

11. Бондаренко В.П., Мартынова Л.М. Порошки вольфрама, полученные высокотемпературным восстановлением водородом// Водородная обработка материалов: «ВОМ-1998»: Сб. информ. матер. второй междунар. конф., 2-4 июня 1998 г., г. Донецк- Святогорск. – Донецк, 1998. – С. 127.
12. Кушталова И.П. Рекристаллизация и дисперсионное упрочнение металлов и сплавов. – К.: Наук. думка, 1969. – 124 с.
13. Горелик С.С., Уманский Я.С.– Изв. АН СССР. сер. Физика.– Т. 20. – С. 550–552.
14. Капиллярная сварка твердых спеченных сплавов / Бондаренко В.П., Лисовский А.Ф. // Порошковая металлургия. – 1973. – № 8. – С. 28–33.
15. Лисовский А.Ф., Бондаренко В.П. Исследование кинетики процесса проникновения расплава кобальта в твердые сплавы WC–Co// Сверхтвердые материалы для промышленности. – К.: ИСМ АН УССР, 1973. – С. 192–194.
16. Исследование кинетики процесса проникновения расплава кобальта в твердые сплавы/ А.Ф. Лисовский, В.П. Бондаренко, А.С. Вишневецкий, А.Ф. Никитюк// Порошковая металлургия. – 1974. – № 6. – С. 76–79.
17. Бондаренко В.П., Лисовский А.Ф., Вишневецкий А.С. Исследование закономерностей проникновения расплавов металлов в твердые спеченные сплавы WC–Co// Сб. ст. IV междунар. конф. по порошковой металлургии, ЧССР, 1974 г., Жилин: Дом техники СНТО, 1974. – С. 315–328.

Поступила 09.06. 09

УДК 669.018.025

В. П. Бондаренко, член-кор. НАН Украины, **Н. А. Юрчук**,
Н. М. Прокопив, **В. П. Ботвинко**, кандидаты технических наук,
И. А. Гнатенко

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

НАЧАЛА ФЕНОМЕНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОГО СКЕЛЕТА В СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ WC–Co. СООБЩЕНИЕ 2. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОГО СКЕЛЕТА В ЛЕГИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ

A phenomenological analysis has been made of the effect of liquid-phase sintering and an alloying of a binder on the state of the carbide skeleton in hard alloys with the binder content of up to 50 % (in mass).

При исследовании формирования карбидного скелета в твердых сплавах в присутствии жидкой фазы [1–3] рассмотрено большое количество факторов, влияющих на карбидный скелет. Еще одним таким параметром является легирование связки твердых сплавов, так как WC ничего не растворяет. В этой связи рассмотрим подробнее влияние легирования расплава (WC+Co) на формирование карбидного скелета. Учитывая, что легирование расплава (WC+Co) может изменять одновременно несколько параметров системы «WC – расплав (WC+Co)»: $\sigma_{ж-г}$, $\sigma_{т-ж}$ и формирование на поверхности частиц покрытия, приводящего к изменению как $\sigma_{т-ж}$ так и $\sigma_{т-т}$, можно утверждать, что легирование может влиять на формирование карбидного скелета по-разному. Для более конкретной оценки этого влияния рассмотрим случаи, когда один из параметров системы изменяется наиболее значительно.

Даже если легирование влияет только на $\sigma_{ж-г}$, может наблюдаться несколько вариантов влияния на формирование скелета в твердом сплаве.

Так, при уменьшении $\sigma_{ж-г}$ смачиваемость частиц WC расплавом (WC+Co) будет улучшаться. В результате расплав будет более легко проникать в зазоры на контактирующих поверхностях частиц WC, растворять имеющиеся на них шероховатости, способствовать более тесному взаимному прилеганию частиц WC и формированию на межкарбидной границе переходного слоя с хорошим размерным и ориентационным соответствием к каждой из контактирующих поверхностей, т. е. повышать качество контакта. Следовательно, на этой стадии должны наблюдаться как уменьшение, так и повышение степени скелетности твердого сплава. Однако поскольку в системе WC–Co даже в исходном состоянии угол смачивания $\theta = 0$, влияние легирующих элементов, приводящее к снижению $\sigma_{ж-г}$, будет незначительным. Возможное изменение растворимости WC в расплаве в данном случае также можно не учитывать, так как при небольших добавках легирующего элемента растворимость WC в расплаве будет изменяться незначительно. Исходя из этого можно резюмировать, что влияние такого легирования на состояние границ WC–WC в сплаве ВК будет незначительным. В других типах твердых сплавов, когда угол смачивания исходным расплавом превышает ноль, влияние легирующих элементов на формирование карбидного скелета будет более существенным и изучению закономерностей этого влияния необходимо уделить особое внимание.

