

УДК 669.018.025

**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН Украины, **И. А. Гнатенко**

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

### **ПЕРСПЕКТИВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОГО СКЕЛЕТА В СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ WC – Co**

*На основании феноменологического анализа процессов спекания, повторного спекания, легирования и воздействия на спекающиеся образцы внешнего одноосного напряжения растяжения и сжатия, а также всестороннего давления газовой среды предложены перспективные способы управления формированием карбидного скелета в спеченных твердых сплавах WC–Co и даны новые критерии оценки его состояния.*

**Ключевые слова:** спекание, твердый сплав, управление, структура, карбидный скелет.

Проблему существования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах исследовали многие ученые [1–9]. Результаты анализа известных исследований свидетельствуют о том, что в большинстве из них раскрываются вопросы существования или отсутствия карбидного скелета и степени его влияния на физико-механические свойства твердых сплавов.

В настоящей работе основное внимание уделено проблеме возможности управления состоянием карбидного скелета как при спекании, так и при воздействии на спеченный твердый сплав. Впервые идею управления процессом формирования карбидного скелета в твердых сплавах высказал В.П. Бондаренко [10]. В его работах [11, 12] показано, что на формирование карбидного скелета при спекании твердых сплавов влияет множество факторов, одни из которых способствуют формированию карбидного скелета, а другие препятствуют его формированию. Для наиболее полного выявления роли каждого фактора исследование выполнено на модели кристалла карбида WC, в котором идеальная кристаллическая решетка распространяется непосредственно до плоскости грани кристалла. При этом наличие поверхностного слоя определенной толщины и его особая структура не учитываются. Такая модель при контакте двух кристаллов WC позволяет исходить из степени осуществления ориентационного, размерного и химического соответствия кристаллических решеток соприкасающихся граней WC.

Ориентационное соответствие предполагает, что соприкасающиеся кристаллографические плоскости одинаково ориентированы относительно принятой системы координат. Сущность размерного соответствия соприкасающихся плоскостей состоит в том, что расстояние между атомами в них одинаковое. Необходимость учета химического соответствия обусловлена тем, что в отличие от кристаллов, состоящих из одного сорта атомов, кристаллическая решетка WC с отношением периодов решетки  $(c/a) = 0,976$  представляет собой две взаимно проникающие простые гексагональные решетки, одна из которых состоит из атомов вольфрама, другая – углерода. Плоскости призмы  $(10\bar{1}0)$  могут состоять только из атомов вольфрама или только из атомов углерода, а расстояния между «вольфрамовыми» и «углеродными» плоскостями  $(10\bar{1}0)$  оказываются периодически различными [5]. При этом в первом случае каждый из атомов одного сорта имеет двух ближайших соседей, во втором – четырех. В связи с этим в настоящей работе принято, что для обеспечения идеального совпадения соприкасающихся решеток кроме ориентационного и размерного соответствия, должен соблюдаться принцип химического соответствия соприкасающихся кристаллографических плоскостей.

Принятая модель контакта двух кристаллов карбида WC позволяет ввести новые понятия поверхностного натяжения  $\sigma_{\tau-\tau}^n$ ,  $\sigma_{\tau-\tau}^n$ ,  $\sigma_{\tau-\tau}^n$ , сущность которых заключается в том, что они характеризуют поверхностное натяжение в контактах карбидных кристаллов при их идеальном ориентационном, размерном и химическом соответствии, полном несоответствии и промежуточном несоответствии соответственно.

При наличии идеального ориентационного, размерного и химического соответствия кристаллических решеток двух соприкасающихся кристаллов WC, согласно принятой модели, контактная граница твердое тело – твердое тело исчезает и поверхностное натяжение  $\sigma_{\tau-\tau}^n$  становится равным нулю. В дальнейшем, оперируя равенством  $\sigma_{\tau-\tau}^n = 0$ , будем подразумевать, что контактной поверхности между

двумя кристаллами не существует. При полном несоответствии подразумевается отсутствие совпадения соприкасающихся кристаллических решеток по трем параметрам: ориентация в пространстве; расстояние между атомами одного и разных сортов; количество атомов одного сорта. При этом поверхностное натяжение на границе двух кристаллов  $\sigma_{\tau-\tau}^n$  имеет максимальное из возможных значений  $\sigma_{\tau-\tau}$ , однако меньше  $\sigma_{\tau-\tau}$ , так как кристаллы все же взаимно соприкасаются в нескольких точках.

При промежуточном соответствии подразумевается наличие хотя бы частичного совпадения одного или нескольких параметров соответствия кристаллических решеток (ориентационного, размерного и химического). Величина  $\sigma_{\tau-\tau}^n$  может принимать различные значения: от  $\sigma_{\tau-\tau} \approx 0$  до  $\sigma_{\tau-\tau}^n \approx \sigma_{\tau-\tau}$ .

Введение указанных новых понятий позволяет качественно оценить состояние карбидного скелета в спеченых образцах из WC и твердых сплавов системы WC–Co. При этом принимаем, что в сплаве WC–Co существуют как контакты WC–WC, в которых не содержится атомов кобальта и наблюдается разная степень ориентационного, размерного и химического соответствия, так и контакты, в которых исходя из экспериментальных данных [13] находятся атомы кобальта. При этом атомы Co могут образовывать моноатомный слой, а также слои из множества атомов Co. Эти слои не имеют кристаллической структуры кобальтовой связи. Толщина таких слоев находится в пределах от до 10–15 нм [14]. Это еще больше усложняет характеристику межкарбидных контактов в твердых сплавах и учет факторов, с помощью которых можно управлять процессом формирования их карбидного скелета. Для большей определенности принимаем, что при отсутствии в контактах WC–WC атомов кобальта формируется карбидный каркас, а при наличии кобальта – карбидный скелет подобно скелету человека. Исходя из изложенного, можно считать, что при получении твердых сплавов формируется карбидный скелет, в котором содержатся фрагменты каркасного типа. С учетом этого, а также сведений о технологии производства твердых сплавов WC–Co [1–12], предложено 16 факторов, препятствующих или способствующих его формированию (табл. 1).

Степень их влияния на формирование карбидного скелета в процессе нагревания прессовки до температуры выдержки различна. Часть из них проявляется только на твердофазной или жидкофазной стадиях спекания, часть – на обеих стадиях, а часть, проявившись на ранней стадии, влияет на полноту проявления факторов на более поздних стадиях. Отметим, что в процессе нагревания до момента полного завершения усадки необходимо учитывать 15 факторов (1–8 табл. А и 1–7 табл. Б).

В момент полного завершения усадки при заданной температуре спекания пространственная структура сплава всегда имеет одинаковые показатели: взаимно контактирующие частицы WC; заполненное расплавом (WC + Co) межчастичное пространство (рис. 1); мениски жидкой фазы на поверхности образца (рис. 2).

С указанного момента начинается выдержка при заданной температуре, и количество факторов, воздействующих на процесс формирования карбидного скелета, резко уменьшается. К ним относятся:

- взаимное припекание частиц WC, обусловленное стремлением системы границ WC–WC к снижению поверхностной энергии (фактор 6 (табл. 1 Б);
- сближение взаимно контактирующих частиц WC под действием гравитационных, капиллярных и приложенных извне сил (факторы 2, 3 табл.1 Б);
- проникновение расплава (WC + Co) в возникшие в процессе усадки несовершенные и неравновесные границы WC–WC (фактор 3 табл. 1 А) с  $\sigma_{\tau-\tau}^n$  и  $\sigma_{\tau-\tau}^n$  большими нуля;
- перекристаллизация частиц WC через жидкую фазу, обусловленная различием концентрации атомов растворенного вещества у поверхности частиц WC с разными размерами, напряженным состоянием кристаллической решетки и формой (фактор 8 табл. 1 Б);
- приобретение частицами WC равновесной для данных условий спекания формы (фактор 7 табл. 1 А).

Обычно продолжительность выдержки составляет 20–120 мин, поэтому перечисленные факторы в формировании карбидного скелета должны играть существенную роль.

