

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В.М. БАКУЛЯ

ГНАТЕНКО ІРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА



УДК 669.018.025

**УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ОЦІНЮВАННЯ СТАНУ
КАРБІДНОГО СКЕЛЕТА ВОЛЬФРАМОВИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ
І ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА НЬОГО**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ–2016

Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Інституті надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор технічних наук, професор
Бондаренко Володимир Петрович,
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ,
головний науковий співробітник
відділу спікання твердих сплавів і
вольфрамівмісних композитів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ковальченко Михайло Савич,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
завідувач відділу термомеханічної обробки
тугоплавких матеріалів

кандидат технічних наук
Присяжнюк Павло Миколайович,
Івано-Франківський національний технічний
університет нафти і газу МОН України,
доцент кафедри зварювання конструкцій та
відновлення деталей машин

Захист відбудеться « 02 » березня 2017 р. о 13³⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.230.01 в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН
України за адресою: 04074 Київ, вул. Автозаводська, 2.

Із дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України та на сайті Інституту в розділі «Спецрада Д26.230.01»

Автореферат розісланий « 31 » січня 2017 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д26.230.01 д.т.н., проф.



В. І. Лавріненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Спечені вольфрамові тверді сплави, створені ще на початку третього десятиліття минулого століття, продовжують утримувати передові позиції в інструментальному виробництві. Вони відрізняються фазовим складом, властивостями і структурою фаз, розмірами структурних складових, їх розташуванням в об'ємі твердосплавного виробу. Вольфрамові тверді сплави складаються з 2-х фаз: карбіду вольфраму і металу – зв'язки (Co, Ni, Fe). Обидві ці фази обумовлюють фізико-механічні властивості сплавів і їх поведінку при експлуатації. Якість твердого сплаву визначається шляхом визначення структурних характеристик, фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Але натеper кількісні характеристики структури та кореляція їх з властивостями твердих сплавів вивчені недостатньо.

Більшість вчених вважають, що карбідна фаза сплаву об'єднана в об'ємне структурне утворення, яке називається карбідним скелетом, дослідженню якого присвячено більше ста робіт. Питання існування карбідного скелета в спечених твердих сплавах розглядалося в роботах W. Dawihl, H. Exner, Г. С. Креймера, М. Г. Лошака, В. І. Третьякова, І. Н. Чапорової, К. С. Чернявського, В. А. Івенсена, В. П. Бондаренка, С. О. Фірстова, А. Ф. Лісовського, М. С. Ковальченка, В. А. Лаптева та ін. В них основна увага приділялася наявності суцільного карбідного скелета й ступеню його впливу на фізико-механічні властивості. В останні роки значна кількість робіт присвячена вивченню процесів формування контактів між зернами WC, дослідженню стану окремих границь WC–WC, впливу кристалографічних факторів на формування високо- та низькоенергетичних границь. В той же час кількісної оцінки вмісту тих або інших границь WC–WC в опублікованих роботах не приводиться. В них лише вказується, що особливості стану карбідного скелета обумовлюють поведінку сплавів при їх деформуванні, руйнуванні та експлуатації.

За основну характеристику карбідного скелета, що виражається кількісно та враховує міжфазові WC–Co та міжзеренні WC–WC границі в структурі твердих сплавів прийнято коефіцієнт суміжності карбідних зерен C_{WC-WC} , який широко застосовується при теоретичному прогнозуванні властивостей твердих сплавів (твердість, міцність під час згинання та стискання, тріщиностійкість). При експериментальному визначенні C_{WC-WC} наявність різних типів границь не враховується, хоча деякі з них можуть переважно впливати на властивості сплаву. Основною причиною цього є відсутність чіткого поняття про карбідний скелет, досконалого методу кількісного оцінювання вмісту в карбідному скелеті різних типів границь, інформації про спрямований вплив на стан карбідного скелета технологічними факторами. Тому удосконалення методу визначення стану карбідного скелета спечених твердих сплавів, з точки зору наявності в ньому різних типів границь WC–WC, та спрямованого впливу на них технологічними факторами є актуальною задачею. Визначення вмісту різних типів границь та їх впливу на величину коефіцієнта суміжності дозволить зрозуміти механізми впливу технологічних факторів на стан карбідного скелета твердих сплавів та відкрити можливості для створення нових ефективних технологій управління його станом із забезпеченням заданого рівня фізико-механічних та експлуатаційних характеристик твердого сплаву (міцності, твердості, пластичності, довговічності). Тому подальший розвиток досліджень стану карбідного скелета як

просторового утворення, визначення його додаткових характеристик і впливу різних факторів на нього з метою визначення можливості спрямованого впливу на нього є важливою науково-технічною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі спікання твердих сплавів і вольфрамівмісних композитів Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля Національної академії наук України в рамках бюджетних тем III-12-04 «Дослідження впливу мікродобавок тугоплавких сполук перехідних металів на міцність, стійкість і механізм руйнування твердосплавних матриць апаратів високого тиску» (№ держреєстрації 0104U008655), III-30-05 «Розвиток наукових основ формування структури вольфрамокобальтових твердих сплавів з підвищеними фізико-механічними властивостями на основі енергозберігаючих технологій» (№ держреєстрації 0105U008088), IV-19-08 «Дослідження скелетоутворення і вязкопластичних формозмін в процесі рідкофазного спікання крупногабаритних виробів металокомбінованого та металокарбідного складів» (№ держреєстрації 0110U003328).

Мета та задачі дослідження. Мета роботи полягала в удосконаленні методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамів твердих сплавів і визначенні впливу технологічних факторів на його стан.

Для досягнення поставленої мети було вирішено наступні задачі:

- проведено порівняльний аналіз існуючих методів дослідження карбідного скелета твердих сплавів;
- обґрунтовано найбільш перспективні методи, які можуть надати додаткову інформацію про структуру та властивості твердих сплавів;
- удосконалено методикку визначення характеристик карбідного скелета твердих сплавів з урахуванням існування різних типів міжзеренних границь;
- визначено стан карбідного скелета в серійних марках твердих сплавів;
- визначено вплив легування зв'язки та зовнішніх навантажень на зразок при спіканні на формування карбідного скелета;
- виготовлено і випробувано дослідну партію твердого сплаву з заданим станом карбідного скелета на виробництві.

Об'єкт досліджень. Структура спечених вольфрамів твердих сплавів.

Предмет досліджень. Розвиток методів дослідження і оцінювання стану карбідного скелета спечених вольфрамів твердих сплавів.

Методи дослідження. В роботі використано: удосконалений автором дисертації метод оцінювання стану карбідного скелета в структурі вольфрамів твердих сплавів; оптичну та растрову електронну мікроскопію для металографічних досліджень мікроструктури зразків зі сплавів типу ВК і ВН; дюрметричні випробування границь WC–WC методом прицільного індентування; механічні випробування міцності сплавів під час згинання та під час стискання; експлуатаційні випробування стійкості твердосплавних матриць в апаратах високого тиску при синтезі алмазів; комп'ютерні та математичні методи аналізу експериментальних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. На основі феноменологічного аналізу структури твердих сплавів системи WC–Co і процесів, що відбуваються при їх спіканні, запропоновано узагальнене поняття

карбідного скелета як просторової ферми з зв'язуючими ланками випадкової довжини, складеними з частинок тугоплавкої фази, кристалічні ґратки яких стохастично орієнтовані одна відносно одної, що обумовлює формування між частинками границь з різними ступенем орієнтаційної, розмірної і хімічної відповідності, величиною міцності та здатністю до трансформації при прикладенні зовнішніх сил, зокрема при спіканні заготовок під тиском та розтягом.

2. Обґрунтовано, що в WC–Co сплавах з вмістом зв'язки до 32 % (за масою) включно існує значна (≈ 20 % від всіх наявних границь) кількість границь WC–WC, які не розділяються рідкою фазою при спіканні і мають різну розмірну, орієнтаційну і хімічну відповідність, що проявляється в різній стійкості до реактивів та дозволяє здійснювати кількісне оцінювання часток границь WC–WC трьох типів: з ідеальною орієнтаційною, розмірною та хімічною відповідністю; проміжною орієнтаційною, розмірною та хімічною невідповідністю; повною орієнтаційною, розмірною та хімічною невідповідністю.

3. Вперше встановлено, що вміст кобальту в WC–Co сплавах найбільш впливає на границі з повною орієнтаційною, розмірною та хімічною невідповідністю, і показано, що частка таких границь серед всіх границь WC–WC зменшується від 35 до 15 % зі збільшенням вмісту кобальту з 6 % до 25 % (за масою), а вміст границь з проміжною невідповідністю та ідеальною відповідністю практично не змінюється.

