

4. Петухов А.С., Кончаковская Л.Д., Уварова И.В., Л.Г. Рейтер. Химические и фазовые превращения при восстановлении и карбидизации вольфрам-кобальтовых соединений // Порошковая металлургия – 1990. – № 6. – С. 34–36.
5. Бабутина Т.Е., Уварова И.В., Кончаловская Л.Д., Кузьменко Л.Н. Получение твердо-сплавной смеси WC и WC-Co при восстановлении-карбидизации окисленных вольфрамсодержащих отходов // Порошковая металлургия.– 2004.– № 3/4. – С. 1–8.
6. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Андреев И. В. Новая технология получения твердых сплавов из смеси оксидов вольфрама и кобальта. Междунар. конф. «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике». – К., 2003. – С. 62–63.
7. Андреев И. В., Бондаренко В. П., Мартынова Л. М. Высококачественные твердые сплавы, полученные с использованием вольфрама и кобальта // Водородная обработка материалов: Тр. третьей междунар. конф. „ВОМ–2004” – Донецк; Святогорск, 2004. – С. 275–279.

Поступила 01.06.09

УДК 621.762

В. П. Бондаренко¹, член-кор НАН України, **М.О.Юрчук¹**, **В. П. Ботвинко¹**, канд. техн. наук, **Р.В.Денисюк²**, **А. П. Коррель²**, **В. М. Юрчук²**

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

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ВПЛИВ СТАТИЧНОГО ПОВТОРНОГО СПІКАННЯ НА СТРУКТУРУ СЕРЕДНЬОЗЕРНИСТОГО КАРБІДОВОЛЬФРАМОВОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВКЗ

The effect of static repeated sintering at temperatures of 1450, 1470, 1500 and 1550 °C on the structure formation of medium-grained WC–3Co hard alloy is discussed.

В практиці твердосплавного виробництва часто потребується повторне нагрівання готових виробів до високих температур (біля температур спікання). При паянні різального та породоруйнівного інструментів так само потрібне відбувається повторне нагрівання до високих температур кінцевоспечених твердосплавних пластин. Крім того, при повторному спіканні можуть виявлятися нові закономірності формування структури твердих сплавів, тому що спіканню піддається композит з іншим структурним станом і станом зв'язки, ніж при попередньому спіканні. У цьому зв'язку актуальність дослідження очевидна.

У результаті досліджень щодо впливу температури і тривалості витримування повторного нагрівання отримано кілька апроксимацій, зроблено низку припущень щодо механізмів формування структури. Проте несистематичність таких досліджень не дає змоги всебічно описати процес формування структури сплавів. Наприклад наводяться особливості формування структури середньозернистого твердого сплаву ВКЗ за температури спікання 1300–1750 °С, результати дослідження з виявлення закономірностей формування структури цього сплаву у процесі статичного повторного спікання за температури 1450, 1470, 1500, 1550 °С та витримування протягом години, що характерно для твердосплавного виробництва [1].

Методика дослідження

Зразки для повторного спікання попередньо спікалися за методикою, наведеною в роботі [1]. Статичне повторне спікання здійснювали в електричній вакуумній печі моделі

СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ-УХЛЧ.1. Методика металографічного аналізу і розрахунку стереологічних параметрів структури також викладена в роботі [1]. Частку досконало огранених великих зерен карбіду вольфраму (розміром понад 5 мкм) з усіх зерен, які видно на площі шліфа близько 80тис.мкм², розраховували при збільшенні $\times 450$.

Результати

Структури повторно спеченого сплаву ВКЗ показані на рис. 1, 2.