В процессе остывания сплава с температуры спекания идет выделение у поверхности WC–WC атомов W и C, растворенных в Co- фазе, в соответствии с диаграммой состояния WC–Co, что также должно способствовать развитию карбидного скелета (фактор 8 табл. 1 Б).

В дальнейшем на состояние карбидного скелета можно влиять, воздействуя на спеченый сплав термически и термомеханически (факторы 7 табл. 1 А и 6–8 табл. 1 Б).

**Таблица 1. Факторы, влияющие на формирование карбидного скелета твердых сплавов**

<b>А. Препятствуют формированию контактов WC–WC</b>	<b>Б. Способствуют формированию контактов WC–WC</b>
1. Длительный размол смеси WC и Co в спирте, обеспечивающий равномерное распределение Co между частицами WC	1. Наличие не нулевой вероятности идеального ориентационного, размерного и химического соответствия, обеспечивающего $\sigma_{т-т}^n = 0$
2. «Намазывание» Co на WC при длительном размоле	2. Наличие гравитационных сил, действующих на частицы WC
3. Нулевой угол смачивания WC расплавом кобальта	3. Наличие капиллярных сил на поверхности образца, прижимающих частицы друг к другу
4. Значительное (в 1,7–2,1 раза) уменьшение объема заготовки в процессе усадки образца, приводящее: к перемещению частиц WC на большие расстояния; к скольжению частиц WC относительно друг друга; к повороту частиц относительно друг друга.	4. Возможность формирования границ WC–WC с промежуточным соответствием $0 < \sigma_{т-т}^n \ll 2 \sigma_{т-ж}$
5. Появление жидкой фазы тогда, когда пористость образца еще значительна, что приводит к покрытию свободных поверхностей частиц WC расплавом эвтектики (WC + Co), так как $\sigma_{т-ж} < \sigma_{т-т}$	5. Возможность формирования границ WC–WC с полным несоответствием, но при условии, что $0 \ll \sigma_{т-т}^n < 2 \sigma_{т-ж}$
6. Невозможность полностью выдавить расплав из межчастичного контакта, если он там появился	6. Припекание частиц WC на твердофазной и жидкофазной стадиях спекания при действии сил поверхностного натяжения $\sigma_{т-т}$ , $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$
7. Изменение формы и размеров частиц WC в процессе спекания, приводящее к взаимному перемещению частиц WC	7. Возможность осуществления рекристаллизации в местах контакта WC–WC на твердофазной стадии спекания и при выдержке на жидкофазной стадии
8. Необходимость обеспечения в межчастичном контакте кроме ориентационного и размерного еще и химического соответствия кристаллических решеток WC	8. Выделение WC у вершин двугранных угловazole поверхности WC–WC за счет перекристаллизации через жидкую фазу и осаждения из жидкости и твердого раствора WC в Co, атомов вольфрама и углерода в кобальте при охлаждении сплава

Количественно определить роль указанных факторов в настоящее время не представляется возможным. В этой связи цель настоящей работы - качественно определить перспективность их использования для управления процессом формирования карбидного скелета в твердых сплавах WC–Co как в процессе спекания, так и после его завершения.

### **1. Формирование карбидного каркаса при свободном спекании прессовки из порошка WC**

Для более четкого представления влияния кобальта на формирование карбидного скелета в твердом сплаве сначала рассмотрим формирование карбидного каркаса при спекании прессовки из порошка WC, не содержащего кобальта, т. е. когда при спекании прессовки в ней не появляется жидкой фазы.

Без жидкой фазы частицы припекаются друг к другу под действием нескольких сил: гравитации, поверхностного натяжения  $\sigma_{т-г}$  и  $\sigma_{г-т}$ , а также приложенных извне к образцу внешних сил (одноосное растяжение или сжатие, неравномерное сложнапряженное состояние, равномерное всестороннее давление газа).

Если не прикладывать к образцу внешних сил и пренебречь силами гравитации, то вследствие высокого предела текучести WC, обусловленного высокой энергией активации движения дислокаций (1,5 эВ), пластическое течение его частиц за счет движения дислокаций также можно не учитывать. В этом случае центры частиц должны сближаться только за счет диффузионного (вязкого) течения (крипа) частиц WC под действием сил поверхностного натяжения (фактор б, относящийся к твердофазной стадии, табл. 1 Б), а площадь контактов WC–WC увеличиваться, т. е. карбидный каркас должен развиваться и становиться в целом более прочным.

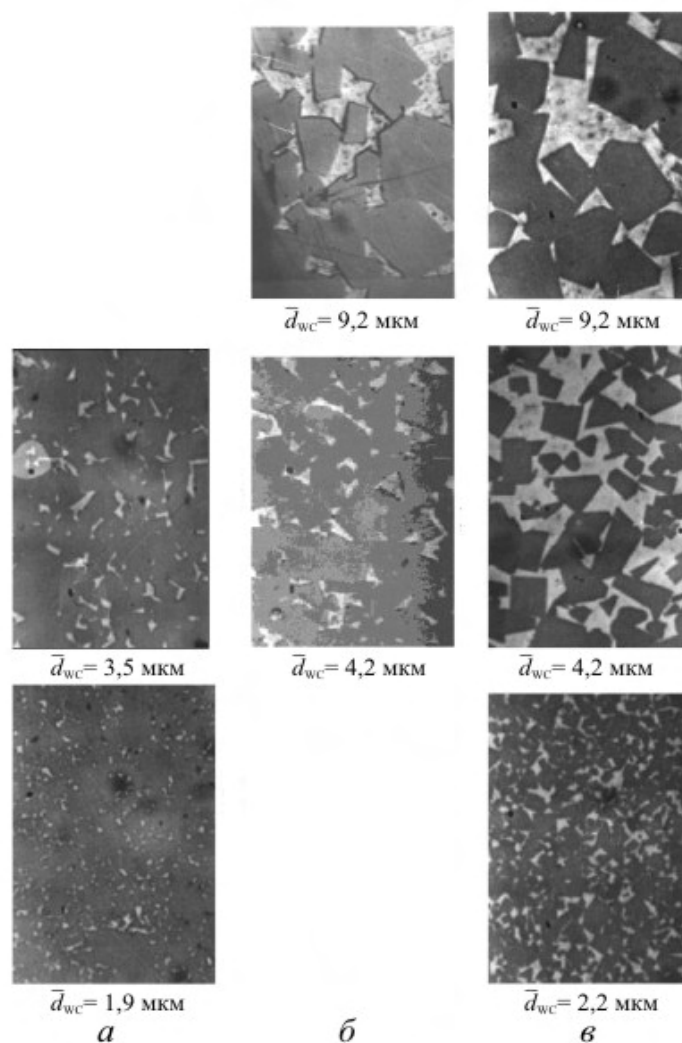


Рис. 1. Микроструктура вольфрамокобальтового сплава на основе высокотемпературного карбида вольфрама,  $\times 1350$  (фотографии Л.И. Александровой): а –  $V_{V(Co)} = 7,5 \%$ ; б –  $V_{V(Co)} = 15 \%$ ; в –  $V_{V(Co)} = 22,5 \%$

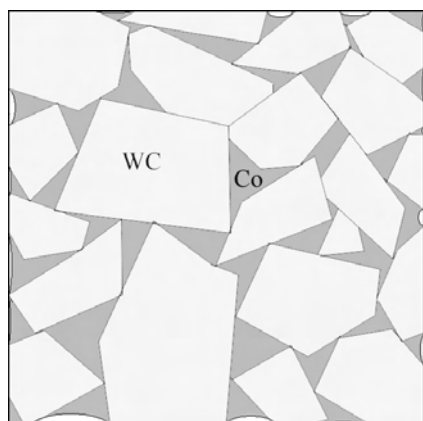


Рис. 2. Схема расположения в твердом сплаве частиц WC; межчастичного пространства, заполненного расплавом (WC + Co); микроменисков жидкой фазы (у поверхностей образца)

При этом, как указывалось ранее, прочность карбидного каркаса будет определяться также степенью совершенства контактов между частицами WC, существенно зависящей от ориентационного, размерного и химического соответствия соприкасающихся кристаллографических плоскостей WC (фактор 8 табл. 1 А) и шероховатости граней. Структура карбида вольфрама показана на рис. 3.

