

**І. В. Андрєєв*, І. О. Гнатенко, С. О. Лисовенко,
В. Г. Гаргін**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Н. Бакуля
НАН України, г. Київ, Україна

*aigor@i.ua

Вплив високого тиску і температури на структуру та властивості твердого сплаву WC–6Co

Наведено результати досліджень баротермічної обробки твердого сплаву WC–6Co при високому (7 ГПа) тиску. Показано, що така обробка твердого сплаву призводить до погіршення основних фізико-механічних характеристик, зокрема міцності під час стику і коерцитивної сили, що обумовлено збільшенням кількості дефектів у структурі карбідної фази твердого сплаву.

Ключові слова: *твердий сплав, спікання, високий тиск, фізико-механічні властивості.*

Спечені тверді сплави системи WC–Co є одним із найбільш масових композиційних матеріалів, що застосовуються в обробному, деформуючому інструментах, а також як елементи конструкцій різного обладнання. Для підвищення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик твердого сплаву використовують різні легуючі елементи (карбіди тугоплавких металів), а також додаткові методи термомеханічної обробки твердих сплавів (такі, як термокомпресійна і термічна обробки). Багатьма дослідженнями встановлено, що легуючі добавки виступають в ролі інгібіторів росту карбідного зерна WC і, відповідно, сприяють підвищенню твердості спечених сплавів [1–4], а термокомпресійна обробка сприяє зменшенню залишкової мікропористості твердих сплавів. Застосування термокомпресійної обробки дозволяє суттєво підвищити експлуатаційні властивості металообробного інструменту [5–7]. В той же час, застосування термічної обробки твердих сплавів дозволяє підвищити експлуатаційну стійкість конструкційних елементів апаратів високого тиску в декілька разів [8, 9]. В літературі наводяться результати досліджень із застосування комплексного підходу – прикладення високих тисків при спіканні сплавів типу WC–Co [10, 11]. Було встановлено, що введення легуючих добавок рідкоземельних елементів (La_2O_3 , CeO) сприяє підвищенню коерцитивної сили H_{cm} і міцності під час згинання R_{cm} дослідних зразків із твердого сплаву WC–10Co. В [10, 11] показано, що при спіканні зразків при високих тисках в структурі твердосплавних виробів виникає η_1 -фаза ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$), тобто відбувається знеуглецювання карбіду вольфраму, що призводить до окрихчування сплаву, а введення вказаних легуючих добавок перешкоджають її виникненню. Слід зазначити, що основним матеріалом, що застосовується при виготовленні конструкційних елементів апаратів високого тиску, до яких прикладається тиск до 12 ГПа, є сплав типу WC–Co із вмістом кобальту 6–9 % (за масою).

Вивчення змін структурних характеристик твердих сплавів, що працюють в умовах високих тисків є актуальним завданням з точки зору розуміння процесів, що відбуваються у твердому сплаві, а також визначення способів підвищення експлуатаційної стійкості конструкційних елементів апаратів високого тиску. Тому метою роботи було дослідження впливу високого тиску і температури (НРНТ) на структурні та фізико-механічні властивості твердого сплаву WC–6Co, що є одним із матеріалів, що найчастіше застосовують для виготовлення елементів апаратів високого тиску для синтезу і спікання надтвердих матеріалів.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для проведення дослідження впливу НРНТ на структуру і властивості твердого сплаву WC–6Co було виготовлено зразки сплаву методом вакуумного спікання. Приготування дослідних зразків здійснювали за загальноприйнятою методикою. Порошки карбіду WC та Co у відповідних пропорціях було розмелено у кульовому млині протягом 48 год, пластифіковано шляхом замішування з розчином каучуку в бензині та сформовано дослідні зразки діаметром 7,5 мм і висотою 7,5 мм. Температура спікання була 1450 °С, витримка – 20 хв, залишковий тиск при спіканні – 2,6 Па, розміри спечених зразків після спікання: діаметр – 6,0 мм, висота – 6,0 мм, коефіцієнт усадки становив 1,25. Одержані зразки твердого сплаву витримували в апараті високого тиску типу тороїд з розміром робочої камери 30 мм (рис. 1) при тиску 7,5 ГПа і температурі 1700 °С протягом 40 с.