4. Вперше визначено значення коефіцієнта стабільності карбідного скелета, який для сплавів BK6 і BK8, який становить 95–100 %, для сплавів BK10 і BK15 – 85–95 %, BK20 – 60–70 %, BK32 – 40–50 %.

5. Показано, що дією під час спікання одноосьових напружень розтягу чи стиску можна впливати на співвідношення границь WC–WC трьох типів в структурі твердого сплаву, і встановлено, що тільки при такому способі спікання відбувається зменшення границь WC–WC з ідеальною відповідністю та проміжною невідповідністю кристалічних ґраток.

6. Вперше встановлено, що дія тиску гравітації (0,03 МПа) в процесі спікання у вертикальному положенні довгомірних виробів зі сплаву ВН25 довжиною 200 мм призводить до зменшення у нижніх точках виробу порівняно з верхніми на 20 % кількості границь з повною невідповідністю кристалічних ґраток, тоді як кількість границь з проміжною невідповідністю та ідеальною відповідністю кристалічних ґраток не змінюється.

Практичне значення отриманих результатів

Встановлено оптимальні режими травлення реактивами Мураками (для виявлення границь WC–WC) та насиченим розчином FeCl_3 в HCl (для виявлення границь WC–Co), що дозволяють чітко визначати три типи границь WC–WC твердих сплавів.

Визначено, що границі WC–WC при дії на них реактиву Мураками ведуть себе по різному. Існують границі, що при травленні з часом (1–5 хв.) розширюються до 0,5 мкм; границі, що виявляються на перших хвилинах і не змінюють свою ширину, яка сягає 0,3 мкм; границі, що не виявляються при травленні й зазвичай знаходяться на межі зростків декількох зерен. Для визначення ширини границь WC–WC використано програму *JMicroVision*, яка дозволяє аналізувати цифрове зображення мікроструктури твердих сплавів та вимірювати ширину границь.

Запропоновано спосіб оцінювання загального коефіцієнта суміжності з урахуванням трьох типів границь WC–WC, що дозволило кількісно характеризувати зміни карбідного скелета при дії різних технологічних факторів.

Визначено оптимальні режими видалення зв'язки з метою отримання товстого шару (200–300 мкм) вільного карбідного скелета, що дозволило визначити його структурні характеристики і оцінити ступінь стабільності карбідного скелета в різних марках вольфрамових твердих сплавів.

Розроблену Технологічну інструкцію «Визначення в структурі спечених твердих сплавів кількості різних типів контактів та відповідних коефіцієнтів суміжності» впроваджено у практику металографічних досліджень в ІНМ, ДНВП «Алкон-твердосплав», ТОВ «Кермет-У».

Удосконалений метод оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів застосовано при аналізі впливу п'яти технологічних факторів на стан карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів.

Проведено дослідно-виробничу перевірку ефективності зміни стану карбідного скелета на легованих матрицях АВТ зі зміненим станом карбідного скелета. На ДНВП «Алкон-твердосплав» виготовлено і випробувано дослідну партію матриць ВК8 для синтезу порошків алмазу з твердого сплаву з пониженою кількістю границь WC–WC, що сильно травляться, і показано, що стійкість матриць зросла в 2 рази.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати, положення і висновки були отримані здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. При проведенні досліджень автором спільно з науковим керівником проведено аналіз літературних джерел, сформульовано мету та завдання досліджень, обговорено результати досліджень, сформульовано висновки.

Безпосередньо автором роботи виконано експериментальні дослідження процесу виявлення карбідного скелета, розроблено методику кількісного визначення характеристик карбідного скелета, проведено обробку отриманих результатів, виконано великий обсяг досліджень по визначенню впливу різних технологічних факторів на формування карбідного скелета в твердих сплавах груп ВК і ВН, розроблено технологічну інструкцію по визначенню різних типів контактів та впроваджено її в практику металографічних досліджень ІНМ НАН України та 2-х підприємств.

Дослідження методами оптичної мікроскопії проведено самостійно. Дослідження структури методами електронної мікроскопії проведено спільно з О. М. Ващенком та д.ф.-м.н. В. М. Ткачем. Визначення фізико-механічних характеристик спечених твердих сплавів проводилось спільно з д.т.н. М. Г. Лошаком та к.т.н. Л. І. Александровою. Виготовлення дослідної партії матриць на ДНВП «Алкон-твердосплав» та їх випробовування в АВТ при синтезі алмазів виконано разом з к.т.н. В. П. Ботвинко та к.т.н. О. І. Боримским. Автор вдячна співробітникам відділу № 4 ІНМ ім. В. М. Бакуля НАНУ за допомогу в виготовленні дослідних зразків.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи обговорювались і доповідались на восьми наукових вітчизняних та міжнародних конференціях: «Породоруйнівний та металообробний інструмент – техніка та технологія його виготовлення та застосування» №№ 12–15, 2009–2012 рр., с. Морське, АР Крим; «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів», 2008 рік, м. Львів, Україна; «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування», м. Київ, 2008, 2012 рр.; «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування», с. Морське, АР Крим, травень 2011, 2013 рр.; 8-й Міжнародний симпозіум «Інженерія поверхні. Нові порошкові

композиційні матеріали. Зварювання», 10–12 квітня 2013 р., м. Мінськ, Білорусія; Міжнародна конференція «E-MRS 2013 Fall Meeting Conference», 16–20 вересня 2013 р., м. Варшава, Польща.

Дисертаційна робота в повному обсязі доповідалась та схвалена на науковому семінарі XIX Міжнародної конференції «Породоруйнівний та металообробний інструмент – техніка та технологія його виготовлення та застосування», м. Трускавець, Україна, 2016 р.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 12 друкованих праць, серед яких 5 статей у фахових виданнях, 1 стаття у виданні, що належить до переліку наукометричних баз, 1 патент на винахід, 5 тез доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку літератури з 131 найменування. Робота викладена на 168 сторінках машинописного тексту, містить 59 рисунків, 10 таблиць, загальний об'єм роботи 198 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету, завдання, вказано об'єкт та предмет дослідження, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** проаналізовано літературні джерела за темою дисертації, розглянуто існуючі методи і результати дослідження структури твердих сплавів типу ВК, виявлено суперечності та запропоновано новий науковий підхід до удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета.

Особливу увагу приділено аналізу літературних джерел з відомостями про процес формування контактів між карбідними зернами та характеристики їх розташування в об'ємі твердих сплавів. Значна кількість робіт присвячена вивченню процесів формування контактів між зернами WC, дослідженню стану границь WC–WC, впливу різних технологічних параметрів на формування високо- та низькоенергетичних границь між карбідними зернами. В той же час визначення поняття карбідного скелета та кількісної оцінки вмісту в ньому різних типів границь в опублікованих роботах не приводиться. Проте в багатьох з них вказується, що особливості стану карбідного скелета зумовлюють поведінку твердих сплавів при їх деформуванні та руйнуванні, а відповідно і їх експлуатації.

Проведено аналіз відомих методів визначення коефіцієнта суміжності зерен WC в твердих сплавах, алгоритм розрахунку якого приведено в роботах Н. Е. Ехнер, Чапорової І. Н., Чернявського К. С., Салтикова С. А., Третьякова В. І. Показано, що методи визначення коефіцієнта суміжності подібні за принципом розрахунків і базуються на визначенні кількості контактів WC–WC та WC–Co. Наявність різних типів границь не враховується, хоча деякі з них можуть переважно впливати на властивості сплаву. Основною причиною цього є відсутність чіткого поняття про карбідний скелет, досконалого методу кількісного оцінювання вмісту в карбідному скелеті різних типів границь, інформації про спрямований вплив на стан карбідного скелета технологічними факторами. Для виконання таких досліджень необхідно визначити стандартні методи дослідження структури твердих сплавів та вдосконалити їх з метою визначення різних типів границь та їх кількості у скелеті твердого сплаву.

В другому розділі наведено характеристику об'єктів дослідження, а також опис стандартних методик отримання твердосплавних зразків. Описано основні операції приготування шліфів, металографічний аналіз структури, методики визначення границі міцності під час згинання та твердості.

Фотографії мікроструктури сплавів отримували на оптичних мікроскопах МИМ-8М і МИМ-10 та електронному мікроскопі JEOL JCM-5000 NeoScope при різних збільшеннях.