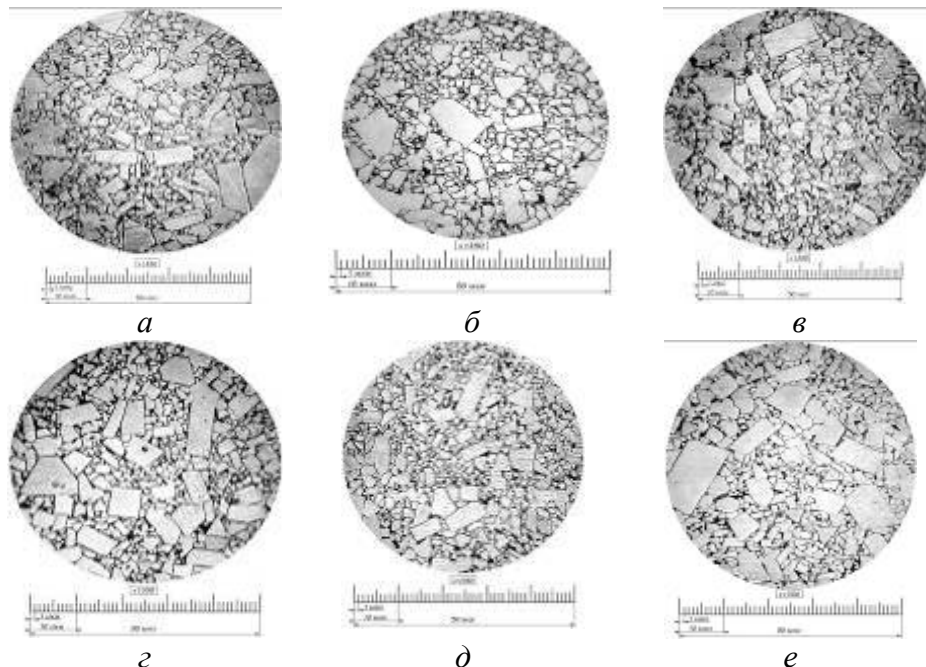


Рис. 1. Структури сплаву ВКЗ після повторного спікання за температури 1500 °С зразків, попередньо спечених за температури: а – 1300 °С; б – 1350 °С; в – 1400 °С; з – 1450 °С; д – 1470 °С; е – 1500 °С

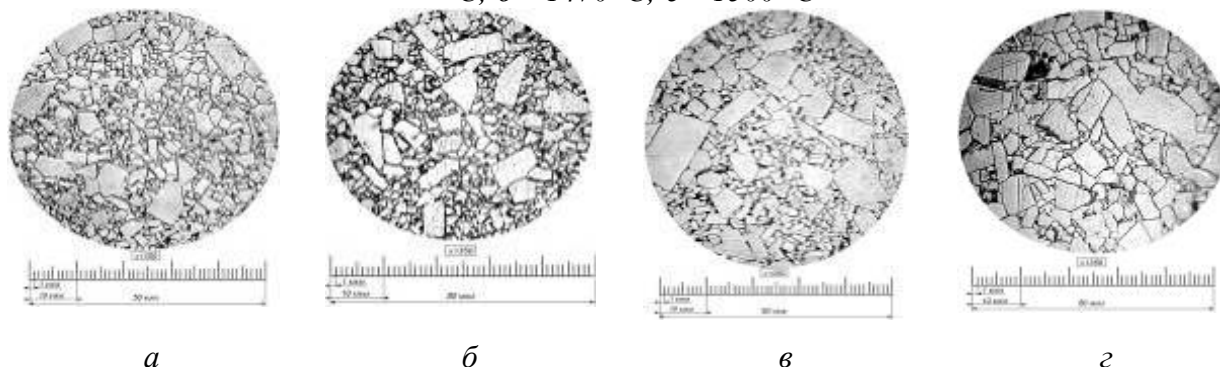


Рис. 2. Структура сплаву ВКЗ, попередньо спеченого при температурах 1450 (а), 1470 (б), 1500 (в), 1550 (z) після повторного спікання відповідно при тих же температурах

За результатами аналізу структур сплаву доходимо висновку, що при повторному спіканні форма перерізів зерен WC якісно практично не змінилися. У структурі сплаву спостерігаються здебільшого досконало огранені зерна WC різного розміру. Залежності кількості досконало огранених зерен з розміром поперечних перерізів 5 мкм, показані на рис. 3 та 4.