Из рис. 3 следует, что на разных плоскостях кристаллической решетки WC наблюдается разное количество атомов W и C, а также различное расстояние между атомами W, C, а также между атомами вольфрама и углерода. Кроме того, частицы WC в прессовке могут соприкасаться либо одними, либо разными плоскостями, которые могут быть наклонены под разными углами друг к другу и повернуты вокруг оси относительно друг друга. Вследствие этого вероятность появления в прессовке из WC идеального ориентационного, размерного и химического соответствия очень мала. Следовательно, в результате действия фактора 8 (табл. 1 А) карбидный каркас в образце, спеченном из WC, при действии только сил поверхностного натяжения должен быть слаборазвитым и непрочным.

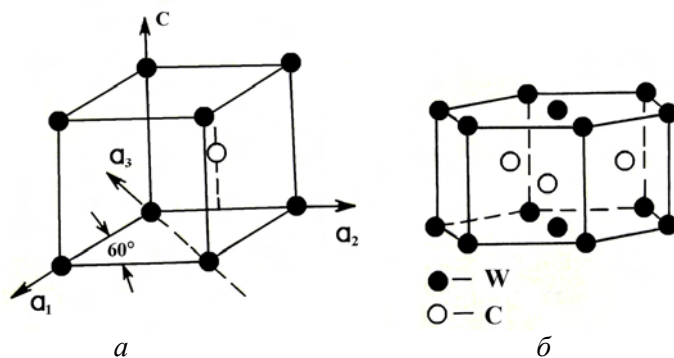


Рис. 3. Структура карбида вольфрама [5]: а – примитивная ячейка; б – элементарная ячейка

Наличие на гранях соприкасающихся частиц шероховатости также будет способствовать формированию несовершенного и непрочного контакта. В связи с тем, что частицы порошка WC имеют неправильную форму, кроме крипа под действием сил поверхностного натяжения, площадь границ WC–WC может увеличиваться за счет поверхностной диффузии атомов с выпуклых поверхностей частиц WC к месту их контакта, где поверхность, образованная двумя сросшимися частицами, является вогнутой, а потому положение атомов W и C на ней энергетически более выгодное. Однако за счет этого процесса будет преобразовываться только форма частиц и образованных ими пор, а центры частиц не должны сближаться [6]. Следовательно, карбидный каркас за счет поверхностной диффузии, как и за счет крипа, может становиться более развитым и прочным, но его пористость не изменится. В этой связи можно считать, что роль этого фактора в воздействии на состояние карбидного скелета ограничена.

Влияние гравитационных сил на процесс взаимного припекания частиц WC в образцах небольшого размера из-за высоких модуля упругости и энергии активации движения дислокаций в WC [15] при температуре спекания твердых сплавов будет незначительным. Этот вывод подтверждают исследования В.П. Бондаренко и Л.М. Мартыновой [16] по спеканию насыпок из среднезернистых W и WC. Спекы, полученные из порошков разных производителей даже при температуре 2200 °С, легко растирались пальцами или разрушались при небольших нагрузках [16].

Приложение указанных внешних сил при соответствующей температуре и выдержке может существенно увеличить площадь контактов WC–WC за счет пластического течения частиц и обеспечить более высокую прочность карбидного каркаса.

На формирование прочных контактов WC–WC при спекании прессовки из порошка WC должна влиять интенсивность размола частиц исходного порошка WC, так как в компактных деформированных образцах WC при температуре выше 1300 °С, характерных для спекания твердых сплавов, согласно данным И.П. Кушталовой [17] и С.С. Горелика [18] интенсивно развивается первичная и собирательная рекристаллизация. Высокая концентрация дислокаций в частицах WC, подвергавшихся размолу [19], нивелирует роль размерного, ориентационного и химического соответствия и способствует активной подстройке контактирующих плоскостей кристаллических решеток двух частиц в процессе их рекристаллизации, а это, в свою очередь, будет способствовать развитию и упрочнению карбидного каркаса из частиц WC. Количественные данные о роли наклепа и рекристаллизации в формировании карбидного скелета из WC пока не получены, поэтому наклеп частиц WC будем считать фактором, потенциально способствующим формированию карбидного каркаса.

Из совокупности приведенных данных следует, что формирование прочных контактов карбидного каркаса даже из чистого WC, без прослоек Co, за счет крипа под действием гравитационных сил и сил поверхностного натяжения имеет небольшую вероятность несмотря на самопроизвольное стремление системы уменьшить поверхностную энергию прессовки из WC. Только в случае приложения внешних сил (горячее одноосное и газостатическое прессование в оболочке), когда напряжения в межчастичных контактах превысят предел текучести WC, а также при интенсивном наклепе частиц порошка WC можно ожидать активное формирование прочного карбидного каркаса с пониженной пористостью или даже без нее.

## 2. Формирование карбидного скелета при свободном спекании прессовки из смеси порошков WC и Co

Как указывалось, при наличии в сплаве кобальта на границах WC–WC могут размещаться атомы кобальта, поэтому речь идет о карбидном скелете.

**На твердофазной стадии спекания** в твердосплавной прессовке из WC и Co в процессе ее усадки при формировании контактов WC–WC кроме указанных в п. 1 факторов будут проявляться также факторы 1, 2, 4, 8 табл. 1 А, поэтому возникновение в ней на этой стадии прочных контактов WC–WC еще менее вероятно. Однако особо следует рассмотреть роль на твердофазной стадии спекания прессовки из WC и Co наклепа частиц WC при размоле смеси WC–Co [19]. При этом с увеличением длительности и интенсивности размола будет повышаться роль фактора 7 табл. 1 Б. Однако одновременно будет повышаться и роль факторов 1, 2 табл. 1 А, причем их влияние будет тем интенсивнее, чем большее количество в смеси кобальта. Используя такое сочетание противоположно действующих факторов, по нашему мнению, можно существенно влиять на формирование карбидного скелета за счет изменения технологии размола. При необходимости обеспечить за счет рекристаллизации более развитый и прочный карбидный каркас следует применять более длительный размол WC без кобальта, а затем добавлять в мельницу Co и осуществлять кратковременный размол смеси предварительно наклепанного WC и добавленного Co. При необходимости снизить степень развитости и прочность карбидного каркаса процесс следует начинать с приготовления в смесителях разных видов смеси WC и Co, обеспечивая наиболее равномерное распределение Co в WC, а затем размалывать полученную смесь в мельнице, обеспечивая незначительный наклеп частиц WC и намазывание Co на них (факторы 1, 2 табл. 1 А).

При таком способе управления состоянием карбидного скелета негативом может быть сложность получения сплавов с заданной зернистостью. Однако при соответствующем выборе исходных размеров и степени монокристалличности частиц исходного порошка WC также можно обеспечить заданный размер зерен WC в сплаве.

**На стадии жидкофазного спекания** в момент достижения температуры плавления эвтектики (WC + Co) проявляются факторы 3, 5 и 6 табл. 1 А. В этой связи на этой стадии спекания противодействие формированию карбидного каркаса еще более возрастет. Причем, чем больше в составе сплава кобальта, тем большим будет противодействие. Поэтому с позиций управления карбидным скелетом при стремлении повысить степень развитости карбидного каркаса следует перед плавлением двойной эвтектики (WC + Co) делать более длительные выдержки для образования наибольшего количества совершенных контактов с  $\sigma_{т-т} \approx 0$ . Если стремиться к минимальной степени развитости карбидного каркаса, длительность нахождения прессовки при температуре, близкой к температуре плавления двойной эвтектики, надо уменьшать за счет повышения скорости нагрева в указанном температурном интервале.

