливо не доведено. Так відомо [3], що перекристалізація через газову і рідку фазу йде з прийнятною швидкістю тоді, коли розмір частинок менше 10^{-5} см, тобто менше 10^{-1} мкм. При виготовленні твердих сплавів вихідний розмір частинок WC складає 1–3 мкм, тобто більший від вказаного. Тому якщо процес перекристалізації і йде, то з невеликою швидкістю.

При охолодженні з високих температур спікання в структурі твердих сплавів повинні з'являтися первинні кристали WC-фази, що виділяються з рідкої фази, якої за високих температурах спікання вже існує значна кількість. Тому проблема наявності різних видів кристалів карбіду вольфраму в структурі твердих сплавів є дискусійною і потребує нових досліджень.

Мета. Виявлення механізмів зародження, росту і перекристалізацію через рідку фазу зерен WC.

Методика проведення досліджень. Спікання проводили за температур 1300–1750 °С, за яких в твердому сплаві вже існує рідка фаза.

В якості вихідної була використана серійна порошкова суміш сплаву ВК15 (СТП 00196144-0727-2004), виготовлена ВАТ «Кіровоградський завод твердих сплавів».

Підготовка суміші до пресування дослідних зразків була проведена за загально прийнятою в Україні методикою. Значення середнього розміру зерна (\bar{d}_{WC}) карбїду вольфраму у вихідній порошковій суміші складало $1,5 \pm 0,1$ мкм. Кількість зерен із значенням розміру зерна від 0,5 мкм до 5 мкм складала 82 %, питомої поверхні – $1,9 \pm 0,1$ м²/г. Кількість загального вуглецю ($C_{заг.}$) у суміші складала 5,31–5,37 % (по масі) при стехіометричному складі 5,20 % (по масі).

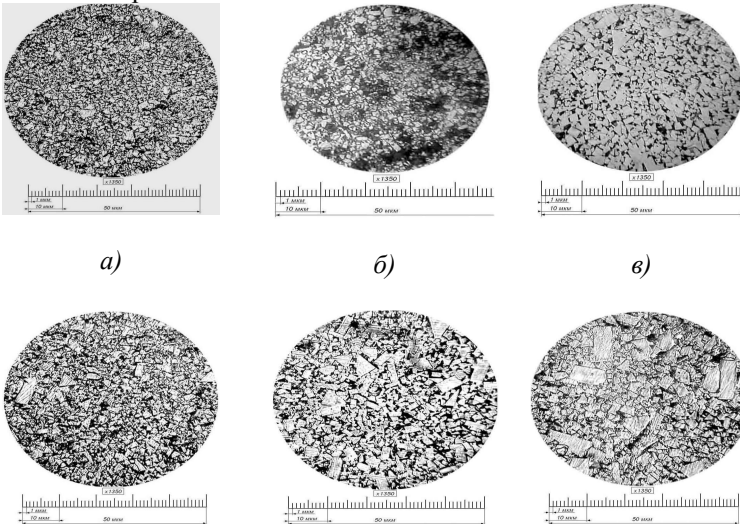
Спресовані зразків спікали в дві стадії. Перша стадія – нормалізуюче спікання проводилось за $T = 900$ °С в прохідній печі в контрольованому газовому середовищі. Друга стадія – остаточне спікання – в електричній вакуумній печі моделі СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ-УХЛЧ.1 за температур 1300, 1350, 1400, 1450, 1470, 1500, 1550 °С і витримці 1 год. Остаточне спікання зразків за температури 1750 °С і витримці 1 год. провели в прохідній печі з графітовою трубою в середовищі водню.

Розрахунок параметрів структури проводили на комп'ютері за допомогою програми Scion Image. В результаті обробки одержували такі мікроструктурні параметри сплавів з точністю в середньому до 2 %: середнього розміру зерна карбїду вольфраму (\bar{d}_{WC}) мкм, питомої поверхні міжфазних границь ($\sum S_{WC-C_0}$) мкм²/мкм³, питомої поверхні міжкарбїдних границь ($\sum S_{WC-WC}$) мкм²/мкм³, середнього умовного розміру товщини прошарку кобальтової фази (\bar{L}_{C_0}) мкм, відносної частки контактної поверхні (C_{WC-WC}) — коефіцієнта суміжності і коефіцієнта варіації (V).