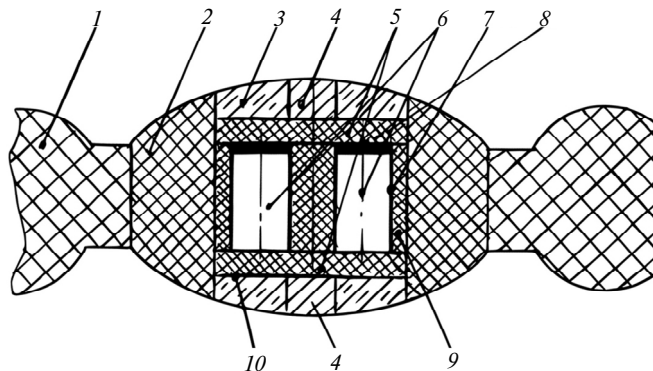


Рис. 1. Схема спорядження комірки високого тиску: 1 – кільце (CaCO_3); 2 – втулка (CaCO_3); 3 – шайба (CaCO_3); 4 – струмопровід (сталь Ст3); 5 – диск графітовий (марка Т3); 6 – зразок (твердий сплав ВК6); 7 – екран з ніобію (Nb); 8 – шар порошку Al_2O_3 ; 9 – багатопозиційна матриця графітова (марка Т3); 10 – диск (Mo).

На досліджуваних зразках до (вихідний) і після НРНТ визначали густину ρ , г/см^3 , коерцитивну силу H_{cm} , А/см, границю міцності під час стискання R_{cm} , МПа, було проведено металографічний та рентгеноструктурний аналізи. Визначення фізико-механічних характеристик зразків сплавів здійснювали за стандартами ISO, прийнятими у порошковій металургії [12]. Виявлення і дослідження характеристик структурних складових твердих сплавів, таких як середній розмір зерен карбідної фази, товщини кобальтових прошарків, здійснено за допомогою хімічного травлення поверхні шліфа зразків реактивом Мураками (4 хв) і насиченим розчином хлорного заліза FeCl_3 в соляній кислоті (0,5 хв).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У результаті металографічного дослідження зразків твердого сплаву встановлено, що після НРНТ-обробки загальна пористість зразка не змінюється і складає 0,02 % (за об'ємом), проте розміри мікропор зменшилися від 20 до 10 мкм (від В1 до А1 по шкалі пористості). Пори розмірами більше 20 мкм були відсутні. Середній розмір зерна не змінився після обробки тиском і становив $d_{WC} \approx 1,4$ мкм. Слід зазначити, що утворення нових фаз не виявлено (η_1 -фаза відсутня) на відміну від результатів, одержаних в [11]. Виявлену мікроструктуру зразків досліджували за допомогою оптичного мікроскопу при збільшенні у 1000 разів (рис. 2).

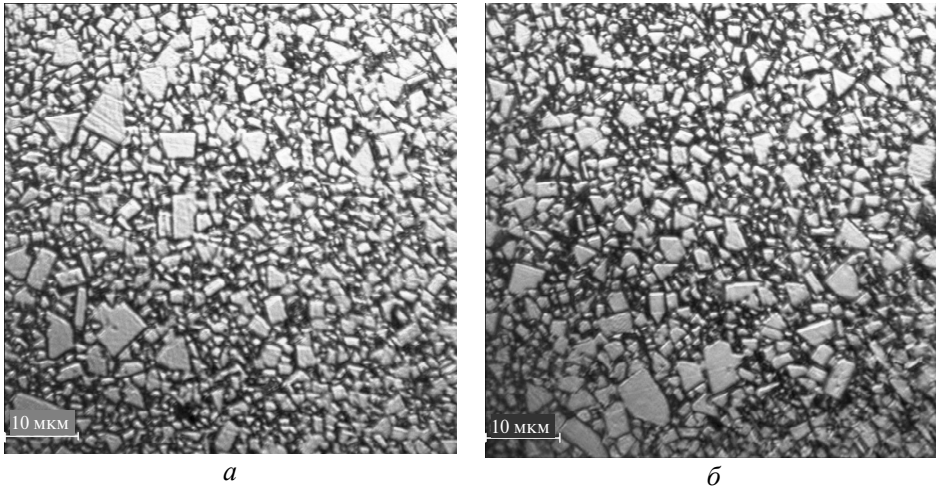


Рис. 2. Мікроструктура зразків з твердого сплаву WC-6Co, отримана за допомогою оптичного мікроскопу: вихідний сплав (а), після НРНТ (б).

