

УДК 669.018.025

В.П. Бондаренко, член-кор. НАН України, **В.П. Ботвинко**,
Н.В. Литошенко, **М.М. Прокопів**, **М.О. Юрчук**, кандидати технічних наук, **І.О. Гнатенко**,
Н.А. Чучуваткіна

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

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ СЕРЕДНЬОЗЕРНИСТОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВКЗ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ІСНУВАННЯ РІДКОЇ ФАЗИ

The paper describes the peculiarities of the formation of the medium-grained low-cobalt WC–3Co cemented carbide at temperatures of 1300–1400, 1450–1470, 150–1550 and 1750 °C which permit formulating the principles of serial production of two-phase WC–Co cemented carbides having optimal carbon – free structure.

Наразі проблема формування структури твердих сплавів при спіканні залишається дискусійною. Це зумовлено тим, що на формування структури твердих сплавів впливає багато суб'єктивних і об'єктивних факторів. Особливо жваво дискутується питання про механізм формування структури сплавів у процесі спікання.

Більшість дослідників схиляються до думки, що при спіканні діють два механізми: перекристалізація через рідку фазу і коалесценція [1, 2]. Проте точно це не доведено. Так, відомо, що перекристалізація через газову і рідку фази відбувається з прийнятною швидкістю тоді, коли розмір частинок WC не перевищує 10^{-5} см, тобто менше 10^{-1} мкм [3]. При виготовленні твердих сплавів вихідний розмір частинок WC становить 1–3 мкм, тобто перевищує зазначений. Отже, якщо процес перекристалізації й відбувається, то з низькою швидкістю.

Крім того, незважаючи на те що при охолодженні сплаву від лінії ліквідус механізм зародження і збільшення монокристалів за рахунок виділення з розплаву змінюється на механізм перекристалізації через рідку фазу [4], точно не встановлено, при якій саме температурі спікання твердих сплавів один механізм змінюється на інший. При цьому бездоказово ігнорується механізм зародження і збільшення первинних кристалів із рідкої фази. На наш погляд, при охолодженні з високих температур спікання у структурі твердих сплавів повинні з'являтися первинні кристали WC-фази, що виділяються з рідкої фази, яких при високих температурах спікання вже існує значна кількість. З огляду на це проблема наявності різних видів кристалів карбіду вольфраму у структурі твердих сплавів залишається дискусійною і потребує нових досліджень.

Процес коалесценції частинок карбіду вольфраму (WC) може відбуватися тільки в разі їх стикання. У твердих сплавах цей процес відбувається тільки тоді, коли у сплаві мало зв'язки. Тому коалесценція найбільш вірогідна для малокобальтових сплавів.

Значними є недоробки і щодо методики. Відсутність комп'ютерів під час здійснення досліджень процесів формування структури при спіканні твердих сплавів не давала змоги обчислити велику кількість зерен WC, тому під час обчислення могли бути отримані значні відхилення від справжніх значень, що могло вплинути на зроблені тоді висновки.

Зважаючи на прогалини в дослідженні процесів формування структури твердих сплавів і нові методичні можливості, були виконані нові дослідження впливу температури спікання кобальтового середньозернистого твердого сплаву BK3 на формування його мікроструктури. При цьому основна увага приділялась виявленню механізмів зародження, збільшення і перекристалізації через рідку фазу зерен WC.

Методика досліджень

Спікання виконували при температурі 1300–1750 °С, за якої у твердому сплаві вже міститься рідка фаза.

Як вихідну використовували серійну порошкову суміш сплаву BK3 (СТП 00196144-0727-2004), виготовлену на Кіровоградському заводі твердих сплавів.

Підготовку суміші до пресування дослідних зразків (штабиків) було здійснено за загальноприйнятою в Україні методикою. Середній розмір зерна карбіду вольфраму у вихідній порошковій суміші $\bar{d}_{WC} = 1,5 \pm 0,1$ мкм. Вміст загального вуглецю у вихідній суміші $C_{зар.} = 6,03$ % (за масою) при стехіометричному вмісті 5,94 % (за масою).

Спресовані штабіки спікали у дві стадії. Першу стадію – нормалізуюче спікання – виконували при $T = 900$ °С у прохідній печі в контрольованому газовому середовищі, другу стадію – остаточне спікання – в електричній вакуумній печі моделі СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ-УХЛЧ.1 при температурах 1300, 1350, 1400, 1450, 1470, 1500, 1520, 1550 °С з витримкою протягом 1 год. Остаточне спікання штабиків здійснювали у прохідній печі з графітовою трубою в середовищі водню при температурі 1750 °С і витримкою протягом 1 год.