После расплавления эвтектики и заполнения пор расплавом (WC + Co) на процесс взаимного припекания частиц WC, кроме сил гравитации и поверхностного натяжения  $\sigma_{т-ж} < \sigma_{ж-г}$  будут влиять капиллярные силы, интенсивность которых будет зависеть от краевого угла смачивания  $\theta$ , радиуса микроменисков, расположенных на поверхности образца ( см. рис. 2), и  $\sigma_{ж-г}$  на их поверхности. Чем больше  $\sigma_{ж-г}$  и меньше  $\theta$  и радиус микроменисков, тем больше капиллярные силы. При хорошем смачивании WC кобальтом эти силы будут прижимать частицы WC друг к другу. Поскольку в исходном состоянии частицы WC в твердых сплавах обычно имеют диаметр 0,5–10 мкм и развитую поверхность, площадь контакта между ними не может быть большой. При этом капиллярные силы будут создавать контактные напряжения  $\sigma_k$ , которые могут превышать предел текучести или начала ползучести WC при сжатии при температуре спекания сплава 1300–1500 °С и приводить к увеличению площади контакта. Поэтому после полного заполнения пор расплавом (WC + Co) условие существования межкарбидного контакта  $\sigma_{т-т} < 2 \sigma_{т-ж}$  должно быть дополнено условием  $\sigma_k \geq 0$ . Наличие  $\sigma_k > 0$  (т. е. при сжатии существующего контакта) должно привести к увеличению площади физического контакта между частицами и соответственно к развитию и упрочнению карбидного каркаса. При  $\sigma_k < 0$ , т. е. при растяжении образовавшегося до плавления эвтектики контакта WC–WC, которое возникает при отсутствии смачивания частиц WC расплавом эвтектики, капиллярные силы будут расталкивать частицы и карбидный каркас, возникший на стадии твердофазного спекания, будет разрыхляться. Следовательно, влияя на смачиваемость поверхности частиц WC расплавом эвтектики за счет нанесения на них покрытий или легирования связки, можно будет влиять на степень развитости карбидного каркаса.

В прессовке могут находиться частицы WC, свободно расположенные в межчастичных порах, если их диаметр меньше диаметра поры. Они не будут подвержены капиллярному давлению, а, рас-

полагаясь на дне пор, будут испытывать воздействие только сил гравитации и поверхностного натяжения  $\sigma_{\tau-ж} \leq 0,3\sigma_{\tau-г}$  [6], поэтому в местах контактов этих частиц с частицами, образующими каркас, образование прочных контактов, как указывалось, маловероятно. В результате анализа приходим к выводу, что каркас будет тем совершеннее, чем однороднее по размерам частицы WC. И наоборот, каркас будет тем менее развит, чем больше неоднородность частиц WC по размерам. Таким образом, создавая специальные смеси частиц WC, можно будет влиять на состояние каркасности карбидного скелета.

В связи с тем, что поверхность исходных частиц WC шероховатая, места взаимного контакта частиц имеют различную степень совершенства. Поскольку у расплава (WC + Co) на поверхности WC нулевой угол смачивания, он свободно проникает во все щели поверхности контакта, превращая однофазный контакт WC–WC с некоторым количеством щелей в нем в композиционный контакт  $x(WC-WC) + (1-x)(WC-Co)$  [20]. Здесь  $x$  – доля площади композиционного контакта, занятая участками WC–WC. Следовательно, изменяя шероховатость частиц WC за счет изменения условий их дробления и сглаживания поверхности, можно влиять на площадь контактов WC–WC, а соответственно на состояние карбидного скелета.

Одним из приемов воздействия на шероховатость контактирующих поверхностей частиц WC может быть также влияние на скорость и степень растворения неровностей расплавом кобальта, так как в системе WC–Co наблюдается существенная растворимость WC в Co [4]. Если к моменту завершения усадки образца расплав не будет насыщен атомами W и C, он будет растворять контактирующие неровности поверхности, способствуя увеличению доли площади  $S_{WC-WC}$  в композиционном контакте. Таким образом, воздействуя на содержание в расплаве (WC + Co) атомов W и C, можно влиять на качество композиционного контакта WC–WC в сплаве. Такое воздействие можно осуществлять за счет изменения скорости нагревания образца или предварительного легирования кобальта вольфрамом и углеродом.

После сформирования менисков, заполнения всех щелей в контакте, приобретения в местах контакта равновесной шероховатости при длительной выдержке степень совершенства оставшихся контактов WC–WC будет зависеть только от соблюдения принципа ориентационного, размерного и химического соответствия соприкасающихся кристаллографических плоскостей WC ( см. рис. 3) в контакте.

Как указывалось, при идеальном соответствии плоскостей WC можно принять  $\sigma_{\tau-г}^n = 0$ , тогда как  $2\sigma_{\tau-ж} \gg 0$ . Проявление такого соответствия в рассматриваемом случае является случайным процессом и зависит в основном от типа и совершенства кристаллической решетки, а также морфологии и шероховатости соприкасающихся частиц. Гексагональная кристаллическая решетка WC значительно более сложная, чем кубическая решетка карбидов, поэтому вероятность проявления идеального соответствия в сплавах WC–Co, намного меньшая, чем у кубических карбидов, и, следовательно, каркас в твердых сплавах WC–Co должен быть существенно менее развит, чем в сплавах на основе кубических карбидов [3]. Поскольку влиять на состояние кристаллической решетки WC сложно, за исключением облучения и наклепа, единственным способом влияния на вероятность идеального соответствия соприкасающихся поверхностей частиц WC с совершенной решеткой является изменение морфологии частиц WC. Искажая кристаллическую решетку WC за счет облучения или наклепа, можно обеспечить большую вероятность соответствия контактирующих поверхностей и способствовать развитию карбидного каркаса, но с менее совершенными контактами, чем при идеальном соответствии кристаллических решеток.

При значительном несоответствии  $\sigma_{\tau-г}^n \gg 0$  и может стать  $> 2\sigma_{\tau-ж}$ . Такой контакт должен разделяться прослойкой жидкой фазы. Для сложной кристаллической решетки WC вероятность проявления значительного несоответствия довольно высокая, поэтому доля контактов, разделенных прослойками жидкой фазы, также довольно высокая. Возможности влияния на вероятность такого несоответствия также весьма ограничены. Как и в предыдущем случае, в основном это влияние на морфологию частиц WC.

При промежуточном (незначительном) соответствии  $0 < \sigma_{\tau-г}^n < 2\sigma_{\tau-ж}$ , степень ориентационного, размерного и химического соответствия может изменяться в широких пределах, и соответственно возможности влияния на состояние такого контакта более широкие. Во-первых, при уменьшении  $d_{wc}$  радиус микрокапилляров будет уменьшаться, а капиллярное давление в микроменисках увеличи-

ваться, что должно привести к увеличению  $\sigma_k$  и соответственно площади контактов с промежуточным несоответствием. Во-вторых, при соприкосновении спекаемого образца с внешним объемом расплава (WC + Co) такого же состава как расплав в образце, микромениски на поверхности образца исчезнут, что равносильно  $\sigma_{ж-г} = 0$ . Соответственно  $\sigma_k$  станет равным нулю, а значение  $\sigma_{т-г}^n$ , близкое в исходном состоянии к  $2\sigma_{т-ж}$ , из-за упругого расширения решеток WC в местах их контактов может превысить  $2\sigma_{т-ж}$ . При этом площадь контактов WC–WC должна уменьшиться. В-третьих, на долю площади, занятую контактами с  $\sigma_{т-г}^n$ , можно будет влиять за счет увеличения или уменьшения  $\sigma_{ж-г}$  в микромениске,  $\sigma_{т-ж}$  в капиллярах и  $\sigma_{т-т}$  в межчастичных контактах.