Визначення ступеня розорієнтації зерен WC в твердому сплаві BK28 виконано на растровому електронному мікроскопі Zeiss EVO-50, оснащеному катодом LaB₆ і системою EBSD (Oxford). Просторова роздільна здатність при отриманні картин дифракції сягає 30–50 нм. При аналізі використовувалася дифракція електронів у схемі на відбивання (метод Кікучі).

В роботі також використовували сучасне обладнання: для дослідження топографії поверхні шліфів – 3D оптичний профілометр Bruker NPFLEX 3D Surface, з роздільною здатністю оптичної частини 0,3 мкм і точністю вимірювання шорсткості поверхні до 0,1 нм при попаданні пучка світла точно вертикально на поверхню досліджуваного зразка; для вимірювання опору проникнення індентора в границі WC–WC використано мікротвердомір DuraScan, з навантаженням на індентор Вікерса 0,01 Н та модернізований твердомір PMT-3 з навантаженням 1,96 та 3,92 Н.

Використання сучасного обладнання дозволило опосередковано визначати характеристики границь зерен, такі як ступінь розорієнтації та опір проникненню індентора в границі. Проте отримані результати вимірювань потребують глибокого теоретичного аналізу процесів, що відбуваються при спіканні твердих сплавів та впливають на формування границь різних типів. Тому в наступному розділі проведено феноменологічний аналіз формування структури при спіканні твердих сплавів.

Третій розділ містить результати феноменологічного аналізу процесу формування карбідного скелета. Основна увага приділена виявленню можливості управління станом карбідного скелета в процесі спікання виробів з твердого сплаву.

Для більш повного виявлення ролі кожного з факторів, феноменологічне дослідження виконано для моделі монокристала карбиду WC, у якому ідеальні кристалічні ґратки поширюються безпосередньо до площини грані кристала. При цьому наявність поверхневого шару певної товщини і його особлива структура не приймаються до уваги. Така модель кристалів WC використовувалась в роботах Ч. С. Кіма та В. Кумара, опублікованих в останні роки. Її перевага в тому, що вона дозволяє виходити зі ступеня здійснення орієнтаційної і розмірної відповідності кристалографічних площин кристалічних ґраток WC, що дотикаються.

Повна орієнтаційна відповідність полягає в тому, що дотичні кристалографічні площини однаково орієнтовані щодо прийнятої системи координат. Сутність розмірної відповідності дотичних площин полягає в тому, що всі відстані між атомами в них однакові. В нашому випадку на відміну від кристалів, що складаються з атомів одного хімічного елемента, кристалічна ґратка WC з відношенням періодів ґратки $(c/a) = 0,976$ являє собою дві взаємно проникаючі прості гексагональні ґратки, одна з яких складається з атомів вольфраму, інша – з атомів вуглецю. Площини призми $(10\bar{1}0)$ можуть складатися тільки з атомів вольфраму або тільки з атомів вуглецю, а відстані між «вольфрамовими» і «вуглецевими» площинами $(10\bar{1}0)$ є періодично різними. При цьому в першому випадку кожний з атомів одного сорту має двох

найближчих сусідів, у другому – чотирьох. У зв'язку із цим в роботі прийнято, що для забезпечення ідеального збігу дотичних ґраток, крім орієнтаційної й розмірної відповідності, повинен виконуватися принцип хімічної відповідності дотичних кристалографічних площин.

Введення нових понять дозволило якісно оцінити стан карбідного скелета в спечених вольфрамових твердих сплавах і показати, що в них повинна існувати множина границь WC–WC різних типів: від границь з ідеальною відповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток із значенням поверхневої енергії на границі тверде тіло–тверде тіло (α_{T-T}) рівним нулю ($\alpha_{T-T} = 0$) до границь з повною невідповідністю ($\alpha_{T-T} \approx 2 \alpha_{T-P}$) і проміжною невідповідністю, для яких $0 < \alpha_{T-T} < 2 \alpha_{T-P}$.

На основі аналізу основних засад формування структури твердих сплавів, було визначено узагальнене поняття «карбідного скелета»: це просторова ферма з зв'язуючими ланками випадкової довжини, які складаються з частинок тугоплавкої фази, кристалічні ґратки яких стохастично розташовані одна відносно одної, що обумовлює формування між частинками границь з різним ступенем реалізації принципу орієнтаційної, розмірної і хімічної відповідності і, в результаті цього, різними міцністю та здатністю до трансформації при дії зовнішніх сил, в тому числі гравітації, а також середовища, в якому пресовка з композитної суміші спікається.

Зважаючи на проблеми, що існують при геометричному описанні всієї множини можливих видів границь WC–WC, які мають різний ступінь реалізації принципу орієнтаційної, розмірної та хімічної відповідності, нами було запропоновано виходити не з геометричного, а з енергетичного стану границь WC–WC, який характеризується значеннями поверхневої енергії α_{T-T} від $\alpha_{T-T} = 0$ (при ідеальній відповідності) до $\alpha_{T-T} = 2\alpha_{T-P}$ (при повній невідповідності) і може проявлятися в різній стійкості границь (з різним α_{T-T}) до окиснення, при дії на них хімічними реактивами. Це дозволить різні типи границь виявити металографічним методом при травленні реактивом Мураками: границі з ідеальною розмірною, орієнтаційною та хімічною відповідністю кристалографічних площин, що дотикаються (WC–WC(и)) не повинні травитися; границі з проміжною невідповідністю (WC–WC(п)) повинні слабо травитися, а границі з повною невідповідністю (WC–WC(н)) повинні сильно травитися.

Виходячи із сформованих уявлень про карбідний скелет зроблено висновок про необхідність удосконалення методу його дослідження з метою кількісного визначення в структурі карбідного скелета твердих сплавів границь з різним ступенем реалізації принципу орієнтаційної, розмірної і хімічної відповідності.

Четвертий розділ присвячений удосконаленню метода виявлення карбідного скелета та визначення стереологічних параметрів мікроструктури спеченого твердого сплаву і його скелета.

В роботі вперше експериментально встановлено, що для дослідження карбідного скелета в сплавах зі значним вмістом Со ($> 10\%$ (за масою)) необхідно Со витравлювати соляною кислотою не по всьому об'єму зразка, а лише в його поверхневому шарі товщиною 200–300 мкм. Це дозволило вперше визначити всі необхідні характеристики скелета в сплавах з вмістом Со до 32 % (за масою). Показано, що достатньо травити зразки в 50 %-му розчині соляної кислоти в воді (5 моль/л) упродовж 2 годин (рис. 1).

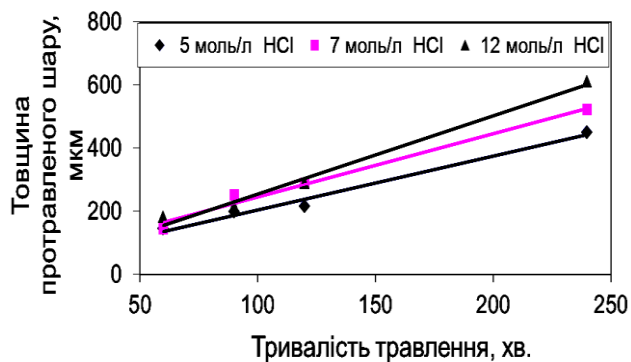


Рисунок 1 – Залежність товщини протравленого шару в твердих сплавах ВК8 від концентрації соляної кислоти в водному розчині та тривалості витримки при травленні.

Для досягнення максимальної якості зображення мікроструктури було визначено, що спочатку необхідно застосовувати реактив, що видаляє зв'язку (насичений розчин FeCl_3 в HCl , надалі FeCl_3), а потім реактив, що виявляє границі зерен WC , шляхом їх окиснення (реактив Муракамі). Така послідовність дозволяє отримувати якісне зображення мікроструктури, на якому можна виявити різні типи границь WC-WC та розділити їх по ширині.

Встановлено, що зі збільшенням тривалості витримки при травленні реактивом Муракамі від 1 до 5 хв. ширина границь WC-WC(н) збільшується від 0,05 до 0,5 мкм (рис. 2). На інші два типи границь WC-WC(и) і WC-WC(п) збільшення витримки до 5 хв. не впливає. При цьому границі WC-WC(и) не травляться, а WC-WC(п) мають ширину, що не перевищує 0,3 мкм.