Стереологічні параметри структури сплаву визначали за шліфами штабиків; шліфи робилися на торцях штабиків. Обстеженню піддали близько двох тисяч зерен карбіду вольфраму на шліфу в 16 точках зразка сплаву. Загальна площа знімків структури на зразку сплаву становила 80320 мкм². Фотографували структуру сплаву на оптичному мікроскопі МІМ-8 зі збільшенням у 1350 разів з імерсійним (кедровим) маслом цифровою камерою С-120 DC6V.

Параметри структури розраховували на комп'ютері за допомогою програми Scion Image. Попередньо зерна карбіду вольфраму обводили на комп'ютері вручну. У результаті отримали такі стереометричні параметри структури: середній розмір зерна карбіду вольфраму \bar{d}_{WC} ; середню умовну товщину прошарку кобальтової фази \bar{L}_{Co} ; відносну частку контактної поверхні C_{WC-WC} – коефіцієнт суміжності.

Результати дослідження

На основі фрагментів структури сплаву (рис. 1), отриманих при різних температурах спікання, доходимо висновку, що при температурі спікання 1300–1450 °С якісно розмір і форма перерізів зерен WC змінюються неістотно. З аналізу фотознімків (рис. 1, а, б) доходимо висновку, що при температурі 1300–1450 °С у сплаві містяться три типи структурних елементів карбідної фази: досконало огранені невеликі одиничні зерна WC, недосконалої форми дещо більші «хмароподібні» утворення і досконало оформлені окремі великі зерна

WC. При цьому зауважимо, що «хмароподібні» утворення складаються з кількох недосконало оформлених зерен WC, тобто периметр таких зерен і утворень має хвилясту форму, кілька виступів і впадин. Межі між зернами WC «хмароподібних» утворень вирізняються по-різному. В окремих випадках їх можна навести з більшою або меншою ймовірністю. У такому разі можна стверджувати, що «хмароподібні» утворення є мікроагрегатами зерен WC, які утворились у сплаві після завершення ущільнення при появі у сплаві рідкої фази. При температурі 1300 °C за малого вмісту рідкої фази такі мікроагрегати невеликі за розмірами. При підвищенні температури спікання вони збільшуються. Найбільше таких утворень при температурі 1450 °C. У розглядуваному інтервалі температур (1300–1450 °C) поступово збільшуються також розміри досконало огранених зерен WC.