Особенно сильно на  $\sigma_{ж-г}$ ,  $\sigma_{т-ж}$  и  $\sigma_{т-т}$  можно влиять за счет *легирования связки*. В связи с тем, что понятие «легирование» подразумевает такое содержание добавок, когда в структуре сплава не появляется новых фаз, в системе WC–Co содержание легирующих добавок будет небольшим. Поэтому  $\sigma_{ж-г}$  может существенно изменяться лишь тогда, когда легирующие добавки будут поверхностно активными относительно расплава (WC + Co) и соответственно снижать  $\sigma_{ж-г}$ . В этом случае снижение  $\sigma_{ж-г}$  приведет к уменьшению капиллярного давления и  $\sigma_k$ . Поэтому, как указывалось, повысится возможность проникновения расплава (WC + Co) в контакты WC–WC с  $\sigma_{т-г}^n \approx 2\sigma_{т-ж}$  и соответственно уменьшится степень каркасности.

Если при легировании в системе WC–Co за счет изменения межатомного взаимодействия в объеме расплава повысится  $\sigma_{ж-г}$ , также повысится капиллярное давление в менисках, сила взаимного прижатия частиц WC и степень каркасности сплава.

Кроме того, изменение состава жидкой фазы может привести к увеличению  $\sigma_{т-ж}$  до  $(\sigma_{т-ж})'$ . В этом случае, как следует из условия проникновения жидкой фазы в контакт с  $\sigma_{т-г}^n > 2\sigma_{т-ж}$ , способность сплава к формированию каркаса должна повыситься за счет уменьшения доли контактов, у которых до легирования  $\sigma_{т-г}^n \approx 2\sigma_{т-ж}$ , так как  $2(\sigma_{т-ж})'$  превысит  $\sigma_{т-г}^n$ . Наоборот, снижение  $\sigma_{т-ж}$  до  $(\sigma_{т-ж})''$  будет способствовать уменьшению способности сплава к формированию каркаса, так как контакты, в исходном состоянии которых  $\sigma_{т-г}^n \approx 2\sigma_{т-ж}$ , будут разделяться расплавом до тех пор, пока  $0 < (\sigma_{т-г}^n) < 2\sigma_{т-ж}$  не приблизится к  $2\sigma_{т-г}^n$  меньше  $2(\sigma_{т-ж})''$ . В этом случае в структуре сплава должно уменьшаться  $S_{WC-WC}$  и увеличиваться  $S_{WC-Co}$ .

Поскольку контактов, у которых  $\sigma_{т-г}^n \approx 2\sigma_{т-ж}$ , может быть очень много, легирование сплавов WC–Co добавками, влияющими на  $\sigma_{т-ж}$ , должно быть перспективным способом управления состоянием каркаса WC–WC в сплавах WC–Co.

Если на стадии уплотнения прессовки на поверхности частиц WC будут наблюдаться адсорбция и хемосорбция легирующих элементов, величины  $\sigma_{т-г}$  и  $\sigma_{т-г}^n$  могут измениться, что приведет к изменению их влияния на процесс формирования карбидного скелета. Поэтому при выборе легирующих элементов необходимо обращать внимание не только на их влияние на  $\sigma_{ж-г}$  и  $\sigma_{т-ж}$ , но и на их способность адсорбироваться или хемосорбироваться на соответствующих гранях WC.

Однако существуют также другие способы воздействия на контакты с промежуточным несоответствием, в том числе *приложение внешних сил*.

При этом при приложении сил, растягивающих образец, воздействие капиллярных сил, сжимающих образец, и сил поверхностного натяжения  $\sigma_{т-ж}$  на величину  $\sigma_k$  будет снижаться и расплав (WC + Co) проникать в границы WC–WC, у которых  $\sigma_{т-г}^n \approx 2\sigma_{т-ж}$ . В предельном случае может быть достигнуто такое состояние, когда все границы WC–WC с  $\sigma_{т-г}^n$  исчезнут и останутся только



границы WC–Co и WC–WC с  $\sigma_{\tau-\tau}^n$ . Отличительная особенность таких сплавов будет состоять в том, что границы WC–WC с  $\sigma_{\tau-\tau}^n$  будут отсутствовать в сплавах с незначительным содержанием связки.

Приложение сжимающих усилий может осуществляться двумя способами: сжатием образца твердым грузом или газом. Эти два случая нагружения могут по-разному влиять на каркасность спеченного сплава.

**При приложении твердого груза**, не смачивающегося эвтектикой WC–Co, чаще всего будет реализовываться одноосное напряженное состояние. При этом внешнее воздействие будет осуществляться преимущественно через частицы WC, приводя к сближению центров частиц, ускорению их крипа и соответственно увеличению площади удельной межкарбидной поверхности  $S_{WC-WC}$  в контактах, на которых  $\sigma_{\tau-\tau}^n \approx 2\sigma_{\tau-ж}$  или  $\sigma_{\tau-\tau}$  незначительно превышало  $2\sigma_{\tau-ж}$ .

Площадь отдельных контактов с  $\sigma_{\tau-\tau} \approx 0$  будет увеличиваться с идеальным соответствием. Новые контакты с  $\sigma_{\tau-\tau} \approx 0$  будут возникать только при  $0 < \sigma_{\tau-\tau} \approx 2\sigma_{\tau-ж}$ , когда под воздействием внешнего давления начнется подстройка кристаллических решеток контактирующих частиц по механизму рекристаллизации или припекания.

При приложении твердого груза, частицы должны наблюдаться только в случае, если между поверхностями груза и образца будет находиться пленка из эвтектического расплава (WC + Co), так как в этом случае груз будет действовать через жидкость. Такой вариант будет соответствовать насыщению сплава расплавом эвтектики [8] с дополнительным воздействием внешнего давления на расплав. При этом пока существует пленка расплава насыщение может ускоряться, но полнота разделения частиц при достигнутом содержании связки в сплаве не должна изменяться. После полного вдавливания расплава в образец скелет будет продолжаться формироваться так же, как под действием груза в сплаве с большим содержанием связки.

**При приложении внешних сил** за счет повышения давления газовой среды в связи с большой подвижностью жидкой фазы, в присутствии которой происходит спекание образца после исчезновения открытой пористости, прежде всего будут исчезать крупные поры (> 50 мкм), а затем мелкие. После заполнения всех пор может развиваться процесс разделения частиц WC в местах, где  $\sigma_{\tau-\tau} \approx 2\sigma_{\tau-ж}$ , так как более подвижная жидкая фаза будет вдавливаться в образец, вызывая повороты и смещения частиц WC. При очень высоком давлении газовой среды, когда внешнее давление будет значительно превышать капиллярное, в сплаве могут остаться только границы с  $\sigma_{\tau-\tau} \ll 2\sigma_{\tau-ж}$  или с  $\sigma_{\tau-\tau} \approx 0$ , т. е. в структуре образца уменьшатся  $S_{WC-WC}$  и  $C_{WC-WC}$ . При давлении газовой среды ниже атмосферного  $S_{WC-WC}$  и  $C_{WC-WC}$ , вероятнее всего увеличатся и расплав выдавится на поверхность образца вследствие сближения центров частиц WC.

На формирование межкарбидных контактов может влиять также **перенесение атомов W и C из выпуклых участков частиц к границе контакта** с  $\sigma_{\tau-\tau}^n$ , так как атомы W и C в этом месте находятся в энергетически более выгодном состоянии и их концентрация в жидкой фазе меньше, чем у выступов. Для обеспечения значительного эффекта следует осуществлять длительные выдержки при жидкофазном спекании. Однако это может привести к значительному увеличению размеров зерен WC, что не всегда желательно. В этой связи использовать такой метод можно крайне редко.

Аналогичное увеличение площади контактов с  $\sigma_{\tau-\tau}^n$  должно наблюдаться **при охлаждении сплава с температуры спекания** вследствие преимущественного выделения в местах этих контактов атомов W и C из расплава при охлаждении до линии солидус, а также **при эвтектическом превращении и распаде твердого раствора атомов W и C в Co-фазе** при дальнейшем охлаждении сплава. Управлять этими процессами можно только путем регулирования скорости охлаждения сплава с температуры спекания как на жидкофазной, так и на твердофазной стадии спекания.