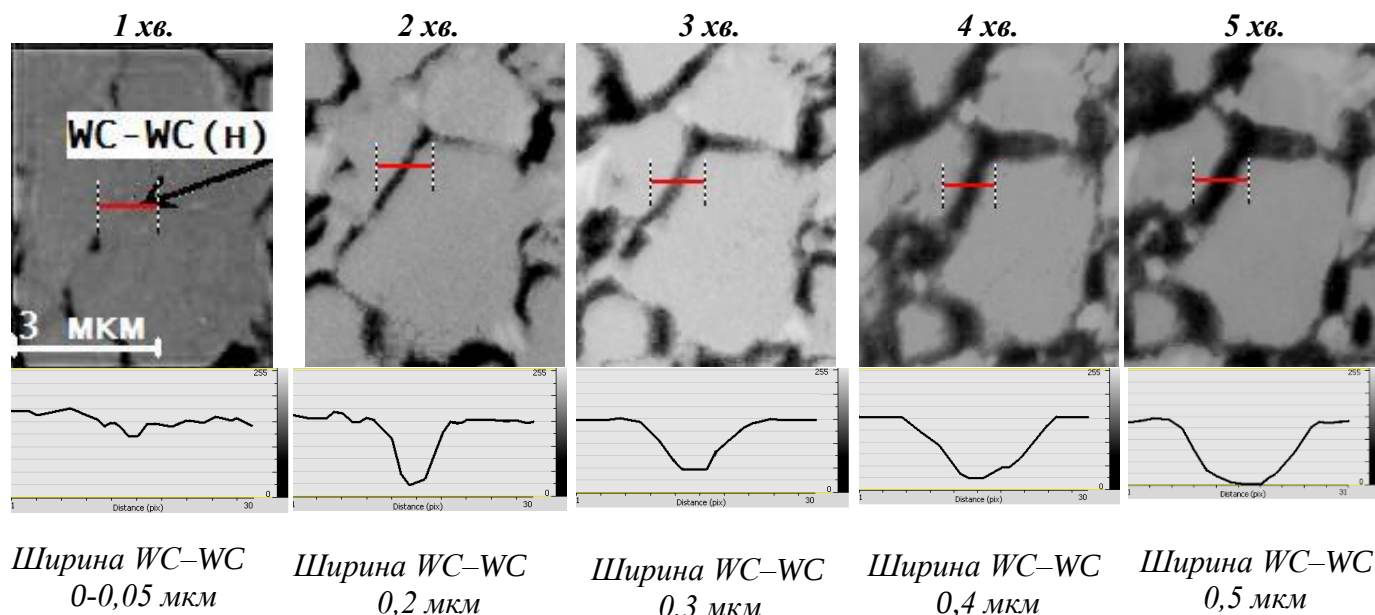


Рисунок 2 – Зображення границі WC-WC(н) , що сильно травиться реактивом Муракамі, отримане на оптичному мікроскопі МИМ-10 при збільшенні $\times 1000$ після різного часу травлення; і профілі тієї ж границі, отримані за допомогою програми *JMicroVision*.

Для встановлення місця знаходження границі, що не травиться, використовували теорему Вульфа, відповідно якої частинка в рівноважному стані повинна мати випуклу форму. Тому нами вважалося, що всі невивпуклі частинки мають границі з ідеальною розмірною, орієнтаційною і хімічною відповідністю.

Показано, що границі, які не травляться, не виявляються навіть в електронному мікроскопі при збільшенні $\times 10\,000$ (рис. 3).

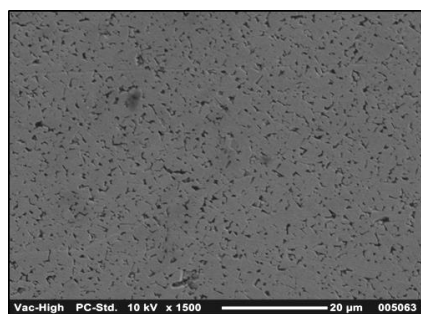
Визначено також раціональні послідовності приготування шліфів для досліджень карбідних скелетів, отриманих шляхом кип'ятіння в розчині соляної кислоти.

Приготування шліфа до кип'ятіння дозволяє дослідити стан карбідного скелета в сплаві, а приготування шліфа після кип'ятіння дозволяє оцінити зміни скелета при шліфуванні (рис. 4).

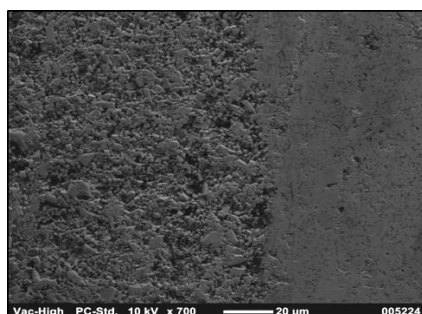
Крім того, в роботі було досліджено опір границь WC–WC проникненню в них піраміди Віккерса. Вперше, встановлено,

що границі WC–WC всіх 3-х типів не розтріскалися навіть при навантаженні на індентор до 3,92 Н, хоча в тілі зерна WC полоси ковзання з'явилися вже при навантаженні на індентор 1,96 Н. На основі отриманих результатів для більш повного врахування впливу різних типів границь на властивості твердих сплавів були удосконалені формули по визначенню коефіцієнта суміжності карбідних зерен, як основної характеристики карбідного скелета, що описує його стан, і використовується в ряді формул для оцінки фізико-механічних властивостей твердих сплавів.

Для опису просторової структури твердих сплавів і їх карбідних скелетів в роботі застосовано стереологічні методи аналізу мікроструктури. Кількість границь різних типів визначали лінійним методом за кількістю перетинів границь WC–WC різних типів січними (надалі, контактів). Використовуючи визначене таким чином число контактів різних типів і підхід С. А. Салтикова, розраховували коефіцієнти суміжності границь WC–WC різних типів за рівняннями (1).



а



б

Рисунок 4 – Карбідний скелет твердого сплаву ВК8 після вилучення зв'язки з поверхневого шару з шліфів, приготованих до кип'ятіння в соляній кислоті (а) та після кип'ятіння (б). Мікроструктури отримані на електронному мікроскопі JEOL JCM-5000 NeoScope при збільшеннях $\times 700$ (б) та $\times 1500$ (а).

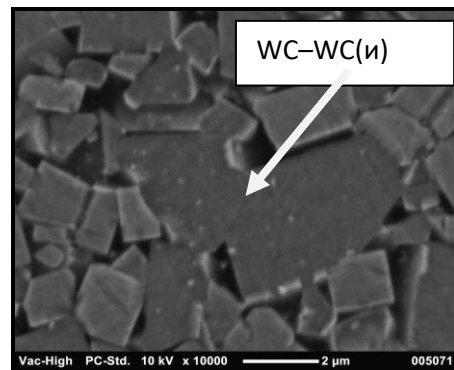
$$C_{WC-WC}^i = \frac{2S_{WC-WC}^i}{2S_{WC-WC}^0 + S_{WC-Co}}; C_{WC-WC}^0 = \sum C_{WC-WC}^i;$$

$$S_{WC-WC}^i = 2m_{WC-WC}^i; S_{WC-Co} = 2m_{WC-Co}, \quad (1)$$

де m_{WC-WC}^i – питома кількість перетинів границь WC–WC січними (контакти різних типів); i – контакти WC–WC різних типів (**н** – з повною орієнтаційною, розмірною та хімічною невідповідністю, **п** – границі з проміжною невідповідністю, **и** – границі з ідеальною відповідністю); **о** – загальна кількість контактів WC–WC, S_{WC-WC}^i – питома площа поверхні границь WC–WC різних типів; C_{WC-WC}^i – коефіцієнти суміжності границь WC–WC різних типів.

На спечених зразках твердих сплавів, а також на отриманих з них, шляхом вилучення зв'язки, карбідних скелетах визначалися стереологічні характеристики. Відношення визначених загальних коефіцієнтів суміжності для сплавів до загальних

Рисунок 3 – Структура твердого сплаву ВК10КС з границями, що не виявляються при травленні реактивом Мураками, отримана на електронному мікроскопі JEOL JCM-5000 NeoScope при збільшенні $\times 10\,000$.



коефіцієнтів суміжності карбідних скелетів вказує на ступінь стабільності карбідних скелетів твердих сплавів і виражається у вигляді співвідношення (2):

$$\text{Коефіцієнт стабільності} = \frac{\text{Коефіцієнт суміжності твердого сплаву до видалення зв'язки}}{\text{Коефіцієнт суміжності твердого сплаву після видалення зв'язки}} * 100, \% \quad (2)$$

Відпрацьовані методичні підходи до визначення стану карбідного скелета в твердих сплавах було використано для визначення впливу технологічних факторів на формування структури твердих сплавів та їх карбідних скелетів. Для експериментального дослідження вибрано 5 факторів впливу: вміст кобальту, легування зв'язки, одноосові розтягуючі та стискаючі навантаження при спіканні, а також гравітація, які повинні по різному впливати на різні типи границь.

