

УДК 669.018.025

**М. О. Юрчук**, канд. техн. наук

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

## **ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ СЕРЕДНЬОЗЕРНИСТОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВК6, СПЕЧЕНОГО ЗА ТЕМПЕРАТУРИ ІСНУВАННЯ РІДКОЇ ФАЗИ**

*The paper describes the peculiarities of the formation of the medium-grained low-cobalt WC—6Co cemented carbide at temperatures of 1300, 1350, 1400, 1450, 1470, 1500, 1530, 1550, and 1750 °C which permit formulating the principles of serial production of two-phase WC—Co cemented carbides having optimal carbon – free structure.*

Проблема формування структури при спіканні твердих сплавів залишається дискусійною. Це зумовлено тим, що на формування структури твердих сплавів впливає багато факторів, як суб'єктивних, так і об'єктивних. Дискусії точаться щодо механізму формування структури у процесі спікання.

Більшість дослідників пристає до думки, що у процесі спікання діють два механізми: перекристалізація через рідку фазу і коалесценція [1; 2]. Проте остаточно це не доведено. Як відомо, перекристалізація через газову і рідку фази відбувається з прийнятною швидкістю тоді, коли розмір частинок не перевищує  $10^{-5}$  см, тобто менший від  $10^{-1}$  мкм [3]. При виготовленні твердих сплавів вихідний розмір частинок WC становить 1–3 мкм, тобто перевищує зазначений. Тому якщо процес перекристалізації й відбувається, то за невисокої швидкості.

Крім того, незважаючи на те що при охолодженні сплаву від лінії ліквідус механізм зародження і росту монокристалів за рахунок виділення з розплаву змінюється на механізм перекристалізації через рідку фазу [4], не встановлено, за якої саме температури спікання твердих сплавів один механізм змінюється на інший. При цьому ігнорується механізм зародження і росту первинних кристалів з рідкої фази. На нашу думку, при охолодженні з високої температури спікання у структурі твердих сплавів повинні з'являтися первинні кристали WC-фази, що виділяються з рідкої фази, об'єм якої за високої температури спікання вже доволі великий. Отже, проблема наявності різних видів кристалів карбіду вольфраму у структурі твердих сплавів потребує подальших досліджень.

Коалесценції частинок карбіду вольфраму може відбуватися тільки тоді, коли вони торкаються одна одної. У твердих сплавах це спостерігається лише за невеликої кількості зв'язки. З огляду на це коалесценція найвірогідніша для малокобальтових сплавів.

Багато прогалин і щодо методики досліджень. Раніше через відсутність комп'ютерів під час дослідження процесів формування структури при спіканні твердих сплавів, неможливо було точно підрахувати велику кількість зерен WC, тому виявлялися значні відхилення від справжніх величин, що, у свою чергу впливало на висновки дослідників.

Зважаючи на великі прогалини в дослідженні процесів формування структури твердих сплавів і нові методичні можливості, в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України було виконано дослідження щодо впливу температури спікання кобальтового середньозернистого твердого сплаву ВК6 на процес формування його мікроструктури. При цьому основну увагу приділяли виявленню механізмів зародження, росту і перекристалізації через рідку фазу зерен WC.

### **Методика дослідження**

Спікання здійснювали за температури 1300–1750 °C, коли у твердому сплаві вже існує рідка фаза.

Як вихідну було використано серійну порошкову суміш сплаву ВК6 (СТП 00196144-0727-2004) виробництва ВАТ «Кіровоградський завод твердих сплавів».

Підготовку суміші до пресування дослідних зразків (штабиків) було здійснено за загально прийнятою в Україні методикою. Середній розмір зерна  $\bar{d}_{WC}$  карбїду вольфраму у вихідній порошковій суміші становив  $1,3 \pm 0,1$  мкм. Вміст зерен розміром  $0,5-4$  мкм становив 85 %, площа питомої поверхні –  $2,3 \pm 0,1$  м<sup>2</sup>/г. Вміст загального вуглецю  $C_{з\text{ар}}$  у суміші дорівнював 5,86–5,89 мас. % за стехіометричного складу 5,75 мас. %.