Якщо за температури спікання вище 1450 °С кількість досконало огранених зерен збільшується з 8 до 42 % (див. рис. 1, 3), то після повторного спікання сплаву за температури 1500 °С кількість таких зерен не залежить від температури попереднього спікання і становить 40–53 %. Отже кількість досконало огранених зерен не залежить від структури, що сформувалася при попередньому спіканні.

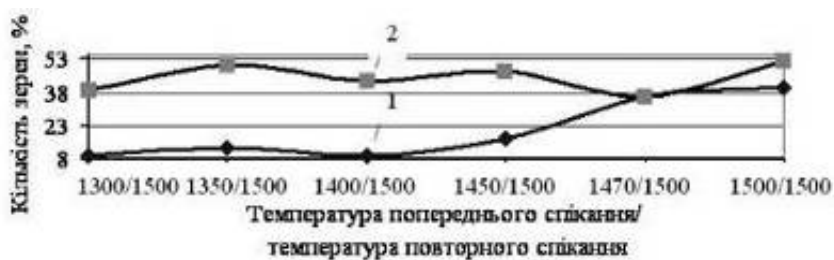


Рис. 3. Залежності зміни і кількості досконало обмежених зерен WC у структурі сплаву ВКЗ після попереднього спікання за різної температури (1) та повторного спікання за температури 1500 °C (2)



Рис. 4. Залежності зміни кількості досконало обмежених зерен WC у структурі сплаву ВКЗ, попередньо спеченого (1) та повторно спеченого за різної температури (2)

Розподіл перерізів зерен WC після повторного спікання за температури 1500 °C має дві складові: безперервний спектр розподілу і окремі зерна аномально великого розміру (табл. 1, 2). Слід зазначити, що розміри аномально великих зерен вирізняються значним зростанням в бік абсолютних значень, особливо за низької температури.

Таблиця 1. Розміри перерізів зерен карбиду вольфраму безперервного спектру в попередньо та повторноспеченому при різних температурах сплаві ВКЗ

Температура попереднього спікання, °C		1300	1350	1400	1450	1470	1500
Розмір перерізу зерен WC сплаву, мкм	попередньо спеченого сплаву	5–10	5–12	5–12	5–12	5–18	5–21
	повторно спеченого сплаву	16	18	18	16	18	22

Таблиця 2. Розміри перерізів аномально великих зерен карбиду вольфраму в попередньо і повторноспеченому за різної температури і повторно спеченому при 1500 °C сплаві ВКЗ

Температура попереднього спікання, °C		1300	1350	1400	1450	1470	1500
Розміри перерізу зерен WC, мкм	попередньо спеченого сплаву	12–15	12–15	12–15	12–15	22	22–45
	повторно спеченого сплаву	22–56	24–42	24–44	20–37	20–37	22–52

При повторному спіканні сплаву ВКЗ за такої самої температури, що при попередньому його спіканні отримуються інші результати (див.рис. 2, 4). При повторному спіканні за температури 1450 °C зразків, попередньо спечених за цієї самої температури кількість

ограничен зерен збільшується приблизно втричі; при повторному спіканні зразків, попередньо спечених за температури 1470—1500 °С, їх кількість збільшується неістотно і становить приблизно 10—15 %; при повторному спіканні за температури 1550 °С кількість обмежених зерен не змінюється. Зауважимо, кількість обмежених зерен при повторному спіканні і за температури 1450 °С практично така сама, як і при повторному спіканні за вищої температури (рис. 4), хоча на (рис. 2) видно, що за вищої температури повторного спікання розмір великих зерен більший.

Розподіл розмірів перерізів зерен WC сплаву BK3, попередньо та повторноспеченого за різної температури наведено в табл. 3, 4.