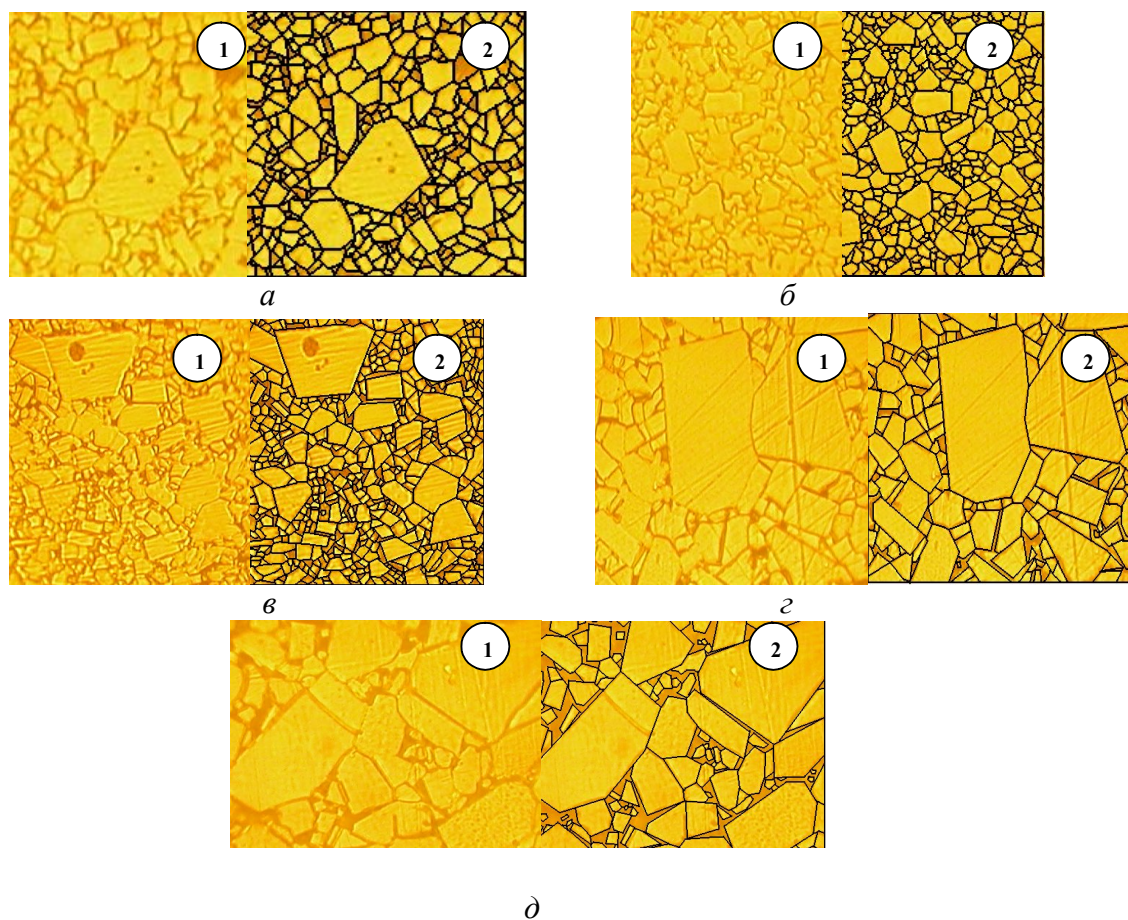


Рис. 1 Фрагменти структури сплаву, спеченого при $T_{cn} = 1300$ °C (а); $T_{cn} = 1450$ °C(б); $T_{cn} = 1500$ °C(в); $T_{cn} = 1550$ °C(г); $T_{cn} = 1750$ °C (д); 1- необроблений; 2- оброблений.

Особливо великих зерен у цьому інтервалі температур не спостерігається. Лише при температурі 1470 °C (рис. 1, в) починають з'являтися окремі великі зерна. При цьому кількість «хмароподібних» утворень (мікроагрегатів) різко зменшується, а ті, що залишилися, збільшуються. На наш погляд, при підвищенні температури від 1450 до 1470 °C мікроагрегати за рахунок коалесценції перетворюються на більш-менш великі зерна WC, які згодом набирають досконалої огранки. При подальшому підвищенні температури спікання до 1500 °C з'являються зерна WC аномально великого розміру, а при температурі спікання 1550 °C збільшуються розміри всіх зерен WC і збільшується кількість аномально великих зерен. При

температурі спікання 1500–1550 °С у структурі немає зерен або скупчень зерен неправильної огранки. У структурі сплаву, спеченого при температурі 1750 °С, міститься велика кількість аномально великих зерен, але так само багато зберігається дрібних досконало ограних зерен WC.

З огляду на наведене доходимо висновку, що найдосконалішу форму зерна WC у сплаві мають при температурі спікання 1500–1750 °С, але при цьому міститься й багато аномально великих зерен WC.

Залежність від температури спікання середнього розміру перерізів зерен WC показана на рис. 2, а, товщини прошарків кобальту – на рис. 2, б, коефіцієнта суміжності зерен WC сплаву – на рис. 2, в.

Як бачимо з рис. 2, середній розмір зерна WC і товщина прошарків кобальту при температурі 1450 °С різко збільшуються, а коефіцієнт суміжності має протилежну закономірність. При температурі спікання понад 1450 °С змінюється як характер збільшення зерен, так й інші стереометричні характеристики структури сплаву, і вона становить межу переходу від одного процесу збільшення зерен WC до іншого.

Дані про характер збільшення зерен WC засвідчують, що при температурі 1300–1450 °С удосконалюються огранки окремих зерен WC і формуються безформні «хмароподібні» скупчення мікрोकристалітів WC за рахунок коагуляції.