Спресовані штабіки спікали у дві стадії. Першу стадію – нормалізуюче спікання – здійснювали за температури  $T = 900$  °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 за температури 1300, 1350, 1400, 1450, 1470, 1500, 1530, 1550 °С і витримуванні протягом 1 год. Остаточне спікання штабиків за температури 1750 °С і витримуванні протягом 1 год. здійснювали у прохідній печі з графітовою трубою в середовищі водню.

Стереологічні параметри структури сплаву визначали за шліфами штабиків; шліфи виконували на торцях штабиків. Обстеженню піддали близько 2000 зерен карбїду вольфраму на шліфу в 16 точках зразка сплаву. Загальна площа знімків структури на зразку сплаву становила 80320 мкм<sup>2</sup>. Структуру сплаву фотографували через оптичний мікроскоп 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 карбїду вольфраму обводили на комп'ютері вручну. У результаті отримали такі стереометричні параметри структури: середній розмір зерна карбїду вольфраму  $\bar{d}_{WC}$ , середню умовну товщину прошарку кобальтової фази  $\bar{L}_{Co}$  і відносну частку контактної поверхні  $C_{WC-WC}$  – коефіцієнт суміжності.

#### **Результати дослідження та їх обговорення**

Із фрагментів структури сплаву (рис. 1), отриманих за різної температури спікання, доходимо висновку, що за температури спікання 1300–1450 °С розміри і форми перерізів зерен WC неістотно залежать від температури спікання.

Розміри зерен WC з підвищенням температури спікання змінюються незначно. За температури 1300–1450 °С у сплаві наявні три типи структурних елементів карбїдної фази: досконало ограновані невеликі одиничні зерна WC, недосконалої форми дещо більші „хмаркоподібні” утворення і досконало оформлені великі окремі зерна WC. При цьому зауважимо що „хмаркоподібні” утворення складаються з кількох недосконало оформлених зерен WC, тобто периметр таких зерен і утворень має хвилясту форму. На ньому є кілька виступів і западин. Межі між зернами WC у „хмаркоподібних” утвореннях вирізняються по – різному. В окремих випадках їх можна навести з більшою або меншою ймовірністю. У такому разі можна стверджувати, що „хмаркоподібні” утворення є мікроагрегатами зерен WC, які утворились у сплаві після завершення ущільнення за появи у сплаві рідкої фази. За температури 1300 °С, коли рідкої фази ще мало, такі мікроагрегати невеликі. З підвищенням температури спікання вони збільшуються. Найбільше таких утворень спостерігається за температури 1450 °С. У зазначеному інтервалі температур (1300–1450 °С) поступово збільшуються також досконало ограновані зерна WC. Особливо великих зерен у цьому інтервалі температур ще не спостерігається. Лише за температури 1470 °С (рис. 1д) починають з'являтися окремі великі зерна. При цьому кількість „хмаркоподібних” утворень (мікроагрегатів) різко зменшується, а ті, що залишилися, доволі великі. На нашу думку, за підвищення температури від 1450 до 1470 °С мікроагрегати за рахунок коалесценції перетворюються на більш-менш великі зерна WC, які згодом стають досконало огранованими. За подальшого підвищення температури спікання до 1500 °С з'являються зерна WC аномально великого розміру, а за температури спікання 1550 °С спостерігається збільшення всіх зерен WC і з'являється багато аномально великих зерен. При цьому за температури спікання 1500–1550 °С у структурі немає зерен чи скупчень зерен неправильної огранки. У структурі сплаву, спеченого за температури 1750 °С, спостерігається аномально великих зерен, але зберігається й багато дрібних досконало огранованих зерен WC.