Таблиця 3. Розмірів перерізів зерен карбиду вольфраму безперервного спектру в попередньо та повторноспеченого за різної температури сплаві BK3

Температура попереднього спікання / Температура повторного спікання, °С		1450/1450	1470/1470	1500/1500	1550/1550
Розмір перерізу зерен WC, мкм	попередньо спеченого сплаву	5–12	5–18	5–21	5–21
	повторно спеченого сплаву	19	18	18	22

Таблиця 4. Розміри перерізів аномально великих зерен карбиду вольфраму в попередньо і повторноспеченому за різної температури сплаві BK3

Температура попереднього спікання / Температура повторного спікання, °С		1450/1450	1470/1470	1500/1500	1550/1550
Розмір перерізу зерен WC, мкм	попередньо спеченого сплаву	12–15	22	22–45	24–27
	повторно спеченого сплаву	21–25	20–22	20–52	26–40

Середній розмір перерізів зерна WC (\bar{d}_{WC}) та товщина прошарків Co після повторного спікання за температури 1500 °С зразків, спечених попередньо за температури 1300-1450 °С, збільшується приблизно однаково, а при повторному спіканні зразків, спечених попередньо за температури 1470-1500 °С, вони збільшуються суттєво. Коефіцієнт варіації середнього розміру зерен WC цих зразків навпаки зменшується, тобто неоднорідність структури після повторного спікання сплавів BK3 збільшується незначно (рис. 5). Важливо, що абсолютні значення характеристик мають вищі значення ніж в попередньо спеченому сплаві при тих же температурах.

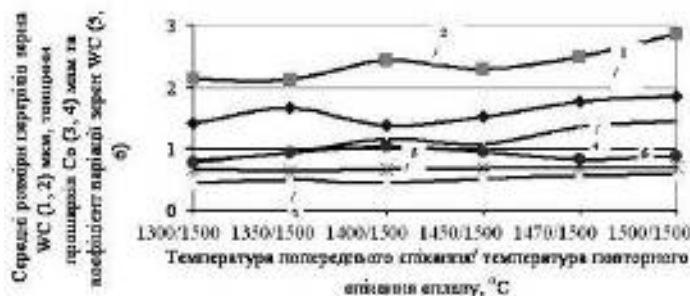


Рис. 5. Залежності середнього розміру (\bar{d}_{WC}) перерізів зерен WC, коефіцієнта варіації та товщини прошарків Co сплаву BK3 від температури попереднього спікання зразків, повторно спечених за температури 1500 °С: 1, 3, 5 – стереологічні характеристики попередньо спеченого сплаву; 2, 4, 6 – повторно спеченого сплаву

Зауважимо, що коефіцієнт суміжності зерен WC (C) після повторного спікання практично не змінюється, площа питомої поверхні міжкарбідних (S_{WC-WC}) та міжфазних (S_{WC-Co})

меж сплаву суттєво зменшується (рис. 6), а при повторному спіканні за температури 1500 °С зразків, попередньо спечених за температури 1400–1500 °С, практично не змінюється.

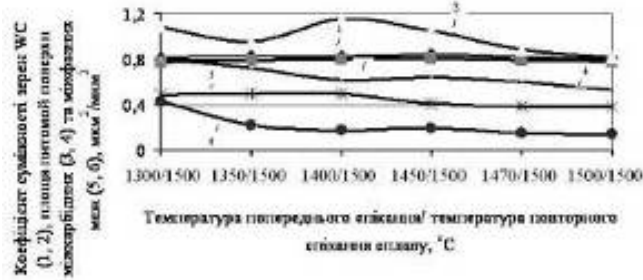


Рис. 6. Залежності коефіцієнта суміжності зерен WC, і площі питомої поверхні міжкарбідних та міжфазних меж сплаву BKЗ від температури попереднього спікання зразків, повторно спечених за температури 1500 °С: 1, 3, 5 – стереологічні характеристики попереднього спеченого сплаву; 2, 4, 6 – повторно спеченого сплаву

У результаті дослідження встановлено значний приріст середнього розміру перерізів зерна WC (\bar{d}_{WC}) у сплаві, попередньо та повторноспеченому за температури 1450-1550 °С (рис.7), і значно менший приріст товщини прошарків Co після повторного спікання за такої самої температури зразків. Приріст коефіцієнта варіації середнього розміру зерен WC цих зразків так само зменшується. Аналогічно після повторного спікання зразків за температури 1500 °С коефіцієнт суміжності зерен WC (C) не змінюється, площа питомої поверхні між карбідних меж (S_{WC-WC}) значно зменшується (рис. 8), а міжфазних (S_{WC-Co}) зменшується не суттєво.