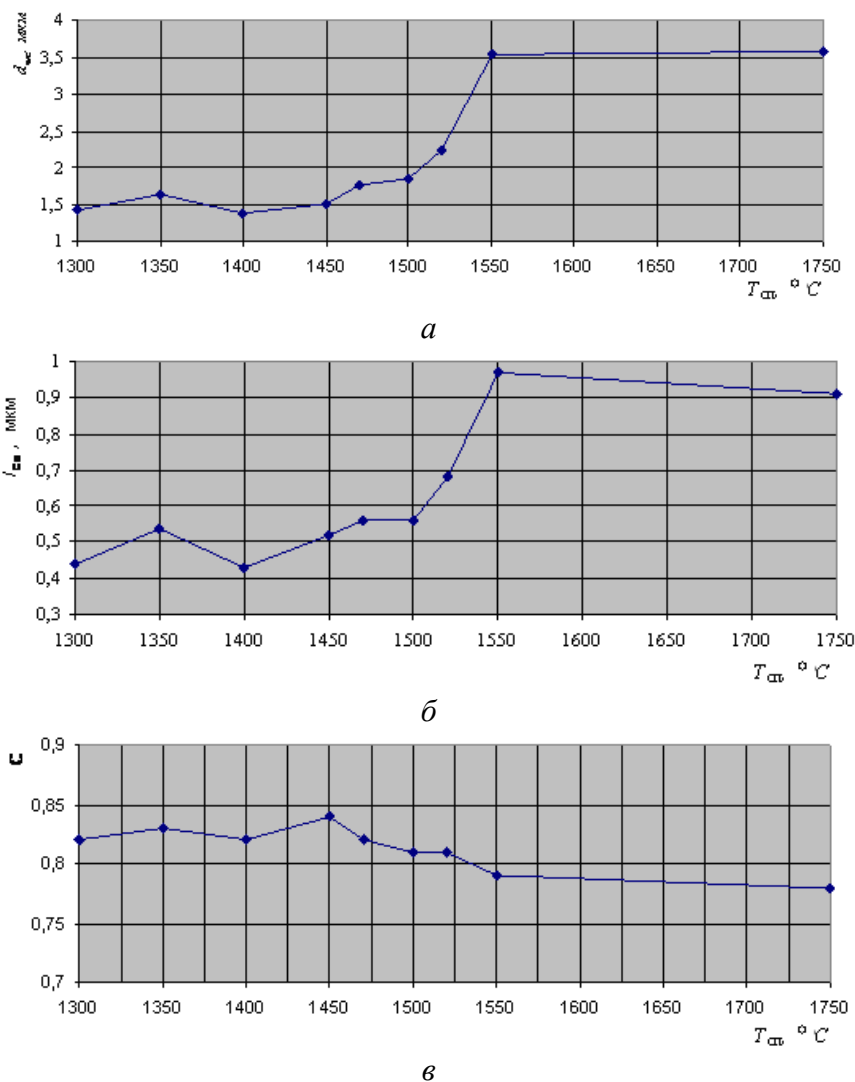


Рис. 2 Залежність від температури: а – середнього розміру \bar{d}_{WC} перерізів зерен WC сплав; б – товщини прошарків кобальту; в – коефіцієнта суміжності зерен WC сплаву

На периметрі скупчення останніх багато угнутих місць. Але ці скупчення ще можна поділити на дрібніші зерна. Тому середній розмір зерна WC у цьому інтервалі температур змінюється неістотно. Можна вважати, що зі збільшенням кількості рідкої фази у сплаві відповідно до діаграми WC–Co при підвищенні температури від 1300 до 1450 °C полегшується взаємоковзання частинок WC і під дією сили гравітації в окремих мікрорегіонах сплаву вони ущільнюються. У місцях контактування двох частинок спостерігається розчинення WC у розплаві та осадження на вільних поверхнях зерен WC. У результаті частинки зближуються, а площа поверхні контактів WC–WC збільшується. Ці дані засвідчують, що в цьому інтервалі температур дифузійні процеси локалізовані поблизу меж зерен WC. При цьому розчиняються вільні виступи, виступи, що контактують з протилежним зерном, дефектні ділянки зерен, а також розчинені атоми відкладаються на рівноважніших ділянках зерен. Усе це в сукупності сприяє тому, що зерна WC набирають щодалі рівноважнішої форми і їх грані краще пристосовуються одна до одної; щодалі зерна WC згрупповуються і формуються у скупчення, хоча товщина прошарків Co не змінюється, оскільки при зменшенні товщини прошарків всередині агломерату збільшується товщина прошарків кобальту між агломератами. Водночас коефіцієнт суміжності C так само реагує на цей процес і з підвищенням температури спікання до 1450 °C, незначно збільшується (див. рис. 2, в). Зважаючи на викладене, доходимо висновку, що у сплаві BK3 при температурі 1300–1450 °C механізм збільшення зерен за допомогою перекристалізації через рідку фазу практично не виявляється.

При температурі 1470 °C процес коалесценції частинок WC у скупченнях відбувається вже активно. При цьому кількість безформних мікроагрегатів зерен WC різко зменшується, а досконало огранених збільшується. Збільшується також площа перерізу зерен WC, але зерна WC ще збільшуються незначною мірою. Процес збільшення зерен WC активізується при температурі 1500 °C і суттєво виявляється при температурі 1550 °C, коли на розподілі зерен WC за розмірами спостерігається вже кілька аномальних великих зерен WC.

Виходячи з цього можна констатувати, що при температурі 1470 °C переважно відбувається процес коалесценції в мікроагрегатах зерен WC.