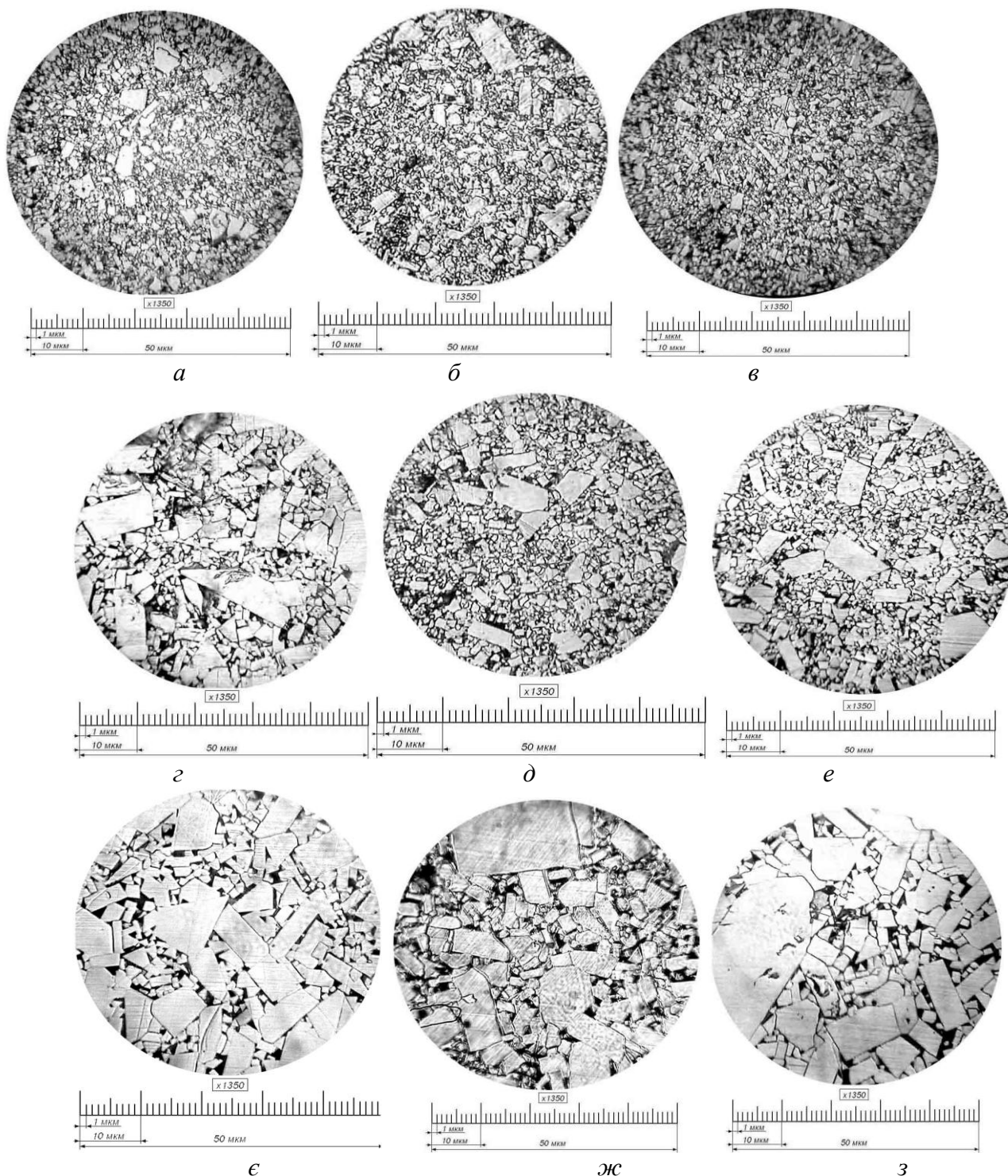


Рис. 1. Структура сплаву ВК6, спеченого за різної температури: а – 1300 °С; б – 1350 °С; в – 1400 °С; г – 1450 °С; д – 1470 °С; е – 1500 °С; е – 1530 °С; ж – 1550 °С; з – 1750 °С

З наведених даних доходить висновку, що найдосконалішу форму у сплаві зерна WC мають за температури спікання 1500–1750 °С. Проте водночас у сплаві спостерігається аномально великих зерен WC.

До температури спікання 1450 °С кількість зерен у структурі сплаву правильної геометричної форми незначно збільшується (рис. 2 а – в; 3). За цієї температури спікання відбувається різка кількісна зміна процесу формування зерен карбідної складової у сплаві.