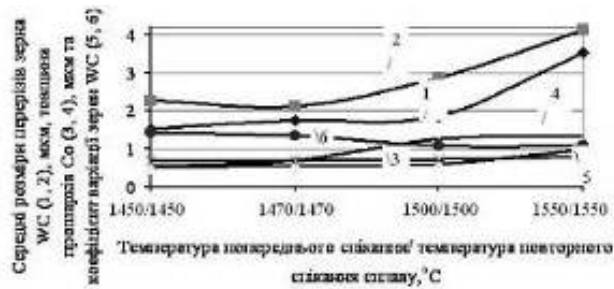


Рис. 7. Залежності середнього розміру (\bar{d}_{WC}) перерізів зерен WC, коефіцієнта варіації та товщини прошарків Co сплаву BKЗ від температури попереднього та повторно спікання зразків: 1, 3, 5 – стереологічні характеристики попередньо спеченого сплаву; 2, 4, 6 – повторно спеченого сплаву

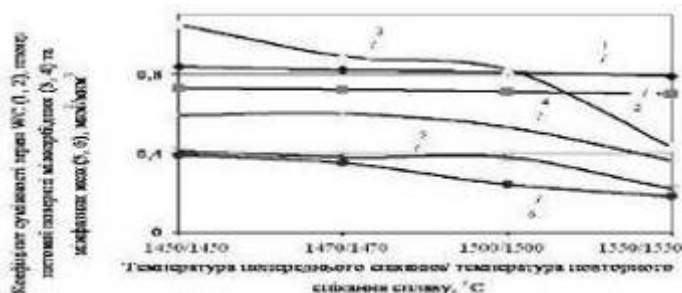


Рис. 8. Залежності коефіцієнта суміжності зерен WC, площі питомої поверхні міжкарбідних та міжфазних меж сплаву BKЗ від температури попереднього та повторного спікання зразків: 1, 3, 5 – стереологічні характеристики попередньо спеченого сплаву; 2, 4, 6 – повторно спеченого сплаву

Результати дослідження структурних характеристик сплаву за нетравленими шліфами та визначення на травлених шліфах розмірів зерен WC точковим методом А.А. Глаголева наведені в табл. 5, 6. Крихкої η_1 -фази в складі сплаву не виявлено.

Вмісту вільного вуглецю у структурі сплаву, наведений в табл. 5 та 6, повністю підтверджуються проведеним дослідженням по виявленню вільного вуглецю в структурі сплаву на свіжих зламах зразків. Нової інформації ці дослідження не дали, тому їх результати в роботі не наведені.

Таблиця 5. Структурні характеристики сплаву ВКЗ, попередньо та повторно спеченого за різної температури

Температура попереднього спікання / Температура повторного спікання, °С		1450/1450	1470/1470	1500/1500	1550/1550
Кількість пор розміром до 50 мкм, %		-	-	В-1 0,02	-
Розподіл перерізу зерен WC, % за розмірами, мкм, на шліфах твердого сплаву	1,0	48	44	40	17
	2,0	20	22	20	19
	3,0	15	16	15	12
	4,0–5,0	8,0	8,0	14	17
	6,0–7,0	3,0	6,0	5,0	12
	8,0–10	3,0	1,0	3,0	10
	11–15	2,0	2,0	2,0	6,0
	16–20	1,0	1,0	1,0	5,0
	20	-	-	-	1,0
30	-	-	-	1,0	
Ширина прошарків у 10 полях зору Со фази, мкм		0,5,*р1,0	0,5,*р1,5	0,5,*р1,5	0,5–1,0, *р 1,5
Максимальний розмір зерен WC в одному полі зору, мкм		-	-	23	30
Максимальний розмір скупчення зерен WC в одному полі зору, мкм		-	22	27	35
Вміст вільного вуглецю С у структурі сплаву, % (по об'єму)		0,2 по краю	0,2	0,2	0,1-0,3 по всій поверхні

*р – рідко.