Результати дослідження та їх обговорення

З фрагментів структури сплаву (рис. 1), отриманих за різних температур спікання, можна зробити висновок, що за температур спікання 1300–1400 °С якісно розмір і форма перерізів зерен WC мало залежать від температури спікання. Розмір зерен WC зі збільшенням температури спікання мало змінюється. З фотознімків можна зробити висновок, що за температур 1300–1400 °С в сплаві присутні три типи структурних елементів карбїдної фази: досконало огранені невеликі одиночні зерна WC, недосконалої форми незначно крупніші „хмаркоподібні” утворення і досконало оформлені більш крупні окремі зерна WC. При цьому слід відмітити, що „хмаркоподібні” утворення складаються з кількох недосконало оформлених зерен WC, тобто периметр таких зерен і утворень має хвилясту форму. На ньому є кілька виступів і впадин. Границі між зернами WC у „хмаркоподібних” утвореннях вирізняються по різному. В такому разі можна стверджувати, що „хмаркоподібні” утворення є

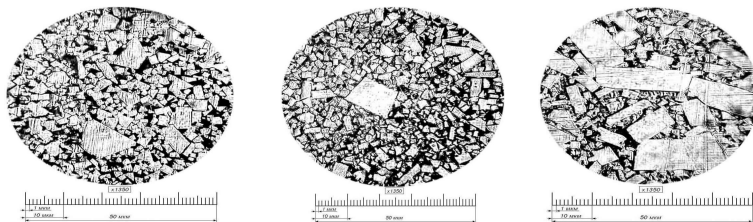
мікроагрегатами зерен WC, які утворилися в сплаві після завершення ущільнення при появі в об'ємі сплаву рідкої фази. За температури 1300 °С, коли рідкої фази ще мало, такі мікроагрегати невеликі за розмірами. При підвищенні температури спікання вони збільшуються у розмірах. Найбільша кількість таких утворень спостерігається за температури 1400 °С. В указаному інтервалі температур (1300–1400 °С) поступово збільшуються в розмірах і досконало ограновані зерна WC. Особливо крупних зерен в цьому інтервалі температур не спостерігається. Лише за температури 1470 °С (рис. 1, *е*) починають з'являтися окремі великі зерна. При цьому кількість „хмаркоподібних” утворень (мікроагрегатів) різко зменшується, а ті, що залишилися, мають крупні розміри. На наш погляд, при підвищенні температури від 1450 °С до 1470 °С мікроагрегати за рахунок коалесценції перетворюються в більш крупніші зерна WC, які потім набувають досконалу огранку. При подальшому збільшенні температури спікання до 1500 °С з'являються зерна WC аномально крупного розміру, а за температури спікання 1550 °С видно укрупнення зерен WC в цілому і наявність значної кількості аномально крупних зерен. При цьому за температур спікання 1500–1550 °С в структурі майже відсутні зерна чи скупчення зерен, що не мають правильної огранки. В структурі сплаву, спеченого за температури 1750 °С, присутня велика кількість аномально крупних зерен, але збереглося і багато дрібних досконало огранованих зерен WC.



з)

д)

е)



ж)

з)

і)

Рис. 1. Структура сплаву ВК15, спеченого за: а – 1300 °С; б – 1350 °С; в – 1380 °С; з – 1400 °С; д – 1450 °С; е – 1470 °С; ж – 1500 °С; з – 1550 °С; і – 1750 °С

З наведених даних можна зробити висновок, що найбільш досконалу форму зерна WC в сплаві мають за температур спікання 1500–1750 °С (рис. 2), але при цьому в сплаві присутня значна кількість аномально крупних зерен WC.