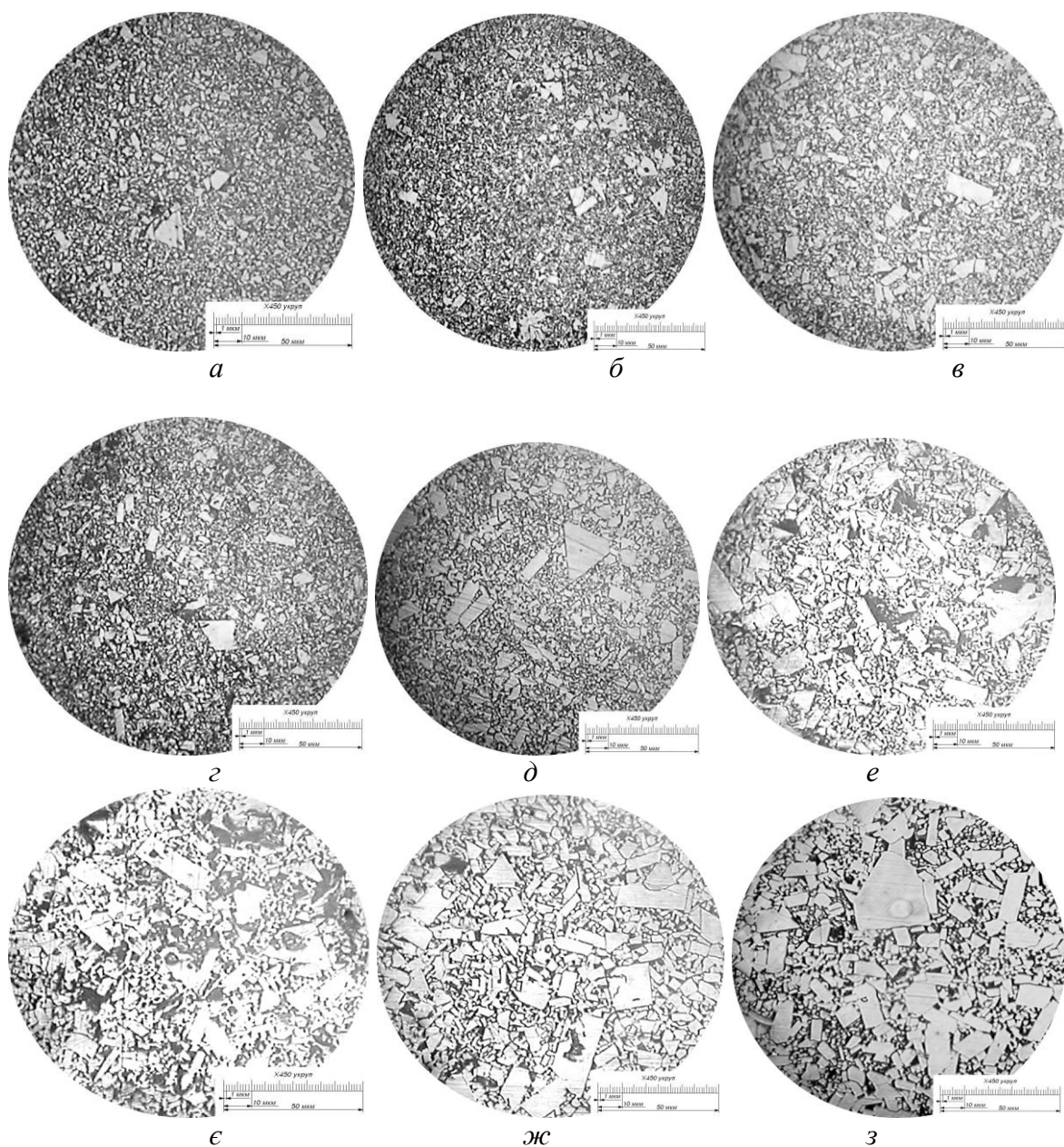


Рис. 2. Структура сплаву ВК6, спеченого за різної температури: а – 1300 °С; б – 1350 °С; в – 1400 °С; г – 1450 °С; д – 1470 °С; е – 1500 °С; є – 1530 °С; ж – 1550 °С; з – 1750 °С

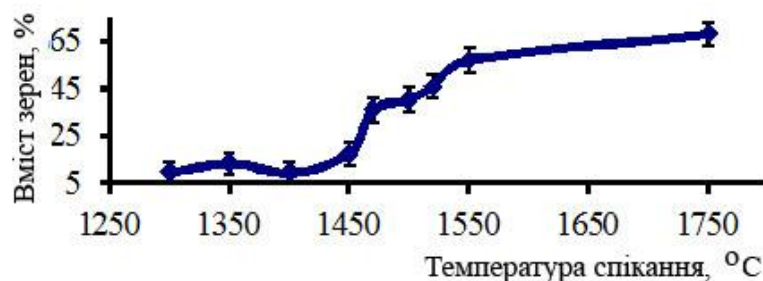


Рис. 3. Залежність вмісту досконало сформованих зерен WC розміром понад 5 мкм від температури спікання у структурі твердого сплаву ВК6

Кількісний аналіз розподілу перерізів зерен WC наведений у табл. 1.