В п'ятому розділі представлені експериментальні дані по впливу технологічних факторів на формування структури твердих сплавів та їх карбідних скелетів.

При дослідженні впливу вмісту Co на формування карбідного скелета в твердих сплавах було визначено стереологічні характеристики за методикою розділу 4. Встановлено, що зі збільшенням вмісту зв'язки з 6 до 25 % (за масою) питома кількість контактів WC-Co ($m_{\text{WC-Co}}$) збільшується від 65 до 85 %, а загальна кількість контактів WC-WC ($m_{\text{WC-WC(o)}}$) зменшується від 35 до 15 %. Питома кількість контактів з ідеальною ($m_{\text{WC-WC(и)}}$) та проміжною ($m_{\text{WC-WC(п)}}$) відповідністю кристалографічних площин, що дотикаються зі збільшенням вмісту Co змінюються не значно. Максимально чутливими до вмісту Co виявилися контакти з повною невідповідністю ($m_{\text{WC-WC(о)}}$). Кількість таких контактів в структурі твердих сплавів в порівнянні з іншими типами контактів максимальна. Вона зменшується від 190–210 мм^{-1} для ВК6 до 110–130 мм^{-1} для ВК25, тобто на 35–40 % (рис. 5, а). Відображенням такої зміни є і зміна відповідних коефіцієнтів суміжності твердих сплавів зі зміною вмісту зв'язки (рис. 5, б). Як і кількість границь, загальний коефіцієнт суміжності границь WC-WC ($C_{\text{WC-WC(o)}}$) змінюється за рахунок зміни кількості контактів WC-WC з повною невідповідністю контактуючих кристалографічних площин зерен WC .

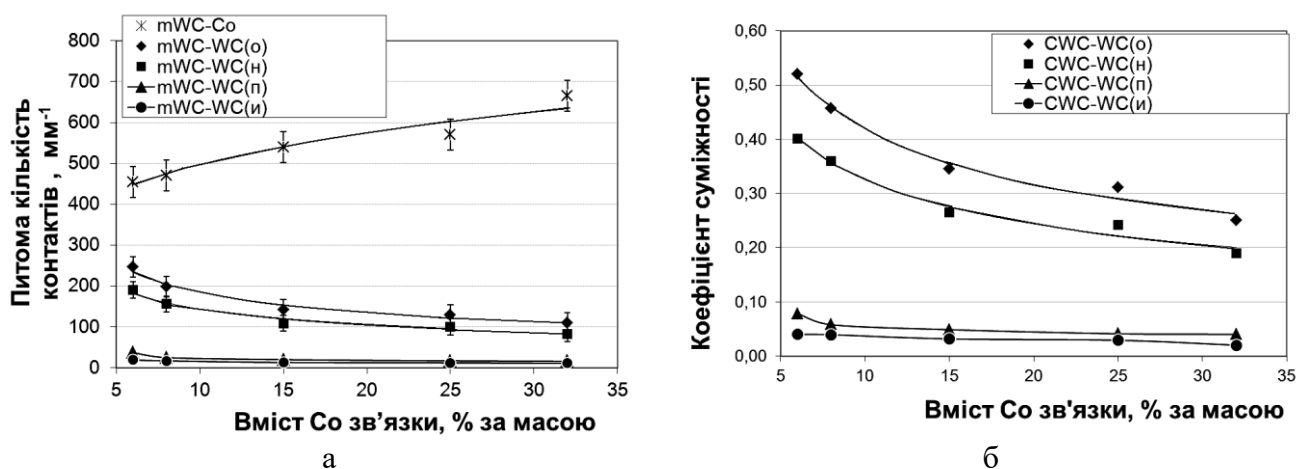


Рисунок 5 – Зміна питомої кількості контактів різних типів (а) та відповідних коефіцієнтів суміжності (б) зі збільшенням вмісту зв'язки в спечених WC-Co твердих сплавах.

Коефіцієнти суміжності карбідних зерен, які складають границі з ідеальною відповідністю та проміжною невідповідністю кристалічних ґраток контактуючих кристалографічних площин, змінюються не значно і можна вважати їх величиною сталою. Тому можна зробити загальний висновок, що вміст Со в твердому сплаві і його карбідному скелеті насамперед впливає на кількість границь з повною невідповідністю кристалічних ґраток контактуючих кристалографічних площин карбідних зерен.

В роботі було визначено ступінь стабільності карбідного скелета середньозернистих ($d_{WC} \approx 2$ мкм) твердих сплавів групи ВК та співставлено із значеннями коефіцієнтів суміжності, розрахованими для сплавів та їх карбідних скелетів (рис. 6).

Хід кривих що відображають зміни коефіцієнтів суміжності твердих сплавів та їх карбідних скелетів, має різний характер. Коефіцієнт суміжності карбідного скелета при збільшенні вмісту зв'язки від 11 % (за масою) вказує на те, що зі збільшенням вмісту кобальту в сплавах з'являється все більше слабо зв'язаних між собою зерен WC, які при видаленні зв'язки випадають. Причому інтенсивність випадання тим вища, чим більший вміст зв'язки. Саме такі зміни відображають ступінь стабільності карбідного скелета в серійних марках твердих сплавів.

З рис. 6 слідує, що коефіцієнти стабільності зі збільшенням вмісту Со зменшуються і становлять: 95–100 % для сплавів ВК6 і ВК8, 85–95 % для сплавів ВК10 і ВК15, 60–70 % для ВК20, 40–50 % для ВК32.

Дослідженнями впливу на стан карбідного скелета легування карбідами (TaC, VC, Cr₃C₂) твердого сплаву ВК8 в кількості 0,15 % (за масою) встановлено, що легуючі добавки суттєво впливають на структуру твердого сплаву ВК8. Питома кількість границь WC–Со при легуванні збільшується в середньому на 30 % (рис. 7, а). Також відбувається зміна коефіцієнтів суміжності сплавів (рис. 7, б).

Як видно з рис. 7 (б), коефіцієнти суміжності карбідних зерен, які утворюють границі з проміжною невідповідністю або ідеальною орієнтаційної, розмірною та хімічною відповідністю контактуючих кристалографічних площин з введенням в твердий сплав ВК8 легуючих добавок практично не змінюються і дорівнюють коефіцієнтам суміжності нелегованих сплавів, тобто в них легуюча добавка не проникає, бо вони, ймовірно, формуються ще на стадії твердофазного спікання.

Зміна коефіцієнтів суміжності карбідних зерен з повною невідповідністю кристалографічних площин залежить від виду легуючої добавки. Карбіди TaC і VC дещо зменшують коефіцієнт суміжності, а Cr₃C₂ – підвищує. Зміна загального коефіцієнта суміжності $C_{WC-WC(0)}$ обумовлюється, як при збільшенні вмісту кобальту, зміною коефіцієнта суміжності в границях з повною невідповідністю. Характерним для легування TaC і VC є те, що в сплаві збільшується кількість окремих зерен або невеликих агломератів, які після витравлювання кобальту і наступного шліфування для приготування шліфа викришуються. В той же час скелет, що залишився після шліфування, є більш злитим. Коефіцієнти суміжності границь з повною невідповідністю меншими, ніж у

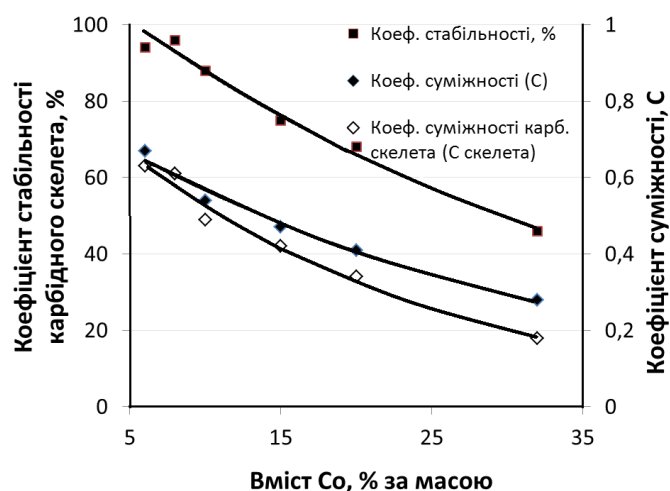


Рисунок 6 – Зміна коефіцієнта стабільності карбідного скелета зі збільшенням вмісту зв'язки в вольфрамокобальтових твердих сплавах.