Исходя из развиваемых представлений следует отметить, что на состояние карбидного скелета можно влиять также путем **термического и термомеханического воздействия на окончательно спеченные твердые сплавы** при температуре их твердофазного состояния или при наличии в них жидкой фазы [11, 12].

К подобным воздействиям относится **повторное спекание твердых сплавов в присутствии жидкой фазы** в образце. Особенность такого спекания заключается в том, что нагреваемый образец уже имеет сформировавшийся карбидный скелет и легированную вольфрамом и углеродом связку. Кроме того, в нем существуют довольно высокие остаточные напряжения: сжимающие в зернах WC и растягивающие в связке, под воздействием которых некоторые зерна WC растрескиваются [9].

При нагревании остаточные напряжения постепенно уменьшатся, что приведет к расширению карбидного скелета. Из-за неоднородности расширения на отдельных участках скелета могут возникнуть микротрещины. При температуре выше температуры плавления эвтектики (WC + Co) эти микротрещины заполнятся жидкой фазой, частицы WC приобретут характерные для таких условий формы растворения, а затем формы повторного роста (фактор 7 табл. 1 А). В процессе растворения WC в Co в сплаве могут исчезнуть наименее совершенные контакты WC–WC, а при повторном росте в скелете возникнут растягивающие напряжения, приводящие к появлению в скелете новых микротрещин. Все это будет накладывать некоторые особенности на процесс формирования карбидного скелета при повторном спекании. В этой связи изучение поведения карбидного скелета при термомеханическом воздействии на окончательно спеканный образец также представляет значительный интерес. Аналогичные явления будут наблюдаться и при многократном повторном спекании. Существенное воздействие на состояние карбидного скелета можно ожидать также при горячей ковке, штамповке и гибке твердых сплавов.

### 3. Экспериментальная проверка высказанных положений

В первом приближении экспериментальную проверку изложенных положений можно осуществить методом оптической металлографии. В современном металловедении твердых сплавов внимание уделялось в одном случае только контактам WC – кобальтовая фаза ( $S_{WC-Co}$ ) и травящимся контактам WC–WC, в другом – сумме всех типов контактов WC–WC, т. е. травящихся и нетравящихся. При этом значение  $S_{WC-WC}$  было различным, что создавало неопределенность характеристики карбидного скелета в одном и том же сплаве. Долю контактов WC–WC разных типов не учитывали вообще. Изложенные представления о наличии в местах контактов WC–WC различной степени соответствия кристаллических решеток позволяют оценить доли разных типов контактов WC–WC. Для этого необходимо использовать различное воздействие на контакты разных типов химических травителей и расплавов металлов. С большой уверенностью можно принять, что при идеальном ориентационном, размерном и химическом соответствии соприкасающихся кристаллических решеток травления границ WC–WC с  $\sigma_{т-т} \approx 0$  и проникновения по ним расплавов металлов не должно происходить. Однако долю площади таких границ можно определить методом стереометрической металлографии, если разделить невыпуклые частицы WC, не поддавшиеся травлению, на отдельные выпуклые частицы WC.

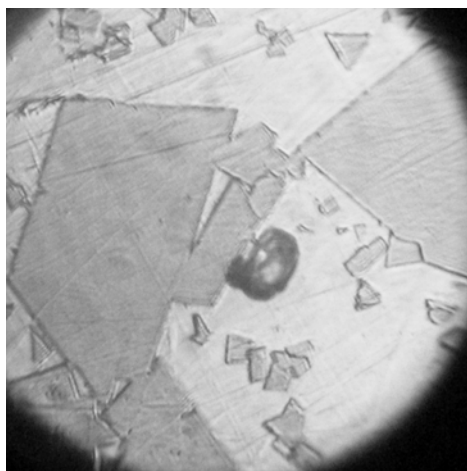


Рис. 4. Микроструктура твердого сплава BK50 с нетравящимися и травящимися границами. Травление реактивом Мураками в течение 5 мин,  $\times 1350$

Долю площади таких границ обозначим  $S_{WC-WC}^H$ , слабо травящихся границ  $S_{WC-WC}^H$ , сильно травящихся  $S_{WC-WC}^H$ . Суммарную долю площадей границ WC–WC разных типов в объеме сплава обозначим  $S_{WC-WC}^O$ . Новые коэффициенты смежности обозначим соответственно  $C_{WC-WC}^H$  и  $C_{WC-WC}^H$ ,  $C_{WC-WC}^H$  и  $C_{WC-WC}^O$ .

В связи с тем, что химические реактивы активно действуют на границы WC–WC значение  $S_{WC-WC}^H$  можно определить после травления шлифа реактивом Мураками, если на нем выделить все границы идеально сросшихся кристаллов WC, граница между которыми не травится (рис. 4). Выделив слабо и сильно травящиеся границы, условно примем  $S_{WC-WC}^H$  и  $S_{WC-WC}^H$ . Возможно,  $S_{WC-WC}^H$  можно будет определить и после воздействия на образец расплава WC + Co при  $T > T_{эв}$  (температуре плавления эвтектики) и выдержки до предельного насыщения образца расплавом (WC + Co), т. е. до

достижения в сплаве содержания Со-фазы 32% масс. [21], так как в этом случае идеально сросшиеся частицы WC также не будут разделяться расплавом связки. В таком случае воздействие расплавом кобальта на твердый сплав WC можно считать другим способом выявления границ разных типов.

Однако не исключено, что в образце, донасыщенном расплавом (WC + Co) до 32% масс. Со-фазы, обнаружится некоторое количество травящихся, но не разделившихся расплавом (WC + Co) границ WC–WC. Наличие таких границ означает, что в исходном сплаве имелись границы с  $(\sigma_{т-т}^n)' > 0$ , но  $\ll 2\sigma_{т-ж}$ , которые травятся реактивом, но не разделяются расплавом кобальта. Количественно долю таких границ можно оценить только после донасыщения спеченного сплава заданного состава расплавом (WC + Co) до содержания Со 32% масс, и последующего травления реактивом Мураками.

Удельную площадь, занятую такими границами, обозначим  $(S_{wc-wc}^n)'$ .

Следовательно, сплавы, содержащие травящиеся границы WC–WC после донасыщения их расплавом эвтектического состава (WC + Co) характеризуются такими параметрами:  $S_{wc-wc}^n$ ,  $(S_{wc-wc}^n)'$ ,  $S_{wc-wc}^n$ ,  $S_{wc-wc}^h$ ,  $S_{wc-wc}^o$ . При этом сумма значений  $(S_{wc-wc}^n)'$  и  $(S_{wc-wc}^n)$ ,  $S_{wc-wc}^h$  должна равняться значению  $S_{wc-wc}^o$ , определенному по известной методике [5].

В сплавах с содержанием WC  $\geq 32\%$  масс. должны быть только границы с  $\sigma_{т-т}^n = 0$  и  $0 < (\sigma_{т-т}^n)' \ll 2\sigma_{т-ж}$ . Поэтому количественно их можно оценить непосредственно по шлифу методом травления реактивом Мураками.

Исходя из изложенного отметим, что количественная оценка  $S_{wc-wc}^h$ ,  $(S_{wc-wc}^n)'$ ,  $S_{wc-wc}^n$ ,  $S_{wc-wc}^h$  и  $S_{wc-wc}^o$  позволит более полно описать механизм формирования межкарбидных границ в сплавах WC–Со разных составов и охарактеризовать состояние карбидного скелета при разных способах воздействия на сплав.

В дальнейшем для более глубокого изучения состояния межкарбидных границ в каркасе и скелете в целом необходимо разработать специфические методики их исследования с использованием электронных и автоионных микроскопов высокого разрешения, оже-спектрометрии, остролучевых рентгеновских установок при воздействии температуры, давления, меченых атомов и пр. [22].