**Таблица 1.** Розподіл поперечних перерізів досконало сформованих зерен WC, розміром понад 5 мкм твердого сплаву BK6, спеченого за різної температури

Температура спікання, °C								
1300	1350	1400	1450	1470	1500	1530	1550	1750
Розмір перерізів зерен WC сплаву безперервного спектру, мкм								
12	13	15	12	15	18	20	22	31
Розмір перерізів зерен WC сплаву аномально великих, мкм								
15	15	17	18	17	21	24	25	34
	–	–	–	–	–	–	–	–
	23	21	25	32	27		35	36

Незначне збільшення середнього розміру перерізів зерен WC, товщини прошарків кобальту та коефіцієнта варіації перерізів зерен WC (рис. 4) спостерігається за температури 1300–1450 °C.

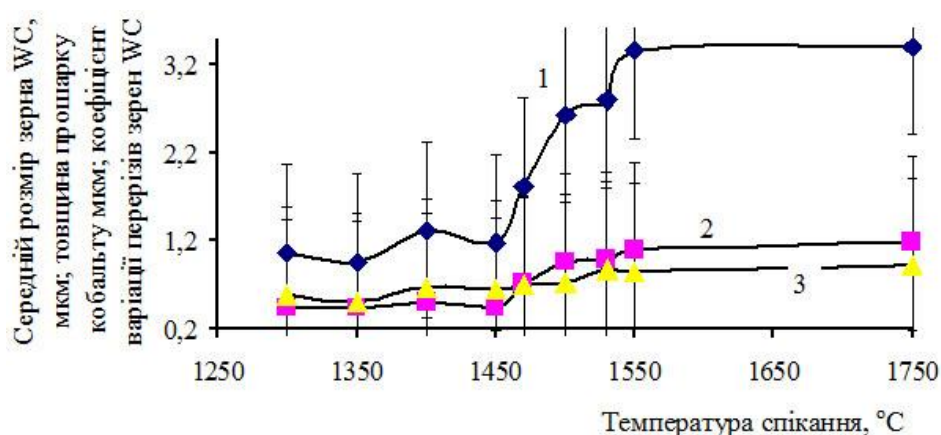


Рис. 4. Залежності від температури спікання: 1 – середнього розміру  $\bar{d}_{WC}$  зерен WC; 2 – товщини прошарків кобальту; 3 – коефіцієнта варіації перерізів зерен WC сплаву BK6

Значення  $S_{WC-WC}$ ,  $S_{WC-Co}$  та коефіцієнта суміжності зерен WC за температури спікання вище 1450 °C (рис. 5) зменшуються.

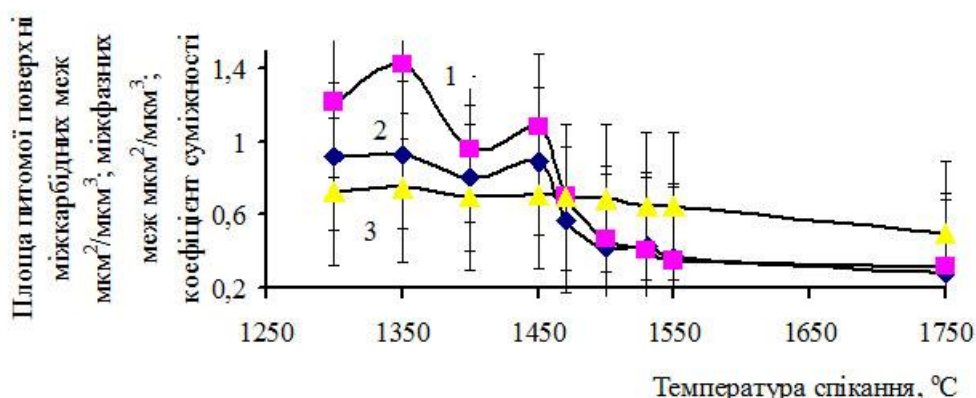


Рис. 5. Залежності від температури спікання: 1 – площі питомої поверхні міжфазних меж; 2 – міжфазних меж; 3 – коефіцієнта суміжності зерен WC сплаву BK6

Результати аналізу наведених даних засвідчують, що за температури спікання вище 1450 °C змінюється як характер росту зерен, так й інші стереометричні характеристики структури сплаву, яка є межею переходу від одного процесу росту зерен WC до іншого.