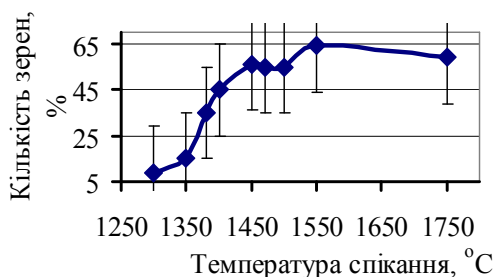


Рис. 2. Залежність кількості досконало сформованих зерен WC, розміром понад 5 мкм, за температури спікання у структурі твердого сплаву ВК15

Кількісний аналіз розподілу перерізів зерен WC викладено в таблиці 1.

Таблиця 1

Розподіл поперечних перерізів досконало сформованих зерен WC, розміром понад 5 мкм, твердого сплаву BK15, спеченого за різних температур

Температура спікання, °С		1300	1350	1380	1400	1450	1470	1500	1550	1750
Розміри перерізів зерен WC сплаву, мкм:	безперервного спектра	8	7	8	8	12	12	12	12	24
	аномально крупні	–	–	–	–	14 – 16	14 – 16	14 – 21	14 – 20	26 – 28

Певне зростання значень середнього розміру перерізів зерна WC, товщини прошарків кобальту та коефіцієнту варіації відмічається у сплаві за температур спікання 1300–1400 °С і суттєве за температур 1450–1750 °С (рис. 3).

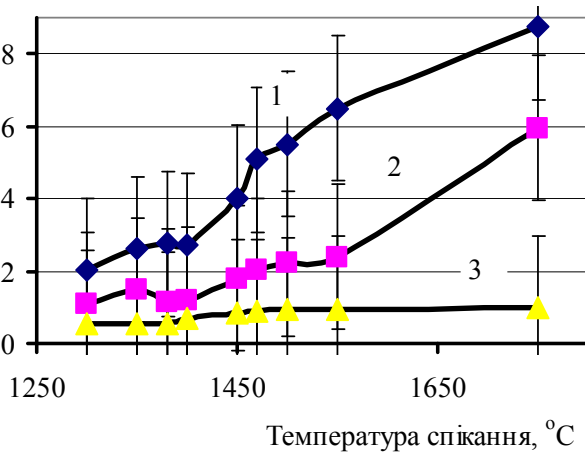


Рис. 3. Залежності за температури спікання:

- 1 – середнього розміру \bar{d}_{WC} зерен WC;*
- 2 – товщини прошарків кобальту;*
- 3 – коефіцієнта варіації перерізів зерен WC сплаву BK15*

Аналіз структурних характеристик сплаву по точковому методу за нетравленими шліфами та визначення на травлених шліфах величини зерен вказують на те, що з підвищенням температур спікання спостерігається зріст розмірів зерен WC (табл. 2).