Механізм збільшення кількості аномальних зерен WC при температурі спікання 1500–1550 °C поки що не встановлений. Можливі кілька причин цього явища [5], але поки що їх не перевірено. Для ґрунтовних висновків необхідно дослідити процес спікання при вищих температурах і з більшим вмістом кобальту у сплавах. Тоді, можливо, підтвердиться гіпотеза В.П. Бондаренка та Е.Г. Павлоцької, що це первинні кристали, які виділяються з рідкого розчину атомів W і C у Co [2].

Поки що можна констатувати, що при спіканні сплаву BK3 при температурі 1300–1550 °C виявляються три механізми: перекристалізація через рідку фазу в околі зерен WC, що поліпшує огранку і зближує зерна WC; коалесценція зерен у мікроагрегатах з формуванням досконало огранених зерен WC великого розміру і невідомий механізм виникнення аномально великих зерен WC. Ці механізми зазвичай відбуваються послідовно, а також можуть частково накладатися один на одного. При підвищенні температури спікання швидкість цих процесів підвищується і тому за 1 год при вищій температурі більш повно виявляється високотемпературний процес у такій послідовності: перенесення через рідку фазу в околі частинок WC → взаємозближення частинок за рахунок сил гравітації → формування мікроагрегатів за рахунок коагуляції → коалесценція всередині мікроагрегатів → поява аномально великих зерен, імовірно, шляхом їх виділення з рідкої фази при охолодженні сплаву.

Математичною обробкою даних встановлено, що збільшення середнього розміру зерен WC, яке спостерігається при температурі спікання $T_{\text{сп}} = 1300\text{--}1450$ °C, описується прямолінійною залежністю від температури спікання характеристичним рівнянням (див. рис.2, а)

$$\bar{d}_{\text{WC}} = 1,45 + 3,1 \cdot 10^{-5} T_{\text{сп}},$$

а при температурі спікання 1450–1550 °С відбувається інший механізм збільшення розміру зерен WC, тому це збільшення описується поліноміальною залежністю з характеристичним рівнянням

$$\bar{d}_{WC} = 509 - 0,7 T_{cn} + 0,3 T_{cn}^2 .$$

Збільшення аномальних зерен поки що важко оцінити навіть з позицій теорії різнозернистості [6]. Тому з великою ймовірністю можна вважати, що аномально великі зерна WC виділяються з рідкої фази.

Залежність товщини прошарків кобальту від температури спікання легко пояснити характером зміни розмірів зерен WC (див. рис. 2, б). Коли \bar{d}_{WC} не змінюється, не значно змінюється й товщина прошарків Co, а зі збільшенням \bar{d}_{WC} вона закономірно збільшується. Розмір аномальних зерен на цю характеристику сплаву при досліджених температурах практично не впливає.

Висновки

1. Вперше встановлено температурні межі окремих механізмів формування структури при спіканні твердого сплаву BK3: при температурі 1300–1450 °С діють механізми, що зумовлюють утворення зерен WC рівноважної форми за рахунок перенесення атомів W і C через рідку фазу в околі окремих зерен WC, а також утворення скупчень (мікроагрегатів) взаємопов'язаних дрібних зерен WC у вигляді ланцюжків, арок і місточків; при температурі 1470–1550 °С реалізується механізм коалесценції зерен WC в їх скупченнях з дрібних зерен рівноважної форми.

2. При температурі 1500–1550 °С з'являються аномально великі зерна WC, але встановити механізм їх збільшення доки не вдається, бо таких зерен мало і їх неможливо поділити за розмірами. З метою виявлення механізму збільшення цих зерен необхідно здійснити дослідження при вищих температурах і вмісті Co.

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

4. На основі виконаних досліджень сформульовані основні принципи отримання в серійних умовах двофазних твердих сплавів групи BK з оптимальною структурою: для отримання сплаву BK3 з однорідною структурою із зернами WC досконалої огранки їх необхідно спікати при температурі 1470–1500 °С; для отримання сплавів з аномально великими зернами їх необхідно спікати при температурі 1550–1600 °С; для отримання сплавів з неоднорідною нерівноважною мікрозернистою структурою їх необхідно спікати при температурі 1350–1450 °С.

Література

1. Gopal S. Upadhyaya. Cemented tungsten carbides. Indian Institute of Technology. – Kanpur, 1998. – 404 p.
2. Бондаренко В.П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно-контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 204 с.
3. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 704 с.
4. Лившиц М.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // Экспериментальная и теоретическая физика. – 1998. – № 1. – С. 56-67.
5. Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides // International metals reviews. – 1966. – № 4. – P. 149–173.
6. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов сплавов. – М.: Металлургия, 1967. – 404 с.

Надійшла 28.05.08