Зважаючи на характер росту зерен WC, доходимо висновку що за температури 1300–1450 °С переважно удосконалюється огранювання окремих зерен WC і формуються безформні "хмаркоподібні" скупчення мікрочастинок WC за рахунок коагуляції з великою кількістю угнутих місць на периметрі. Ці скупчення ще можна поділити на дрібніші зерна. Тому середній розмір зерен WC у цьому інтервалі температур змінюється неістотно. Отже, можна вважати, що зі збільшенням кількості рідкої фази у сплаві відповідно до діаграми WC–Co за підвищення температури від 1300 до 1450 °С полегшується ковзання частинок WC одна відносно одної і вони під дією сили гравітації в окремих мікрорегіонах сплаву щільніше упаковуються. У місцях контактування двох частинок WC розчиняється в розплаві і на вільній поверхні зерен WC осаждаються. У результаті частинки наближатимуться одна до одної, а площа поверхні контактів WC–WC збільшуватиметься. Наведені дані вказують на те, що в цьому інтервалі температур дифузійні процеси локалізовані поблизу меж зерен WC. Вільні виступи, а також виступи, що контактують з протилежним зерном, і дефектні ділянки зерен розчиняються, розчинені атоми відкладкладаються на рівноважніших ділянках зерен. У результаті форма зерен WC урівноважується і їх грані краще пристосовуються одна до одної. З огляду на викладене доходимо висновку, що у сплаві WC6 за температури 1300–1450 °С механізм росту зерен за допомогою перекристалізації через рідку фазу не виявляється.

За температури 1470 °С вже активно відбувається процес коалесценції частинок WC, що розміщуються у скупченнях. При цьому кількість безформних мікроагрегатів зерен WC різко зменшується, а кількість досконало огранованих зерен збільшується. Також збільшуються розміри перерізів зерен WC, проте процес росту зерен WC істотно не змінюється. Цей процес активізується за температури 1500 °С і різко виявляється за температури 1550 °С, коли на розподілі зерен WC за розмірами існує вже кілька аномально великих зерен WC.

Таким чином, за температури 1470 °С переважає коалесценція в мікроагрегатах зерен WC.

Як впливає також зі структурних характеристик сплаву WC6 за нетравленими шліфами та визначення на травлених шліфах розмірів зерен WC, існує певний температурний інтервал, за якого один процес росту зерен WC змінюється на інший (табл. 2).

Таблиця 2. Структурні характеристики твердого сплаву WC6, спеченого за різної температури

Температура спікання, °С		1300	1350	1400	1450	1470	1500	1530	1550	1750
Кількість пор розміром	до 50 мкм, %	–	–	–	–	A–1 0,02	D–1 0,1	D–1 0,1	D–1 0,1	D–2 0,2
	50–100 мкм	–	–	–	–	54	52, 109	54, 109	73, 109	90, 2 x 109
Розподіл перерізів зерен WC за розмірами на шліфах сплаву, %	1,0 мкм	61	51	51	48	38	35	23	19	16
	2,0 мкм	22	22	22	19	18	18	16	15	15
	3,0 мкм	9	11	17	18	17	15	13	12	11
	4,0–5,0 мкм	6	6	5	5	14	15	15	17	20
	6,0–7,0 мкм	–	5	2	4	8	7	12	14	15
	8,0–10,0 мкм	1	3	2	3	3	6	9	11	7
	11,0–15,0 мкм	1	2	1	2	1	3	7	7	6
	16,0–20,0 мкм	–	–	–	–	1	1	4	4	6
20,0 мкм	–	–	–	–	–	–	1	1	2	
30,0 мкм	–	–	–	–	–	–	–	–	2	
Ширина прошарків в 10 полях зору Co фази, мкм		0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2	0,5 р.* 1,0	0,2–0,3	0,5	1,0 р.* 2	1,0–2–3 р.* 4
Особливості структури		–	–	–	–	–	Неоднорідна	Неоднорідна	Неоднорідна	Неоднорідна
Максимальний розмір зерен WC в одному полі зору, мкм		–	–	–	–	–	20 x 30	45	45	50
Вміст включень вільного С у структурі сплаву, об. %		0,3–0,5 по всій поверхні	0,3–0,4 по всій поверхні	0,2	0,1–0,2 по всій поверхні	0,1 по краю	–	–	–	0,1–0,2 по всій поверхні