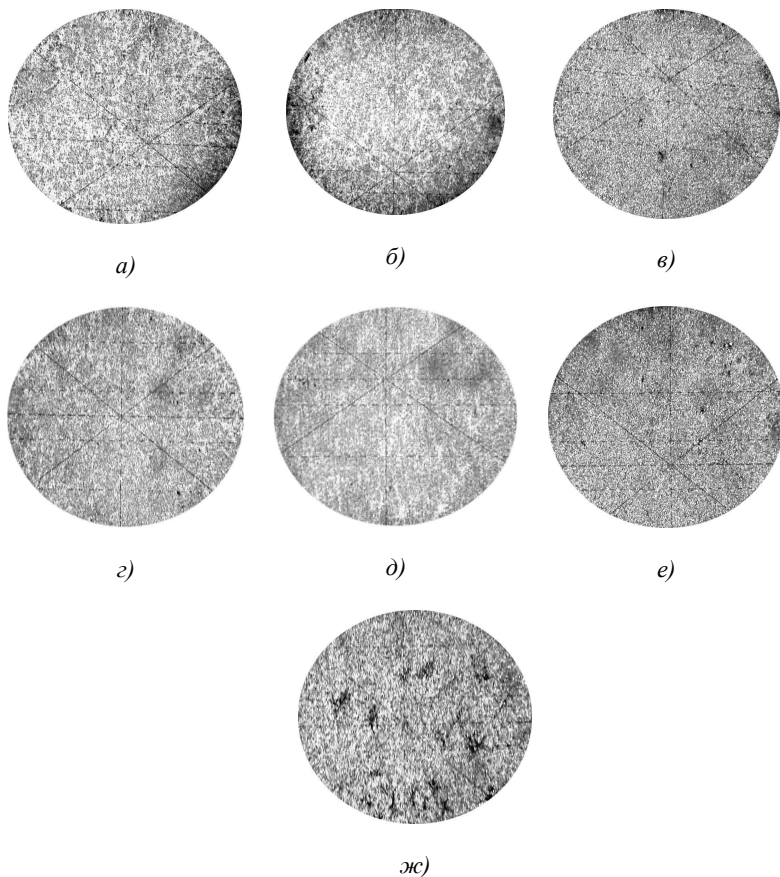
Таблиця 2

Структурні характеристики твердого сплаву BK15, спеченого за різних температур

Температура спікання, °С		1300	1350	1380	1400	1450	1470	1500	1550	1750
Кількість пор розміром	до 50 мкм, %	Д-1 0,1	Д-1 0,1	Д-1 0,1	Д-1 0,1	Д-2 0,2	Д-2 0,2	Д-2 0,2	Д-2 0,2	0,4
	50–100 мкм	54	–	–	–	73	109	54, 73, 90, 109, 183	73, 90, 109, 183, 256	90 шт. 54–1000
Розподіл перети-нів зерен WC за розмірами на шліфах сплаву, %	1,0 мкм	64	51	50	47	44	37	36	32	22
	2,0 мкм	27	22	19	19	14	16	15	13	12
	3,0 мкм	8	17	18	18	16	18	19	16	17
	4,0–5,0 мкм	1	8	7	10	15	18	19	20	23
	6,0–7,0 мкм	–	2	3	6	9	5	8	6	11
	8,0–10,0 мкм	–	–	2	–	2	4	2	6	6
	11,0–15,0 мкм	–	–	1	–	–	2	1	7	3
	16,0–20,0 мкм	–	–	–	–	–	–	–	–	3
	20,0 мкм	–	–	–	–	–	–	–	–	3
Ширина прошарків в 10 полях зору Co фази, мкм		0,1–1,0–1,0	0,1–1,0–1,0	0,1–1,0–1,5	0,1–1,0–1,0	0,1–1,0–1,0	0,1–1,0–2	0,5–1,0–2	0,5–1,0–2	0,5–1,0–2 р. 3
Максимальний розмір зерен WC в одному полі зору, мкм		–	–	–	–	–	–	–	30	30, 50
Вміст вільного вуглецю, % (по об'єму)		0,1–0,2 по всій поверхні	0,2 по краю	0,2 по краю	0,1 по краю	–	0,1	0,2–0,3 по всій поверхні	0,3–0,4 по всій поверхні	0,4–0,6 по всій поверхні

Примітки: *р. – рідко; η₁ – фази в сплаві не виявлено.

Вміст включень вільного вуглецю в структурі спеченого сплаву наведено (рис. 4) і підтверджується результатами досліджень наведених у таблиці 2.



*Рис. 4. Фрактографія структури сплаву BK15 спеченого за:
а – 1300 °С; б – 1350 °С; в – 1380 °С; г – 1400 °С; д – 1450 °С;
е – 1470 °С; ж – 1500 °С*

Вміст загального вуглецю в суміші сплаву склав $5,3 \pm 0,1$. Крихкої η_1 – фази в складі сплаву не виявлено.

Аналіз даних вказує на те, що за температури спікання вищій 1400 °С існують ознаки змін характеру росту зерен та стереометричних

характеристик структури сплаву і вона може бути границею переходу від одного процесу росту зерен WC до іншого.