Таблиця 6. Структурні характеристики сплаву ВКЗ, попередньо та повторно спеченого за різної температури

Температура спікання, °С		1300	1350	1400	1450	1470	1500
Кількість пор розміром до 50 мкм, %		В-1 0,02	В-1 0,02	В-1 0,02	В-1 0,02	В-1 0,02	В-1 0,02
Розподіл перетину зерен WC, % за розмірами, мкм, на шліфах твердого сплаву	1,0	58	52	49	48	39	45
	2,0	20	24	22	22	20	20
	3,0	13	11	18	18	15	16
	4,0–5,0	5,0	5,0	6,0	7,0	14	9,0
	6,0–7,0	2,0	4,0	2,0	2,0	5,0	5,0
	8,0–10	1,0	3,0	2,0	1,0	3,0	2,0
	11–15	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0
	16–20	-	-	-	1,0	1,0	1,0
	20	-	-	-	-	1,0	-
Ширина прошарків в 10 полях зору Со фази, мкм		0,1	0,1-0,2	0,2-0,3	0,2-0,3	0,5, *р 1,0	0,5, *р1,5

Максимальний розмір зерен WC в одному полі зору, мкм		21	21	23	25	30
Вміст вільного вуглецю С у структурі сплаву, % (по об'єму)	0,1 по краю	0,1	0,1 по краю	0,1	0,2 по краю	0,2

*р – рідко

Висновки

1. За результатами дослідження випливає, що після повторного спікання за температури 1500 °С зразків, попередньо спечених за температури 1300-1450 °С, кількість досконало огранених великих (> 5 мкм) зерен WC практично однакова (40-53 %), максимальні розміри зерен WC в безперервному спектрі розподілу зерен за розмірами практично однакові 16-18 мкм, розміри аномально великих зерен практично однакові 20-56 мкм, як і стереологічні характеристики (\bar{d}_{WC} , площа питомої поверхні міжкарбідних та міжфазних меж, коефіцієнт варіації, товщина прошарків Co, коефіцієнт суміжності зерен WC). Водночас кількість зерен WC класу 1 мкм суттєво зменшується (з 58 до 48 %), а зерен класів 4,0-5,0 мкм і більше збільшується. Площа питомих міжкарбідних та міжфазних поверхонь зменшується. При цьому кількість одномононних зерен зменшується інтенсивніше, ніж інші характеристики. Така зміна структурних параметрів логічна, тому що збільшення розмірів великих зерен необхідно, щоб значно зменшилась кількість дрібних, а зникнення значної кількості дрібних зерен зумовлює до зменшення площі питомих міжкарбідних та міжфазних поверхонь. Отже спектр розподілу структурних характеристик поширюється переважно в лівій частині, а права частина залишається більш стабільнішою. З огляду на це параметри структури змінюються тільки тоді, коли вони чутливі до зміни лівої частини структури спектру (S_{WC-WC} , S_{WC-Co}).

При повторному спіканні за температури 1500 °С сплавів, попередньо спечених за температури 1470 –1550 °С, неістотно змінюються кількість досконало огранених великих (> 5 мкм) зерен WC, розміри аномально великих зерен, коефіцієнт суміжності, площі питомої поверхні S_{WC-WC} і S_{WC-Co} , збільшуються \bar{d}_{WC} , товщина прошарків Co, площа перерізів зерен розмірами 4 – 5 мкм і більше, максимальні розміри зерен WC безперервного спектру, зменшуються коефіцієнт варіації і розміри зерен WC класу 1,0 мкм. Ці дані аналогічні тим, що отримані при попередньому спіканні, проте так само зумовлені переважно зміною характеристик всередині спектру, хоча вплив зміни характеристик лівої частини спектру в цьому разі менший внаслідок меншої кількості зерен в лівій частині спектру.