Результати визначення основних фізико-механічних характеристик наведено у табл. 1, де видно, що після прикладення тиску до зразка зі сплаву WC-6Co його густина ρ змінилася на $\Delta\rho = 0,2$ г/см³ (з 14,8 до 14,6 г/см³). Коерцитивна сила і границя міцності під час стискання також зменшилися, при цьому твердість зразків за Вікерсом була однаковою. Металографічними дослідженнями також було встановлено, що середній розмір зерен карбиду вольфраму у досліджуваних зразках і загальна пористість не змінилися. Але після витримки зразка під тиском інтенсивність травлення границь WC-WC реактивом Мураками зросла, що опосередковано вказує на підвищення дефектності границь WC-WC в структурі карбідного скелета досліджуваного сплаву.

Таблиця 1. Фізико-механічні характеристики зразків зі сплаву WC-6Co

Зразок	Густина ρ , г/см ³	Коерцитивна сила H_{cm} , А/см	Границя міцності під час стискання R_{cm} , МПа	Твердість HV_{30} , ГПа
Вихідний сплав	14,8	127	4500	15
Після НРНТ	14,6	78	3700	15

Слід зазначити, що при визначенні фазового складу зразків, здійсненого за допомогою енергодисперсійного аналізатора рентгенівських спектрів INSA 450, підданих обробці тиском, утворення нових фаз не встановлено, вміст хімічних елементів на поверхні зразка також не змінився і становить, % (за масою): вуглець – 5,6–5,7; кобальт – 6,7–6,8; вольфрам – 87,5–87,7.

З метою виявлення дефектів у зернах карбідної фази проведено рентгенодифракційне дослідження, яке здійснено за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з фокусуванням за Брегом-Брентано. Для зйомки використовували горизонтальну (6 мм) і вертикальну (1 мм) щілини. Зйомку проводили в мідному випромінюванні з використанням β -фільтра. Розділення $K\alpha$ -дублету проводили за допомогою оптимізованого методу Речінгера з використанням програми wxRays. Форму рефлексів апроксимували функцією Гауса. Характерні спектри розсіювання наведено на рис. 3, а результати вимірювання ширини ліній WC, отриманих на вихідних сплавах та після НРПТ, – в табл. 2.

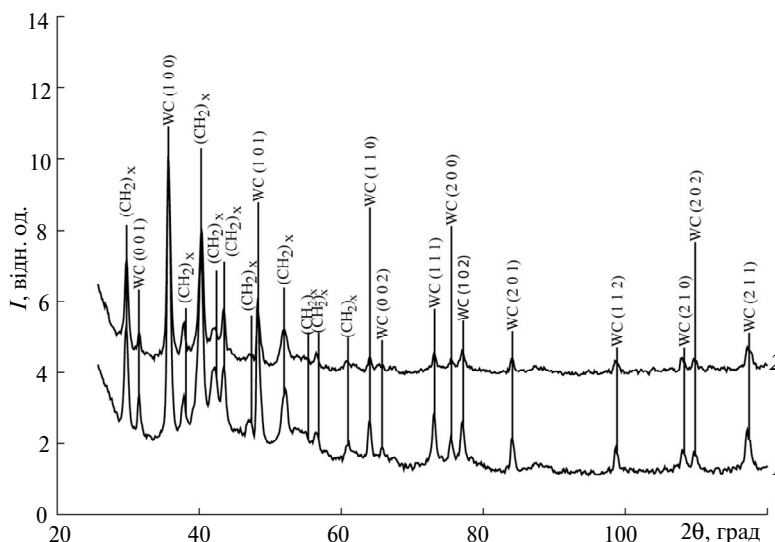


Рис. 3. Порівняння спектрів розсіювання рентгенівських променів досліджених зразків: вихідний сплав (1), після НРПТ (2).

Таблиця 2. Результати рентгенодифракційного дослідження зразків зі сплаву WC–6Co

Лінія	Ширина лінії γ		
	Вихідний сплав (спектр 1)	НРПТ (спектр 2)	Співвідношення ширини ліній WC зразка після НРПТ та вихідного
201	0,00095	0,0011	1,19
112	0,00084	0,0012	1,43
211	0,00081	0,0010	1,28

Ширина ліній WC зразка, який витримували під високим тиском, складає в середньому 1,29 ширини ліній WC вихідного зразка (див. табл. 2). Це свідчить про те, що середній розмір когерентно розсіюючих блоків кристалів WC в такому зразку приблизно на 30 % менший, ніж у вихідному сплаві, що вка-

зує на збільшення кількості дислокацій або тріщин в зернах карбіду WC після дії високого тиску.