Примітки: 1. р.\* – рідко. 2. У сплаві  $\eta_1$  – фази не виявлено.

Дослідження вмісту вільного вуглецю у структурі сплаву, визначеного за нетравленими шліфами зразка (табл. 2) цілком підтверджуються дослідженням з виявлення вільного вуглецю у структурі сплаву на свіжих зламах зразків (рис. 6).

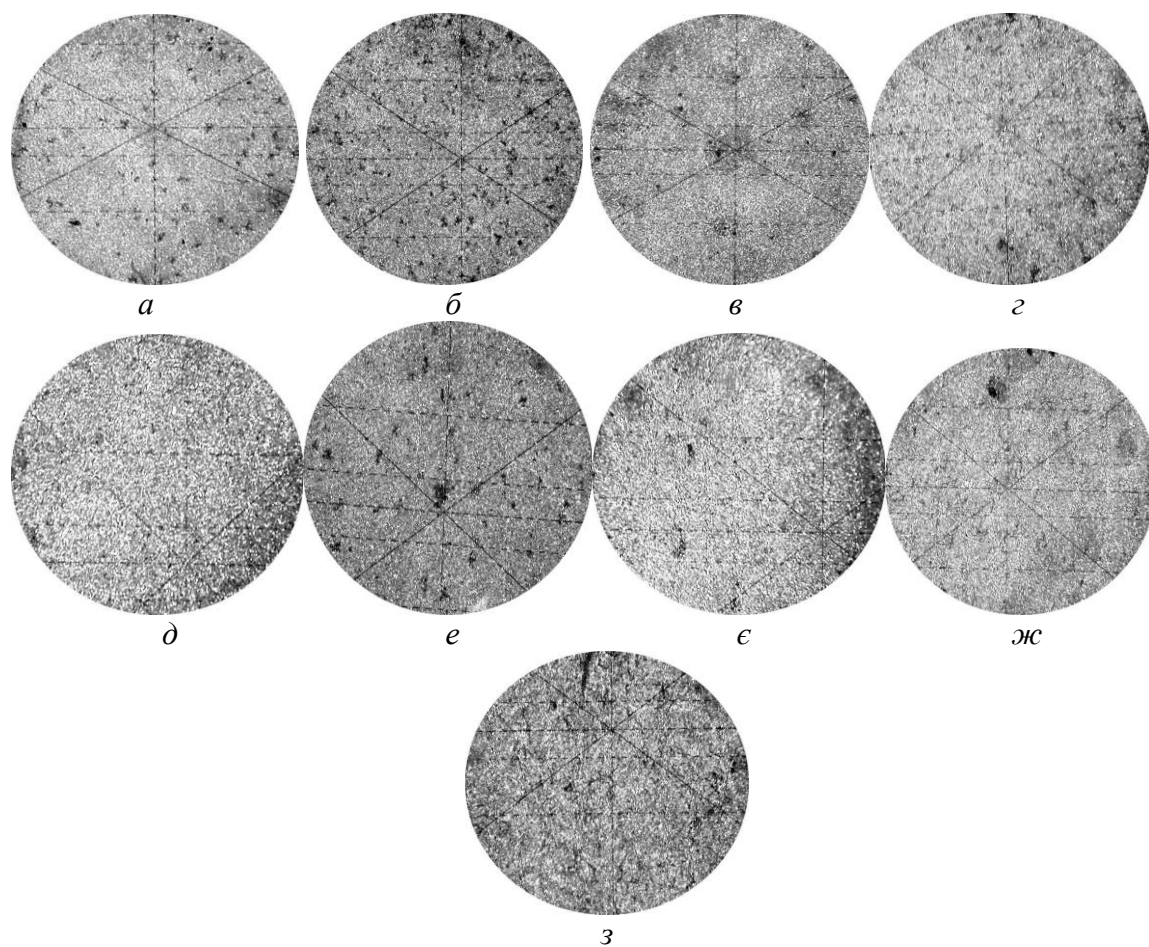


Рис. 6. Фрактографія структури сплаву ВК6, спеченого за різної температури: а – 1300 °С; б – 1350 °С; в – 1400 °С; г – 1450 °С; д – 1470 °С; е – 1500 °С; е – 1530 °С; ж – 1550 °С; з – 1750 °С