Таким чином, інтенсивність зміни характеристик лівої частини спектру розподілу і її вплив на характеристики правої частини спектру посилюються зі збільшенням різниці між температурами попереднього і повторного спікання.

При повторному спіканні сплаву за однакової температури і витримки, що й при попередньому спіканні, спостерігаються дещо інші закономірності. Вони полягають у тому, що при повторному спіканні за температури 1500 °С сплаву, попередньо спеченого за температури 1300–1550 °С, можна провести умовну межу, на якій зазначити різницю у зміні спектру розподілу структурних характеристик у лівій і правій частинах спектру. Як зазначалося, перший ряд температур попереднього спікання 1300 –1450 °С, другий ряд – 1470–1500 °С. При повторному спіканні за такої самої температури і витримки, що й при попередньому спіканні, подібний розділ неможливий. Зміни спектра розподілу структурних характеристик в лівій і правій частинах спектру можна дещо прирівняти до інтенсивності змін, встановлених при повторному спіканні за температури 1500 °С сплаву, попередньо спеченого за температури 1470 –1500 °С.

2. Механізм утворення аномально великих зерен WC у сплаві не встановлений. У літературі [2; 3] наводиться кілька можливих причин цього явища, але точних доказів поки що не існує. Для більш доказових висновків необхідно здійснити спікання за вищої температури

і з більшим вмістом Со. Тоді, можливо чітко підтвердиться або скасується гіпотеза В. П. Бондаренка про те, що це первинні кристали, які виділяються з рідкого розчину атомів W і С у Со. Можна вважати, що аномально великі зерна WC виділяються з рідкої фази.

3. За дослідженої температури повторного спікання кількість і розміри аномальних зерен WC на стереологічні характеристики сплаву не впливають.

4. У сплаві при повторному спіканні не виявлено переходу від одного процесу збільшення розміру зерен WC до іншого.

Література.

1. Особенности формирования структуры среднезернистого твердого сплава ВКЗ при температурах існування рідкої фази/ Бондаренко В. П., Ботвинко В. П., Літошенко Н. В. та ін. // Сб. науч. тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». -2008.-Вып.11. – К. – ИСМ.- – С. 331–336.
2. Exner H. E. Physical and chemical nature of cemented carbides // Internat. metals reviews. – 1979.- № 4. – P. 149–173.
3. Каспарова Т. В., Зеликман А. Н., Бондаренко В. П. Разрушение твердых сплавов при контакте с расплавленным цинком // Порошковая металлургия. – 1987. – № 2. – С. 87–89.

Поступила 04.06.09

УДК 666.792:621.793

В. П. Бондаренко, член.-кор. НАН України, **А. А. Матвейчук**
М. Г. Лошак, д-р. техн. наук, **Н. В. Литошенко**, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ПРОЧНОСТЬ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ КРУПНОЗЕРНИСТОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WC, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 2200–2300 °С

In work it is investigated influences of coverings from plastic metals of cobalt, nickel, copper, an alloy of cobalt with the titan on compression strength of individual particles of coarse-grained carbide of tungsten WC.

The obtained data are statistically processed. It is established, that coverings from cobalt on particles of coarse-grained carbide of tungsten WC leads to increase of their strength.

Благодаря удачному сочетанию физико-механических свойств карбида вольфрама WC [1] (высокие модуль упругости, твердость, плотность, прочность, пластичность) он применяется в производстве каркасных компактных композиционных материалов, а также как износостойкая добавка к триботехническим материалам, матрицам бурового инструмента либо наполнитель абразивного алмазосодержащего материала [2–6].

Частицы порошка WC, полученного по классической технологии (восстановление вольфрама из WO₃ водородом в открытом реакторе и последующая карбидизация W до WC сажей при температуре 1900 °С), имеют блочное внутреннее строение [7]. Наши частицы карбида вольфрама WC были изготовлены способом газовой карбидизации при температуре 2200–2300 °С из крупнозернистого порошка вольфрама с соответствующим размером частиц