Когда все щели на контактных поверхностях будут заполнены расплавом, влияние изменения $\sigma_{ж-г}$ на смачивание частиц WC прекратится, и на процесс формирования карбидного скелета будет влиять только капиллярное давление, возникающее за счет формирования менисков жидкой фазы на поверхности образца. Поскольку при легировании указанными элементами (снижающими $\sigma_{ж-г}$) капиллярное давление будет уменьшаться, а возможность проникновения расплава по границам WC–WC с $\sigma_{т-г} \approx 2 \sigma_{т-ж}$ будет возрастать. Из изложенного приходим к выводу, что легирование расплава (WC+Co) элементами, снижающими $\sigma_{ж-г}$, должно приводить к уменьшению скелетности твердого сплава и одновременно к повышению качества контакта. Что будет превалировать не ясно, но вероятность повышения пластичности сплава все же должна возрастать.

При легировании расплава (WC+Co) химическими элементами, повышающими $\sigma_{ж-г}$, угол смачивания θ будет увеличиваться, а проникновение расплава в щели на границах WC–WC ухудшаться. Соответственно будут снижаться приспособляемость поверхностей частиц друг к другу и скелетность. Кроме того, может снижаться качество контакта из-за неполного заполнения субмикрощелей расплавом. Однако повышение $\sigma_{ж-г}$ приведет к увеличению капиллярного давления, что, в свою очередь, приведет к увеличению взаимного прижатия частиц WC внутри образца и соответственно увеличению скелетности сплава. В целом применение легирующих элементов такого типа приводит к увеличению скелетности, что повлечет за собой повышение хрупкости сплава. Кроме того, снижение качества контакта при значительном повышении $\sigma_{ж-г}$ может вызывать дополнительное увеличение хрупкости. В этой связи легирующие элементы такого типа следует добавлять в сплав в ограниченном количестве. Величину такого ограничения можно определить только экспериментально.

Таким образом, легирование расплава (WC+Co) элементами, влияющими на $\sigma_{ж-г}$, может приводить как к повышению, так и к уменьшению скелетности сплава. Однако из-за одновременного его влияния на качество контакта однозначный вывод о влиянии этого фактора на свойства сплава сделать пока затруднительно.

При легировании расплава (WC–Co) химическими элементами, влияющими на $\sigma_{т-ж}$, также возможно существенное влияние легирующих элементов на формирование карбидного скелета в твердом сплаве. При этом воздействие элементов, влияющих на $\sigma_{т-ж}$, до заполнения расплавом всех капилляров должно быть аналогичным рассмотренному влиянию легирующих элементов на $\sigma_{ж-г}$, т. е. при снижении $\sigma_{т-ж}$ смачиваемость будет улучшаться, а скелетность уменьшаться, а при повышении $\sigma_{т-ж}$, наоборот, смачивание будет ухудшаться, а

скелетность повышаться, однако качество контактов твердое-твердое будет снижаться, так как взаимоприспосабливаемость частиц за счет перенесения атомов через жидкую фазу в отдельных местах заготовки исчезнет.

После заполнения всех щелей расплавом в отличие от легирующих элементов, влияющих на $\sigma_{ж-г}$, влияние на формирование карбидного каркаса легирующих элементов, влияющих на $\sigma_{т-ж}$ будет продолжаться. При этом, с учетом соотношения $\sigma_{т-т} < 2\sigma_{т-ж}$ можно отметить, что увеличение $\sigma_{т-ж}$ при неизменном $\sigma_{т-т}$ будет способствовать формированию карбидного скелета, а уменьшение $\sigma_{т-ж}$ – разделению частиц твердой фазы прослойкой связки, т. е. уменьшению скелетности. Особенно сильно это будет влиять на контакты с $\sigma_{т-т} \approx 2\sigma_{т-ж}$. Поскольку таких контактов в объеме образца может быть много, влиянию легирующих элементов на $\sigma_{т-ж}$ также необходимо уделять много внимания.

На контакты, у которых, как указывалось, $\sigma_{т-т} < 2\sigma_{т-ж}$, легирующие элементы, незначительно влияющие на $\sigma_{т-ж}$, могут и не влиять. Только элементы, существенно снижающие $\sigma_{т-ж}$, могут влиять на этот тип контакта, поэтому важно изучить степень влияния легирующих элементов именно на $\sigma_{т-ж}$.