Дані про характер росту зерен WC свідчать про те, що за температури 1300–1400 °C переважно проходять процеси удосконалення огранки окремих зерен WC і формування безформних "хмаркоподібних" скупчень мікрокристалітів WC за рахунок коагуляції. Останні мають значну кількість вгнутих місць на периметрі скупчення. Але ці скупчення ще можна розділити на окремі дрібніші зерна. Тому середній розмір зерна WC в цьому інтервалі температур майже не змінюється. Можна вважати, що збільшення кількості рідкої фази в сплаві відповідно до діаграми WC–Co при підвищенні температури від 1300 до 1400 °C полегшує ковзання частинок WC одна відносно одної і вони під дією сили гравітації в окремих мікронах сплаву більш щільно упаковуються. В місцях контактування двох частинок буде відбуватися розчинення WC в розплав і осадження на вільних поверхнях зерен WC. В результаті частинки будуть наближатися одна до одної, а площа поверхні контактів WC–WC збільшуватися. Ці дані вказують на те, що в даному інтервалі температур дифузійні процеси локалізовані біля границь зерен WC. Відбувається розчинення вільних виступів, виступів, що контактують з протилежним зерном, дефектних ділянок зерен і відкладення розчинених атомів на більш рівноважних ділянках зерен. Все це в сукупності призводить до придбання зернами WC все більш рівноважної форми і кращої пристосованості їх граней одна до одної. При цьому спостерігається згрупування зерен WC. Таким чином, на підставі викладеного вище можна зробити висновок, що в сплаві BK15 за температур 1300–1400 °C механізм росту зерен за допомогою перекристалізації через рідку фазу практично не проявляється.

Виходячи з цього, можна констатувати, що за температури 1450 °C проходить в основному процес коалесценції в мікроагрегатах зерен WC. Зростання аномальних зерен поки що важко оцінити навіть з позицій теорії різнозернистості [4]. Тому з великою ймовірністю можна вважати, що аномально крупні зерна WC виділяються з рідкої фази.

Висновки:

1. Можна вважати, що встановлені температурні границі окремих механізмів формування структури при спіканні твердого сплаву BK15: за температур 1300–1400 °C діють механізми, що призводять до утворення зерен WC рівноважної форми за рахунок переносу атомів W і C через рідку фазу в околі окремих зерен WC і утворення скупчень (мікроагрегатів) дрібних зерен WC, які зв'язані між собою у вигляді

ланцюжків, арок, а за температур 1450–1550 °С реалізується механізм коалесценції зерен WC в їх скупченнях з дрібних зерен рівноважної форми.

2. Закономірності зміни товщини прошарків Co добре узгоджується з закономірностями зміни \bar{d}_{WC} . Аномально крупні зерна WC на ці характеристики твердого сплаву в дослідженому інтервалі температур практично не впливають.

3. На основі проведених досліджень сформульовано основні принципи отримання в серійних умовах двофазних твердих сплавів групи BK з оптимальною структурою: для отримання сплаву BK15 з однорідною структурою з зернами WC досконалої огранки, їх необхідно спікати за температур 1380–1400 °С, для отримання сплавів з наявністю аномально крупних зерен їх необхідно спікати за 1500–1550 °С, для отримання сплавів з неоднорідною нерівноважною мікрозернистою структурою їх необхідно спікати за температур 1300–1350 °С.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Gopal S. Upadhyaya. Cemented tungsten carbides. Indian Institute of Technology, Kanpur, 1998. – 403 p.*
2. *Бондаренко В.П. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде / В.П. Бондаренко, Э.Г. Павлоцкая. – К. : Наук. думка, 1995. – 204 с.*
3. *Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М. : Сов. энциклопедия, 1990. – 703 с.*
4. *Горелик С.С. Рекристаллизация металлов сплавов / С.С. Горелик. – М. : Металлургия, 1967. – 404 с.*

ДІОРДІЦА Ірина Миколаївна – асистент, Національний технічний університет України «КПІ».

Наукові інтереси:

– нові технології;

– матеріалознавство.

Тел.: (063)2615027.

E-mail: indior@yandex.ru

ЮРЧУК Василь Миколайович – студент Національного технічного університету України «КПІ».

Наукові інтереси:

- матеріалознавство;
- технологія машинобудування.

ЮРЧУК Микола Олександрович – кандидат технічних наук,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України.

Наукові інтереси:

- матеріалознавство;
- підвищення працездатності різальних інструментів.

E-mail: alcon@ism.kiev.ua

Подано 02.06.2011