вихідному сплаві. Легування карбідом хрому Cr_3C_2 призводить до значного розрихлення карбідного скелета, тому він має значні викришування при виготовленні шліфа, хоча спечений сплав має досить однорідну дрібнозернисту структуру. Такі зміни в будові скелета твердих сплавів при їх легуванні повинні суттєво вплинути на фізико-механічні властивості і експлуатаційну стійкість виробів.

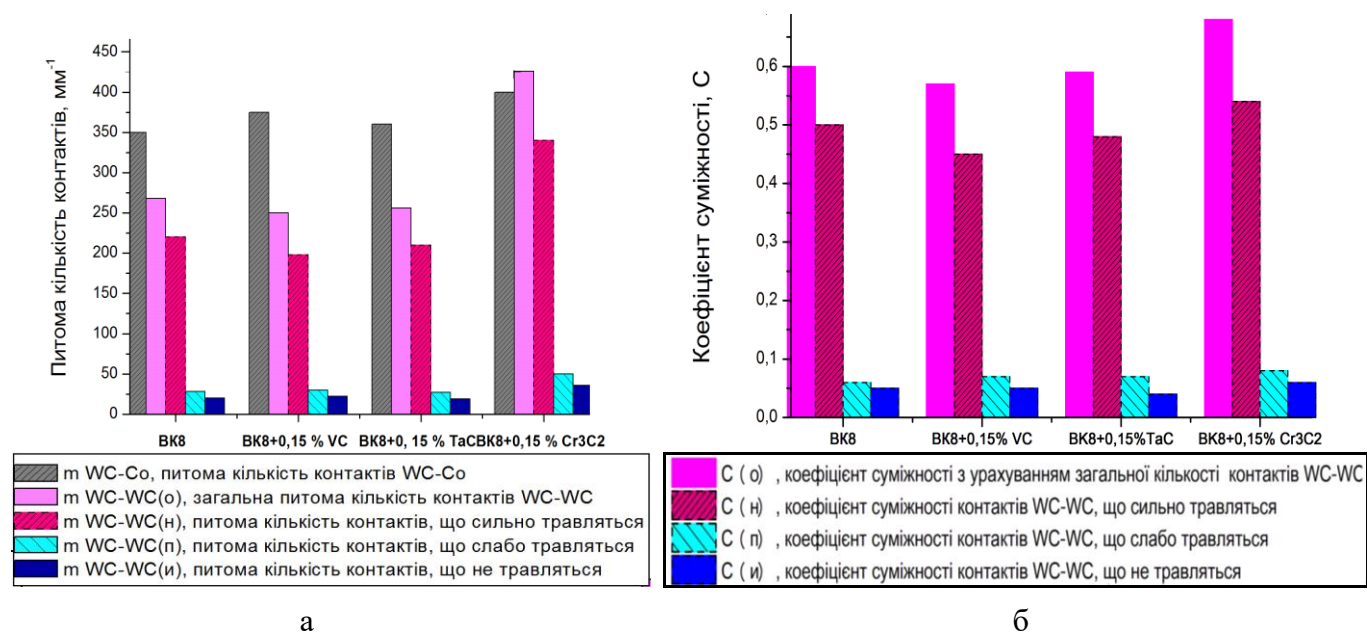


Рисунок 7 – Зміна питомої кількості контактів різних типів (а) та відповідних коефіцієнтів суміжності (б) від виду легуючої добавки в спечених твердих сплавах BK8.

З прикладенням під час спікання розтягуючих навантажень в точці розриву зразка кількість контактів з проміжною невідповідністю та ідеальною відповідністю кристалографічних площин дещо зменшується, а кількість контактів WC–Co і WC–WC з повною невідповідністю збільшується (рис. 8).

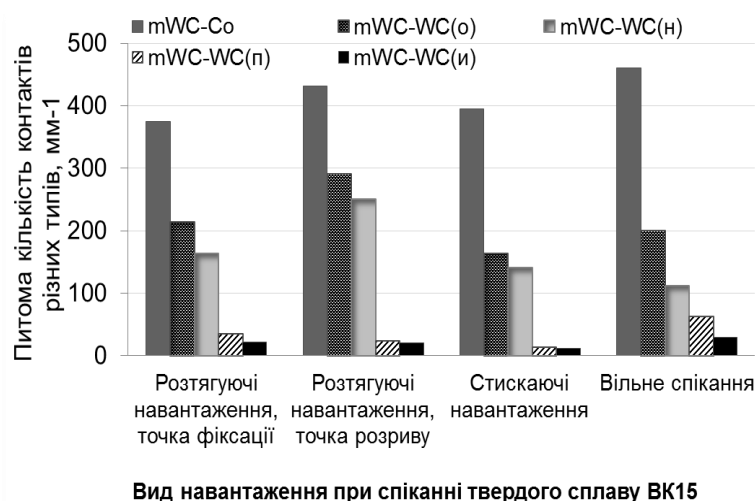


Рисунок 8 – Зміна різних типів контактів в твердих сплавах BK15 при різних режимах навантаження при спіканні.

бідного скелета в сплавах системи WC–Co встановлено, що число контактів з ідеальною відповідністю і проміжною невідповідністю кристалографічних площин WC та кількість контактів WC–Co зменшується, а з повною невідповідністю – збільшується від 110–120 mm^{-1} до 140–150 mm^{-1} , тобто на 20–25 %. Загальна кількість контактів

Ці дані вказують на те, що границі з проміжною невідповідністю та ідеальною відповідністю не міцні. В той же час кількість міжфазних границь $m_{\text{WC-Co}}$ зменшується, навіть в точці розриву зразка, тобто перерозподіл Co іде за рахунок розширення прошарків Co, а не тільки за рахунок проникнення в границі з ідеальною відповідністю або проміжною невідповідністю.

При визначенні впливу дії осьових стискаючих навантажень при спіканні на стан кар-

WC–WC зменшилася з 200–210 до 150–160 мм⁻¹. Отримані дані вказують на те, що при стисканні трансформація структури відбувається в основному за рахунок дотичних напружень, які призводять до ковзання зерен WC по границях WC–WC і до руйнування контактів з ідеальною відповідністю і проміжною невідповідністю. За рахунок цього в деякій мірі збільшилася кількість контактів з повною невідповідністю. Загальна кількість контактів $m_{WC-WC(o)}$ і m_{WC-Co} зменшується за рахунок збільшення розміру зерна WC з 2,2 до 2,4 мкм, яке ймовірно, обумовлено прискореною коалесценцією дрібних зерен під дією стискаючих напружень. Слід підкреслити, що це єдиний спосіб впливу, коли число границь з ідеальною відповідністю так сильно змінюється.

При визначенні дії сили гравітації досліджували зразки, виготовлені із суміші твердого сплаву WC–25 % Ni спеціальної форми (діаметр 20 мм, довжина 200 мм), які спікали у вакуумній печі при температурах 1350 °C та 1450 °C. Встановлено, що при температурі спікання 1350 °C відбувається ріст зерна вздовж (зверху до низу) заготовки з 1,8 мкм до 2,3 мкм. Відбувається незначне зменшення кількості границь WC–Co і збільшення контактів WC–WC(н) з повною невідповідністю. При 1450 °C число контактів з повною невідповідністю зростає за рахунок руйнування контактів з ідеальною відповідністю, бо зростки розламуються. Число міжфазних контактів WC–Co змінилося дуже мало, тому пластичність може зрости, але не значно. Ріст числа контактів з повною невідповідністю, ймовірно, обумовлений дією дотичних напружень, що призводять до зсуву одних зерен відносно інших і частковим заповненням цих границь кобальтом.

Узагальнюючи отримані експериментальні результати можна зробити висновок, що, використовуючи різні способи впливу на формування карбідного скелета в твердих сплавах, можна по різному впливати на співвідношення в структурі сплаву і його скелеті трьох типів границь, визначених вище.

В роботі було визначено фізико-механічні характеристики легованих твердих сплавів, а також проведено експлуатаційні випробування матриць АВТ, виготовлених з твердого сплаву ВК8, легованого різними добавками. Результати визначення фізико-механічних властивостей (рис. 9) і експлуатаційних характеристик (рис. 10) були співставлені з результатами металографічного аналізу та розрахованими стереологічними характеристиками для трьох типів границь.

Встановлено, що міцність під час згинання більш значимо корелює з середнім розміром зерна WC і в деякій мірі з коефіцієнтом суміжності для границь з ідеальною відповідністю кристалічних ґраток $C_{WC-WC(n)}$ (рис. 9, а, б).