ВИСНОВКИ

В результаті проведеного дослідження можна зробити висновок про те, що під дією високого тиску (понад 7 ГПа) і температури (1700 °C) в спечених твердих сплавах WC–Co відбувається суттєве погіршення фізико-механічних характеристик внаслідок збільшення ступеня дефектності границь WC–WC в структурі їх карбідного скелета. Зниження коерцитивної сили може бути обумовлено зменшенням металічної фази Co, що призводить до зниження загальної намагніченості твердосплавного зразка за рахунок утворення інших фаз (наприклад, оксидів, а також, можливо, нітридів, боридів), проте їх присутність не доведено.

В результаті рентгенодифракційного дослідження встановлено, що високий тиск призводить до зростання дефектності кристалічної ґратки карбіду WC, що і обумовлює зниження механічних властивостей твердого сплаву.

Позитивним впливом баротермічної обробки можна вважати деяке зменшення загальної пористості за рахунок зменшення розміру пор. Проте режими баротермічної обробки потребують уточнення з метою збереження заданого рівня властивостей спечених сплавів системи WC–Co.

Автори роботи висловлюють подяку д. т. н. М. Г. Лошаку за наукову консультацію та допомогу у проведенні дослідження.

Приведены результаты исследований баротермической обработки твердого сплава WC–6Co при высоком (7 ГПа) давления. Показано, что такая обработка твердого сплава приводит к ухудшению основных физико-механических характеристик, в частности прочности при сжатии и коэрцитивной силы, что обусловлено увеличением количества дефектов в структуре карбидной фазы твердого сплава.

Ключевые слова: *твердый сплав, спекание, высокое давление, физико-механические свойства.*

The results are presented of the barothermal treatment studies of a WC–6Co hard alloy at high pressure (7 GPa). It is shown that such a treatment of hard alloy leads to the deterioration of the basic physico-mechanical characteristics, specifically the strength at the contact, and the coercive force, which is stipulated by the increase of the defects amount in the structure of the carbide phase of the hard alloy

Keywords: *hard alloy, sintering, high pressure, physico-mechanical properties.*

1. Lassner E., Schubert W. D. Tungsten. – New York: Kluwer, 1999. – 422 p.
2. Ou X. Q., Song M., Shen T. T., Xiao D. H., He Y. H. Fabrication and mechanical properties of ultrafine grained WC–10Co–0.45Cr₃C₂–0.25VC alloys // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2011. – **29**, N 2. – P. 260–267.
3. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 414 с.
4. Андреев І. В. Вплив термічної обробки вихідної вольфрамвмісної сировини на структуру і властивості твердих сплавів типу WC–Co з особливо дрібнозернистою структурою // Сверхтв. материалы. – 2015. – № 6. – С. 70–75.
5. Прокопів Н. М., Бондаренко В. П., Харченко О. В., Гнатенко І. А. Влияние термокомпрессионной обработки на структуру и свойства сплава WC–Co с добавками Cr₃C₂ // Там же. – 2006. – № 6 – С. 47–51.
6. Grewe H., Osterman G. Hot isostatic secondary compression of hardmetals // Technis Chemiteilungen Krupp: Farschung berichte. – 2001. – **35**, N 1. – S. 51–58.
7. Лантєв А. В., Пономарєв С. С., Очкас Л. Ф. Особенности структуры и свойств сплава 84 % WC–16 % Co, полученного горячем прессованием в твердой и жидкой фазах // Порошк. металлургия. – 2001. – № 9/10. – С. 3–13.

8. Лошак М. Г., Александрова Л. И. Упрочнение твердых сплавов. – К.: Наук. думка, 1977. – 148 с.
9. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – К.: Наук. думка, 1984. – 328 с.
10. North B., Pfouts W. R., Greenfield M. S. Pressure sinter and HIP on cemented carbides / Metal Powder Report. – PM Special Feature, 1991. – P. 40–45.
11. Marques C. M. F. G., Bobrovnichii G. S., Holanda J. N. F. High pressure sintering of WC–10Co doped with rare-earth elements / Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques. – Croatia, Rijeka: InTech Europe, 2012. – P. 379–398.
12. Фомина О. И., Суворова С. Н., Турецкий Я. М. Порошковая металлургия. Энциклопедия международных стандартов. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 312 с.

Надійшла 19.04.17