В связи с тем что WC ничего не растворяет, легирующие элементы не должны прямо влиять на $\sigma_{т-т}$ и $\sigma_{т-г}$. Однако если легирующие элементы при нагревании до появления жидкой фазы сильно испаряются, адсорбция и особенно хемосорбция этих элементов на поверхности твердой фазы может привести к существенному изменению $\sigma_{т-т}$ и $\sigma_{т-г}$. Поэтому уже на стадии уплотнения образца, пока в нем существует пористость, могут произойти настолько существенные изменения, что жидкая фаза будет выпотевать, а закономерности формирования карбидного скелета все более приближаться к закономерностям, наблюдаемым при спекании без участия жидкой фазы. Поскольку твердые сплавы спекаются при высокой температуре, такое явление может проявляться часто. Изучению зависимости давления паров легирующих элементов от температуры необходимо также уделять должное внимание.

Влияние легко испаряющихся легирующих элементов на $\sigma_{т-т}$ и $\sigma_{т-г}$ можно существенно снизить, если связать их в химические соединения, давление паров которых при температуре спекания твердых сплавов будет незначительным. В этой связи необходимо изучать не только влияние температуры на давление паров отдельных элементов, но и на давление паров их химических соединений, которых может быть много.

К этому направлению также относится и очистка поверхности твердой фазы от адсорбированных на ней химических элементов и соединений, так как при этом $\sigma_{т-т}$ и $\sigma_{т-г}$ могут измениться существенно. Поскольку возможностей загрязнения поверхности твердой фазы различными элементами и соединениями на стадиях получения порошков, их смесей, подготовки смесей к прессованию и начальной (твердофазной) стадии спекания образцов много, среди прочих следует изучить вопрос о состоянии поверхности твердой фазы и ее очистке перед спеканием.

Выводы

Нужно отметить, что влияние легирующих элементов существенно зависит от качества жидкой фазы в сплаве. Чем больше в твердом сплаве кобальта, тем меньше в нем должно быть несовершенных и тем более совершенных границ WC–WC. При содержании в сплаве не менее 32 % (по массе) кобальта в нем должны содержаться совершенные границы или происходить собирательная рекристаллизация либо коалесценция, а удельная прочность карбидного скелета быть наибольшей. В этой связи в таких сплавах влияние легирующих элементов на состояние карбидного скелета будет минимальным.

На основании проведенного анализа приходим к следующим выводам:

1. Влияние легирования связки и воздействие на состояние поверхности твердой фазы многообразны, однако при этом может быть установлен ряд явлений, которые будут способствовать существенному влиянию на формирование карбидного скелета.

2. Легирование связки твердого сплава элементами, снижающими поверхностное натяжение расплава (WC+Co), приводит к формированию менее совершенного карбидного скелета, а легирование элементами, повышающими поверхностное натяжение расплава, к формированию более совершенного скелета.

Литература

1. 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.
2. Бондаренко В.П. Современные тенденции в развитии производства и научных исследований в области твердых сплавов в Украине// Современные спеченные твердые сплавы: Сб. науч. тр./ Под общ. ред. Н.В. Новикова: – К.: ИСМ НАН Украины, 2008.– С. 38–83.
3. Начала феноменологии формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC–Co. Сообщение 1. Феноменология формирования карбидного скелета в твердых сплавах на стадии жидкофазного спекания/ В.П. Бондаренко, М.О. Юрчук, Н.М. Прокопів и др.// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.: – К.: ИСМ НАН Украины, 2009. – Вып. 11.

Поступила 09.06. 09

УДК 669.018.025

В. П. Бондаренко, член-кор. НАН Украины, **Н. А. Юрчук**, **Н. М. Прокопів**,
В. П. Ботвинко, кандидаты технических наук, **И. А. Гнатенко**

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

НАЧАЛА ФЕНОМЕНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОГО СКЕЛЕТА В СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ WC–Co. СООБЩЕНИЕ 3. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОГО СКЕЛЕТА В ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ОКОНЧАТЕЛЬНО СПЕЧЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ.

A phenomenological analysis has been made of the effect of after-sintering, sintering under the pressure of a load and a gas medium, solid-phase annealing, repeated tempering on the state of the carbide skeleton in hard alloys with the binder content of up to 50 % (in mass). The most promising methods of the action on the state of the carbide skeleton have been distinguished.

Влияние различных факторов на процесс формирования карбидного скелета в твердых сплавах при жидкофазной стадии спекания рассмотрено в [1; 2]. Однако скелет может продолжать формироваться при последующих термической и термомеханической обработках спеченных сплавов. Этому вопросу исследователи практически не уделяли внимания. В этой связи феноменологию влияния последующих обработок на состояние карбидного скелета в твердых сплавах рассмотрим подробнее.