Механізм збільшення кількості аномальних зерен WC за температури спікання 1500–1550 °С і його причину допоки не встановлені [5]. З цією метою необхідно здійснити спікання за вищої температури і більшим вмістом кобальту. Можливо тоді буде підтверджено гіпотезу В. П. Бондаренка, що це первинні кристали, які виділяються з рідкого розчину атомів W і C у Co.

На цей момент встановлено, що при спіканні сплаву ВК6 за температури 1300–1550 °С виявляються три механізми: перекристалізація через рідку фазу в околі зерен WC, що сприяє поліпшенню огранення і зближенню зерен WC; коалесценція зерен у мікроагрегатах з формуванням досконало огранених зерен WC великого розміру і невідомий механізм виникнення аномально великих зерен WC. Ці механізми відбуваються переважно послідовно, проте іноді частково накладаються один на одного. За підвищення температури спікання ці процеси прискорюються й тому за 1 год. за вищої температури виразніше виявляється високотемпературний процес у такій послідовності: перенесення через рідку фазу в околі частинок WC → зближення частинок за рахунок сил гравітації → формування мікроагрегатів за рахунок коагуляції → коалесценція всередині мікроагрегатів → виникнення аномально великих зерен найімовірніше шляхом виділення з рідкої фази при охолодженні сплаву.

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 (рис. 4) від температури спікання пояснюється характером зміни розмірів зерен WC. Якщо  $\bar{d}_{WC}$  не змінюється, неістотно змінюється й цей параметр структури сплаву. Якщо  $\bar{d}_{WC}$  різко збільшується закономірно збільшується й товщина прошарків Co. Аномальні зерна на цю характеристику сплаву за дослідженої температури не впливають.

### Висновки

1. Вперше встановлено температурні межі окремих механізмів формування структури при спіканні твердого сплаву ВК6: за температури 1300–1450 °С діють механізми, що зумовлюють утворення зерен WC рівноважної форми за рахунок перенесення атомів W та C через рідку фазу в околі окремих зерен WC і утворення скупчень (мікроагрегатів) дрібних зерен WC, взаємопов'язаних у ланцюжки, арки та місточки; за температури 1470–1550 °С реалізується механізм коалесценції зерен WC у скупченнях з дрібних зерен рівноважної форми.

2. За температури 1500–1550 °С аномально великі зерна WC значно збільшуються, але встановити механізм їх росту поки що не вдалося, бо таких зерен мало і вони не створюють окремого розподілу за розмірами. Для того щоб виявити механізм росту цих зерен, потрібно виконати дослідження за вищої температури і більшого вмісту Co.

3. Закономірності зміни товщини прошарків Co добре узгоджуються із 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 сформульовано основні принципи отримання в серійних умовах двофазних твердих сплавів групи ВК з оптимальною структурою: для отримання сплаву ВК6 з однорідною структурою із зернами WC досконалого огранення, їх необхідно спікати за температури 1470–1500 °С; для отримання сплавів з аномально великими зернами їх необхідно спікати за температури 1550–1600 °С; для отримання сплавів з неоднорідною нерівноважною мікрозернистою структурою їх необхідно спікати за температури 1350–1450 °С.

### Література

39. Gopal S. Uphadhyaya. Cemented tungsten carbides. – Indian Institute of Technology, Kanpur, 1998. – 404 p.
40. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 204 с.
41. З. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 704 с.
42. Лившиц М. М., Слезов В. В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // Экспериментальная и теоретическая физика. – 1998. – № 1. – С. 56–67.
43. Exner H. E. Physical and chemical nature of cemented carbides // International metals reviews. – 1979. – № 4. – P. 149–173.
44. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов сплавов. – М.: Металлургия, 1967. – 404 с.

Надійшла 20.05.10