#### 4. Экспериментальные данные о состоянии карбидного скелета

До настоящего времени не существует данных об  $S_{wc-wc}$ , учитывающей разные типы границ, а представления о состоянии карбидного скелета в твердых сплавах WC–Со противоречивы [2; 3; 5]. Однако можно сделать общий вывод о том, что границы между зернами WC не прочные и при температуре выше температуры плавления связки могут легко изменяться. О невысокой прочности границ свидетельствуют следующие явления:

1. Потеря образцом формы после вытравливания из него соляной кислотой Со-фазы (при содержании в сплаве Со  $> 11\%$  масс.) [1].
2. Рассасывание толстых прослоек Со-фазы в процессе отжига образцов при температуре  $T > 1300\text{ }^\circ\text{C}$  [7].
3. Перераспределение Со-фазы при спекании слоистых прессовок, состоящих из смесей с различным содержанием Со-фазы  $d_{wc}$ , а также при стыковой и капиллярной сварках твердых сплавов разных марок [7; 8; 21].
4. Разделение микроагрегатов зерен карбида WC расплавом кобальта на отдельные зерна WC при одинаковой площади удельной поверхности смесей (WC + Co), приготовленных из промышленных порошков карбидов Б1-3 и Б2 (согласно данным В.П. Бондаренко и Э.Г. Павлоцкой).
5. Разрушение твердого сплава в расплаве цинка при температуре  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{пл,Zn} = 419,4\text{ }^\circ\text{C}$ ) под действием гравитационных сил при содержании Со  $\geq 4\%$  по масс. (рис. 5) [7; 10].
7. Наличие в сплаве границ WC–WC разной степени травимости (рис. 7).

Приведенные данные подтверждают изложенные представления о значительных трудностях формирования прочного карбидного каркаса при известных способах спекания. Однако большая склонность образовавшегося в процессе спекания карбидного скелета к трансформации при дополнительном воздействии на спеченный сплав, а также рассмотренные возможности влияния на формирование карбидного скелета различных воздействий на компоненты сплава, спекающиеся брикеты,

окончательно спеченный сплав указывают на существование целого ряда способов воздействия на состояние карбидного скелета в сплаве.

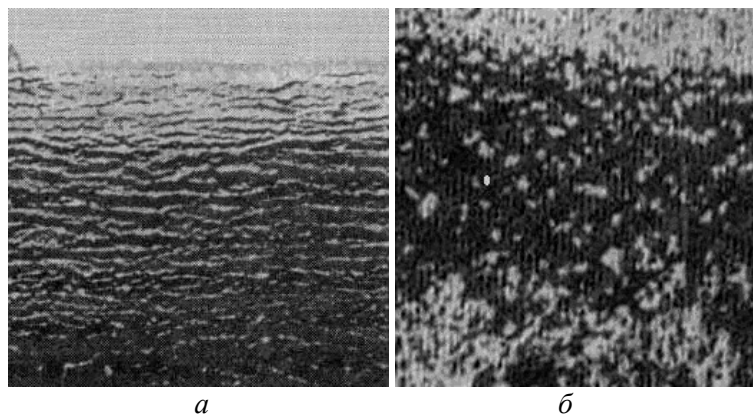


Рис. 5. Микроструктура образцов сплавов ВК4 (а, х200) и ВК20 (б, х600) после контакта с цинком при температуре 973 К в течение 2 ч. (а) и 1 ч (б)

6. Впитывание в беспористый твердосплавный образец расплава (WC + Co) при температуре  $T > 1300$  °C (рис. 6) [21].

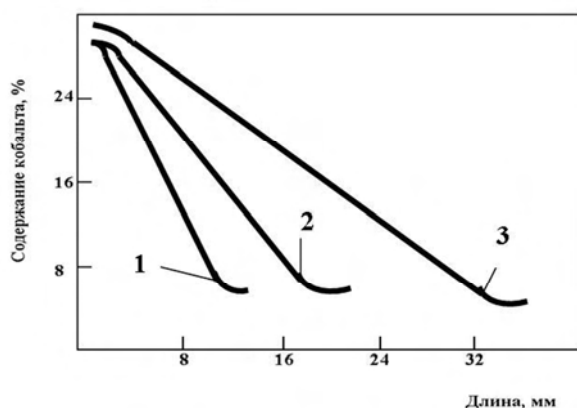


Рис. 6. Кривые распределения Co после впитывания беспористым образцом твердого сплава расплава (WC + Co) при температуре  $T > 1300$  °C: 1, 2, 3 – продолжительность контакта с расплавом кобальта соответственно 180 мин, 480 мин, 1500 мин [20]

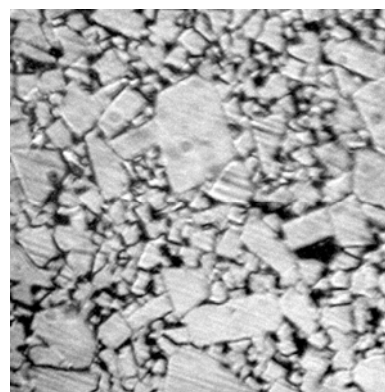


Рис. 7. Микроструктура твердого сплава ВК10, травленного на границе зерен WC реактивом Мураками, с помощью оптического микроскопа при увеличении х1350

### 5. Перспективные способы воздействия на состояние карбидного скелета

На основании изложенного анализа, составим табл. 2, в которой приведем основные возможные способы воздействия на состояние карбидного скелета в твердых сплавах с учетом факторов, приведенных в табл. 1.

Как видим, способов целенаправленного влияния на состояние карбидного скелета в твердых сплавах WC–Co, развивая или сокращая его, довольно много. Таким образом, исследования по выявлению наиболее эффективных способов воздействия на состояние карбидного скелета в твердых сплавах WC–Co и оптимальных сочетаний этих способов актуальны и перспективны.

**Таблица 2. Факторы и способы воздействия формирование карбидного скелета в твердых сплавах WC–Co**

№ п/п	Фактор	Способы воздействия
1	Влияние на равномерность распределения Co по объему смеси	1. Продолжительный размол смеси 2. Химическое осаждение Co на крупнозернистый порошок WC 3. Плазменное напыление Co на крупнозернистый порошок WC
2	Влияние на исходную площадь контакта частиц WC	1. Обеспечение заданной формы частиц WC (округлая, призматическая, полиэдрическая) 2. Обеспечение узкой фракции заданных размеров частиц WC 3. Приготовление смесей фракций частиц WC разного размера (слабо и сильно различающихся по размеру, комбинированных)
3	Влияние на площадь контакта WC–WC в процессе перекристаллизации через жидкую фазу	1. Обеспечение заданной температуры стационарного спекания и выдержки 2. Динамическое, скоростное спекание 3. Добавление субмикро- и нанофракций WC в смесь для ускорения насыщения Co-фазы атомами W и C 4. Термоциклирование в области жидкофазного спекания без перехода через линию солидус системы WC–Co 5. Легирование Co-фазы W и C для обеспечения насыщения её W и C
4	Влияние на площадь границ WC–WC осаждением WC из расплава (WC + Co) при охлаждении сплава с температуры спекания	1. Медленное охлаждение 2. Ускоренное охлаждение 3. Закалка. 4. Термоциклирование с переходом через линию солидус системы WC–Co
5	Влияние на состояние границ WC–WC при повторном нагревании	1. Низкотемпературный отжиг (ниже $T$ начала формирования термических напряжений ( $\approx 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) 2. Высокотемпературный отжиг (при $700\text{ }^\circ\text{C} < T \leq 1250\text{ }^\circ\text{C}$ ) 3. Повторное спекание при $1500\text{ }^\circ\text{C} > T > T_{\text{солидус}}$
6	Влияние на капиллярное давление	1. Изменение размера частиц с целью изменения радиуса микромениска. 2. Легирование для изменения $\sigma_{\text{ж-г}}$ . 3. Легирование для изменения $\sigma_{\text{т-ж}}$ .
7	Внешнее воздействие при спекании	1. Одноосное растяжение 2. Одноосное сжатие 3. Плоское напряженное состояние (заневоливание усадки на оправках) 4. Объемное сжатие газовой средой
8	Влияние на шероховатость граней частиц WC	1. Оваллизация исходных частиц WC 2. Легирование для воздействия на быстро и медленно растущие грани WC 3. Изменение нормального механизма роста на тангенциальный
9	Влияние на состояние наклепа частиц WC после размолла	1. Отжиг частиц WC на твердофазной стадии спекания при $T \approx 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 2. Отжиг частиц WC внутри интервала плавления двойной эвтектики (1340–1370 $^\circ\text{C}$ )
10	Влияние на процесс формирование границ WC–WC с $\sigma_{\text{т-т}} \approx 0$	1. Скорость нагревания и выдержки на твердофазной стадии спекания (при $T \leq T_{\text{солидус}}$ ) 2. Скорость нагрева на жидкофазной стадии спекания при $T_{\text{солидус}} < T < T_{\text{выдержки}}$ 3. Использование ингибиторов или промоутеров роста зерен WC при спекании

## Выводы

1. На основании анализа процессов, происходящих при спекании карбида вольфрама и двухфазных твердых сплавов WC-Co, выявлены факторы, способствующие и препятствующие формированию карбидного скелета в твердых сплавах WC-Co.