З рис. 10 видно, що експлуатаційна стійкість матриць АВТ з досліджуваних легованих твердих сплавів (кількість навантажень на матрицю до руйнування) корелює тільки з коефіцієнтом суміжності карбідних зерен в границях з повною розмірною, орієнтаційною та хімічною невідповідністю $C_{(н)}$.

Максимальну стійкість мають матриці з мінімальним для даного набору сплавів коефіцієнтом суміжності карбідних зерен $C_{WC-WC(o)}$. Така залежність, ймовірно, обумовлена підвищеною чутливістю границь з повною невідповідністю кристалографічних площин до циклічних навантажень на матриці, ніж до одноразового руйнуючого навантаження при визначенні границі міцності під час згинання стандартних зразків. Тому метод визначення частки границь різних типів в карбідному скелеті повинен використовуватися на виробництві АВТ додатково до стандартних методів. Виготовлено і випробувано дослідну партію матриць для

синтезу порошків алмазу з твердого сплаву із пониженою кількістю границь WC–WC, що сильно травляться, і показано, що їх стійкість зросла в 2 рази.

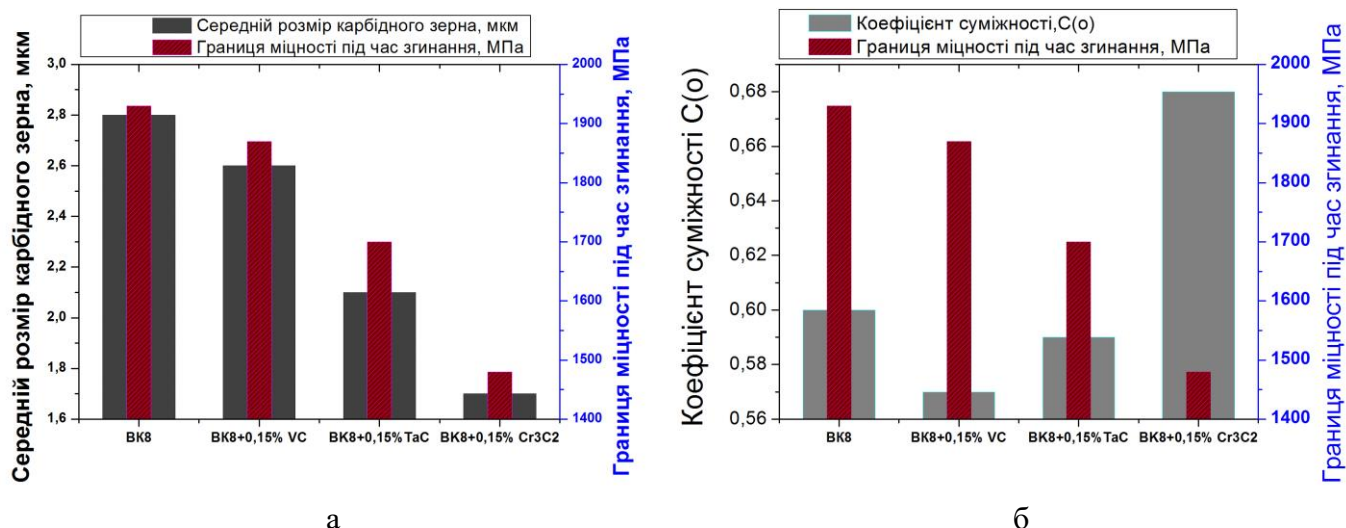


Рисунок 9 – Результати визначення границі міцності під час згинання (а, б) в співставленні з середнім розміром зерна в сплавах (а) та загальним коефіцієнтом суміжності легованих сплавів (б).

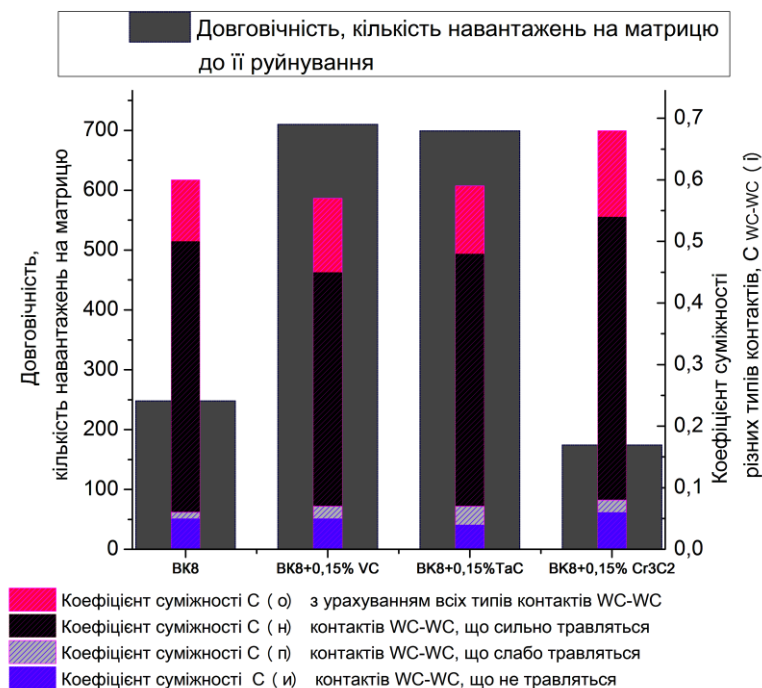


Рисунок 10 – Результати визначення експлуатаційної стійкості АВТ в співставленні з коефіцієнтами суміжності границь WC–WC трьох типів.

В результаті виконаних досліджень можна зробити висновок, що удосконалений метод оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів є ефективним для аналізу впливу технологічних факторів на нього.

На основі комплексу проведених досліджень розроблено Технологічну інструкцію «Визначення в структурі спечених твердих сплавів кількості різних типів контактів та відповідних коефіцієнтів суміжності» і впроваджено її у практику металографічних досліджень в ІНМ, ДНВП «Алкон-твердосплав», ТОВ «Кермет-У». Застосування такої інструкції дозволяє кількісно

і визначати ефективність дії різних факторів на стан карбідного скелета при розробці нових способів виготовлення твердосплавних виробів.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-технічну задачу удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів шляхом визначення оптимальних режимів виявлення структури твердих сплавів та їх карбідних скелетів, що дозволило кількісно визначити три типи границь WC–WC в

твердих сплавах і, як наслідок, оцінювати стан карбідного скелета при виробництві твердих сплавів, підвищити стабільність виготовлення високоякісної продукції.

Основні висновки та результати роботи полягають у наступному:

1. На основі аналізу процесів припікання частинок одна до одної, вивчення моделей границь зерен в сплавах, послідовності процесів формування стану карбідного скелета в твердих сплавах, феноменологічного аналізу процесів формування типів контактів при спіканні пресовок з порошків WC з різним ступенем наклепу і його сумішей з Co обґрунтована необхідність розділити всі типи границь WC–WC на 3 групи, що суттєво відрізняються структурним станом, а відповідно і величиною поверхневої енергії границь, а саме – з ідеальною відповідністю ($\alpha_{T-T} \approx 0$), значною ($\alpha_{T-T} \approx 2\alpha_{T-P}$) і проміжною ($0 << \alpha_{T-T} << 2\alpha_{T-P}$) невідповідністю.

2. Експериментально доведена можливість визначення вказаних вище трьох типів границь WC–WC по ступеню їх травлення реактивом Мураками: що не травляться ($\alpha_{T-T} \approx 0$), що сильно травляться ($\alpha_{T-T} \approx 2\alpha_{T-P}$) і слабо травляться ($0 << \alpha_{T-T} << 2\alpha_{T-P}$).