2. Проанализированы возможности управления состоянием карбидного скелета в твердых сплавах WC-Co и показано, что существует много способов воздействия на его состояние за счет изменения температуры спекания, скорости нагревания до температуры спекания, изготовления специальных смесей разного размера, формы и степени наклепа частиц WC, приложения груза и давления газовой среды, нанесения покрытий на частицы WC и легирования связки.

3. Предложены способы количественной оценки состояния карбидного скелета в твердых сплавах WC-Co, в частности металлографический анализ их структуры после спекания, донасыщения спеченого сплава расплавом эвтектики (WC + Co) до 32% по масс. кобальта и травления шлифов реактивами, действующими на границы WC-WC, которые находятся в разном состоянии. Показано, что одним из них является реактив Мураками.

4. Предложены перспективные способы воздействия на формирование карбидного скелета в твердых сплавах WC-Co.

*На базі феноменологічного аналізу процесів спікання, повторного спікання, легування та впливу на спечені зразки зовнішньої одноосової напруги розтягу і стиску, а також всебічного тиску газового середовища запропоновані перспективні способи управління формуванням карбідного скелету у спечених твердих сплавах WC-Co і запропоновані нові критерії оцінювання його стану.*

**Ключові слова:** спікання, твердий сплав, управління, структура, карбідний скелет.

*On the basis of the phenomenological analysis of sintering processes, repeated sintering, alloying and effect on sintering samples of external uniaxial tensile and compressive pressure as well as uniform pressure of gas environment are proved perspective ways of management of the carbide skeleton formation WC-Co in hardmetals and new criteria of its state estimation are offered.*

**Keywords:** sintering, hard alloy, management, structure, carbide skeleton.

## Литература

1. Dawihl W., Altmeyer G. Zeitschrift fur Metallkunde / –1963. – Bd. 54. – № 11. – S. 645.
2. Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides // Intern. Met. Rev. – 1979. – N 4. – P. 149–173.
3. Креймер Г.С. Прочность твердых сплавов. – М. : Металлургия, 1971. – 248 с.
4. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. – М. : Металлургия, 1962. – 588 с.
5. Чапорова И.Н., Чернявский К.С. Структура спеченных твердых сплавов. – М. : Металлургия, 1975. – 248 с.
6. Ивенсен В.А. Феноменология спекания твердых сплавов. – М. : Металлургия, 1985. – 248 с.
7. Бондаренко В.П. Современные тенденции в развитии производства и научных исследований в области твердых сплавов в Украине / Под общ. ред. Н.В. Новикова // Современные спеченные твердые сплавы: сб. науч. тр. – К. : Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – 2008. – С. 38–83.
8. Lisovsky A.F. On the imbibition of metals melts by sintered carbides // Powder metal. Intern. – 1987. – Vol. 196 – N 5. – P. 18–21.
9. Лошак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – К. : Наук. думка, 1984. – 325 с.
10. Бондаренко В.П. Спечені тверді сплави – високоефективні інструментальні та конструкційні матеріали // Прогресивні матеріали і технології: У 2 т. – К.: Академперіодика, 2003. – Т. 2. – С. 219–251.
11. Начала феноменологии процесса формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC-Co. Сообщение 1 / Бондаренко В.П., Юрчук М.О., Прокопів Н.М. и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, – 2009. – Вып. 11.
12. Начала феноменологии процесса формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC-Co. Сообщение 2 / Бондаренко В.П., Юрчук М.О., Прокопів Н.М. и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.– К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, – 2009. – Вып. 11.

13. Jayaram V., Sinclar R. Defection of Thin Intergranular cobalt Layers in WC–Co Composites by Lattice Imaging // J. Amer. Ceram. Soc. – 1983, V. 66. – N 8. – p. 131–139.
14. The presence of cobalt at WC/WC interfaces / A. Henjered, M. Hellsing, H.O. Andres, H. Norden // Sci. Hard Mater. Proc. Int. Conf., Rhodes, 23–28 Sept. 1984 Bristol: Boston. – 1986. – p. 303–309.
15. Бондаренко В.П. Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями. – К. : Наук. думка, 1987. – 232 с.
16. Бондаренко В.П., Мартынова Л.М. Порошки вольфрама, полученные высокотемпературным восстановлением водородом // Водородная обработка материалов: «ВОМ-1998»: Сб. информ. матер. II междунар. конф., 2–4 июня 1998 г. – Донецк: Святогорск, 1998. – С. 127.
17. Кушталова И.П. Рекристаллизация и дисперсионное упрочнение металлов и сплавов. – К. : Наук. думка, 1969. – 123 с.
18. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – 2-е изд. – М. : Metallurgia, 1978. – 568 с.
19. Бондаренко В.П., Фрейдин Г.Ю., Мендельсон В.С. Прессование заготовок из твердосплавных смесей. – К. : Техника, 1974. – 139 с.
20. Лисовский А. Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлургическими расплавами. – К. : Наук. Думка, 2008. – 198с.
21. Лисовский А.Ф. Роль межфазных границ в формировании градиентных структур в спеченных твердых сплавах// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, – 2007. – Вып. 10. – С. 406–409.
22. О перспективах управления состоянием межкарбидных границ в твердых сплавах WC–Co / Бондаренко В.П., Новиков Н.В., Гнатенко И.А. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, – 2010. – Вып. 12.

*Поступила 17.05.11*

УДК 621.81

**В. С. Панов**, д-р техн. наук

*ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет, Московский институт стали и сплавов». г. Москва, РФ*

### **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЙ РЕЖУЩИЙ ИНСТРУМЕНТ**

*Преведены исследования структуры и свойств осажденных покрытий с газообразной фазы на твердый сплав режущего инструмента. Установлено, что покрытие имеет очень мелкую зернистость. Может использоваться в качестве износостойкого материала для режущего инструмента.*

**Ключевые слова:** структура, покрытия, газообразная фаза.

Одним из основных путей дальнейшего развития и совершенствования твердосплавного режущего инструмента являются многогранные неперегачиваемые пластины с износостойким покрытием. Эффективность их применения во многом определяется материалом покрытия и рациональностью инструмента, для оснащения которого они предназначены.

В настоящее время окончательно не разработаны единые требования к свойствам материалов, используемых для таких покрытий, что связано с неполным знанием механизма износа и процессов, происходящих при резании.

Основное требование к материалу – высокая износостойкость, но в это понятие входит целый комплекс свойств, таких как рабочая температура, коэффициент трения при резании, твердость, взаимодействие с кислородом, обрабатываемым материалом, сцепление с основой. Сейчас используется достаточно большое количество различных материалов для покрытия, но не одно из них не отвечает полностью требованиям к материалу покрытия. В связи с чем работы в этом направлении продолжаются.

Нами в качестве покрытия выбран нитрид кремния, который отвечает основным свойствам материала покрытия. Это высокотемпературный материал, обладающий комплексом ценных химиче-