3. Експериментально показано, що, використовуючи різні технологічні фактори впливу на формування карбідного скелета в твердих сплавах, можна впливати на співвідношення в структурі сплаву і його скелеті трьох типів границь, визначених вище, і трьох типів коефіцієнтів суміжності карбідних зерен. Встановлено:

- при збільшенні вмісту кобальту в середньозернистому твердому сплаві традиційні стереологічні характеристики змінюються так, як і у відомих роботах. Сума нових стереологічних характеристик дорівнює традиційним. Визначено, що вміст кобальту в WC–Co сплавах найбільш впливає на границі з повною орієнтаційною, розмірною та хімічною невідповідністю, і показано, що частка таких границь серед всіх границь WC–WC зменшується від 35 до 15% зі збільшенням вмісту кобальту з 6 до 25 % (за масою), а вміст границь з проміжною невідповідністю та ідеальною відповідністю практично не змінюється;

- при легуванні карбідами TaC і VC скелет зміцнюється за рахунок зменшення крихкості границь, що сильно травляться, і при шліфуванні і поліруванні його поверхні після видалення зв'язки не руйнується. При легуванні карбідом Cr₃C₂ скелет стає дрібнозернистим і крихким. При введенні легуючих добавок відбувається зміна співвідношення кількості типів границь і відповідних коефіцієнтів суміжності порівняно зі стандартним сплавом BK8. Питома кількість границь WC–Co при легуванні збільшується в середньому на 30 %;

- під час спікання під дією розтягуючих навантажень відбувається не тільки перерозподіл зв'язки, а й зміна стереологічних характеристик сплаву. При цьому зміна вмісту кобальту в місці розриву зразка в основному призводить до збільшення товщини прошарків кобальту і їх злиття один з одним, за рахунок чого відбувається збільшення кількості границь WC–WC, що сильно травляться, і зменшення границь WC–WC, що слабо травляться. Кількість границь, що не травляться, залишається незмінною;

- при одноосьовому стиску кількість границь з ідеальною відповідністю та проміжною невідповідністю значно зменшується, а число границь з повною невідповідністю збільшується в результаті дії дотичних напружень, які призводять до ковзання зерен WC по границях WC–WC і руйнування контактів з ідеальною відповідністю або проміжною невідповідністю.

4. Показано, що для забезпечення необхідного співвідношення часток границь різних типів в скелеті сплаву необхідно цілеспрямовано використовувати: місцеве

насичення спеченого зразка твердого сплаву кобальтом для зменшення кількості границь з повною невідповідністю кристалографічних площин, з метою підвищення пластичності насичених об'ємів сплаву; навантаження зразка при спіканні розтягуючими напруженнями для збільшення кількості границь з повною невідповідністю кристалографічних площин при одночасному зменшенні кількості границь з проміжною невідповідністю; легування зв'язки карбідами VC та TaC в кількості 0,15% від маси сплаву для зменшення загальної кількості границь WC–WC за рахунок зменшення границь з повною невідповідністю кристалографічних площин, з метою підвищення стійкості виробів при високих циклічних стискаючих навантаженнях; навантаження зразка при спіканні одноосовими стискаючими напруженнями для зменшення загальної кількості границь WC–WC за рахунок зменшення на 50 % границь з ідеальною відповідністю і проміжною невідповідністю.

5. Експериментальна перевірка на дослідних зразках і дослідній партії матриць АВТ (типу ковадло з заглибленням) кореляційних зв'язків залежностей кількості різних типів границь і фізико-механічних властивостей від різних факторів показала, що тісний кореляційний зв'язок існує тільки при випробуваннях на довговічність при циклічних навантаженнях з напруженнями стиску, близькими до границі течучості твердих сплавів.

6. Розроблено і впроваджено у практику роботи металографічних лабораторій ІНМ ім. В. М. Бакуля і Державного підприємства «Алкон-твердосплав» технологічну інструкцію «Визначення в структурі спечених твердих сплавів кількості різних типів контактів та відповідних коефіцієнтів суміжності».

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ВИСВІТЛЕНІ У ПУБЛІКАЦІЯХ

Видання, що внесені до переліку наукометричних баз:

1. Прокопів Н.М. Влияние термо- компрессионной обработки на структуру и свойства сплава WC–Co с добавками Cr_3C_2 / Н. М. Прокопів, В. П. Бондаренко, О. В. Харченко, **И. А. Гнатенко** // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 6. – С. 47–51. *Здобувачем досліджено вплив легуючої добавки на структуру твердого сплаву.*

Фахові видання

2. Бондаренко В. П. Вплив легування на корозійну тривкість твердих сплавів у розчинах соляної кислоти / В. П. Бондаренко, **І. О. Гнатенко**, В. П. Ботвинко, А. І. Беляєва // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – № 7. – Спец. вип.: Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. В 2 т. – Т. 1. – С. 200–204. *Здобувачем проаналізовано вплив легуючих добавок на корозійну стійкість сплаву ВК8.*

3. Бондаренко В. П. 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, Н. А. Юрчук, Н. М. Прокопів, В. П. Ботвинко, **И. А. Гнатенко** // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2009. – Вып. 12. – С. 375–381. *Здобувачем проведено теоретичний аналіз формування структури твердих сплавів при спіканні.*

4. Бондаренко В. П. О перспективах управления состоянием межкарбидных границ в твердых сплавах WC–Co / В. П. Бондаренко, Н. В. Новиков, **И. А. Гнатенко** // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и техноло-

гия его изготовления и применения: сб. науч. тр. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2010. – Вып. 13. – С. 381–392. *Здобувачем розглянуто механізми формування міжкарбідних границь.*

5. Бондаренко В. П. Определение структурных параметров образцов твердого сплава ВК15, спеченных в условиях одноосного растяжения / В. П. Бондаренко, Н. А. Юрчук, **И. А. Гнатенко** // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2012. – Вып. 15. – С. 512–518. *Здобувачем проведено металографічний та стереометричний аналіз структури дослідних зразків.*

6. Бондаренко В. П. Влияние легування карбидами VC, TaC, NbC, Cr₃C₂ на структуру, фізико-механічні та експлуатаційні властивості твердого сплаву ВК8 / В. П. Бондаренко, В. П. Ботвинко, О. І. Боримський, **І. О. Гнатенко**, Т. Ю. Чипенко, В. М. Крикун, Т. А. Сороченко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2015. – Вып. 18. – С. 400–412. *Здобувачем проведено металографічний та стереометричний аналізи структури зразків.*

Патенти

7. Бондаренко В. П. Патент України на винахід № 108551 «Спосіб оцінки параметрів мікроструктури твердих сплавів і подібних двофазних матеріалів» / Бондаренко В. П., **Гнатенко І. О.**, Мартинова Л. М. Пріоритет 25.02.2014 р. Бюл. № 9 від 12.05.2015 р. *Здобувачем визначено параметри мікроструктури спечених твердих сплавів з урахуванням різних типів контактів.*

Матеріали конференцій

8. Бондаренко В. П. Влияние содержания кобальта на состояние карбидного скелета в спеченных среднезернистых сплавах системы WC–Co / В.П. Бондаренко, **И. А. Гнатенко** // Сб. докл. 8-го Международного симпозиума «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка», 10–12 апреля 2013 г. – Минск, Институт порошковой металлургии ГНПО ПМ НАН Беларуси, 2013 г. – С. 83–90. *Здобувачем визначено впливу Co на формування карбідного скелета в сплавах.*

9. Bondarenko V. P. The effect of sintering temperature on the form change of long-measuring blanks of WC–Ni hard alloys / V. P. Bondarenko, I. V. Andreev, I. A. Gnatenko, V. I. Margitich // Abstracts of 3rd International conference HighMatTech, Octobre 3–7, 2011, Kiev. – Kiev: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 2011. – P. 197. *Здобувачем визначені структурні параметри спечених зразків.*

10. Гнатенко І. О. Удосконалений спосіб кількісної оцінки структури твердих сплавів / **І. О. Гнатенко**, В. П. Бондаренко, Л. М. Солодова // Сверхтвердые композиционные материалы и покрытия: получение свойства применение: Тезисы докладов Пятой конференции молодых ученых и специалистов, 23–27 мая 2011 г., с. Морское. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С. 13–17. *Здобувачем розроблено спосіб визначення стереометричних параметрів з урахуванням трьох типів границь WC–WC.*

11. Гнатенко І. А. Влияние продолжительности травления на выявление структурных составляющих твердого сплава ВК10КС / **И. А. Гнатенко**, В. П. Бондаренко, С. А. Боровик // Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тези доповідей Шостої конференції молодих вчених та спеціа-

лістів, 29–31 травня 2012 р., м. Київ. – Київ: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2012. – С. 16–19. *Здобувачем проведені дослідни по травленню зразків реактивами.*

12. Gnatenko I. O. Research of contacts WC–WC in cemented carbides WC–Co / **I. O. Gnatenko**, V. P. Bondarenko, I. V. Andreiev // «E-MRS 2013 Fall Meeting Conference», September 16–20, Warsaw University of Technology. – Warsaw, Poland. – 2013.– P. E7. *Здобувачем досліджено контакти карбідних зерен WC–WC.*

АНОТАЦІЯ

Гнатенко І. О. Удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів та визначення впливу технологічних факторів на нього. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, 2016.

У дисертаційній роботі вирішено науково-технічну задачу удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів шляхом визначення оптимальних режимів виявлення структури твердих сплавів та їх карбідних скелетів, що дозволило кількісно визначити три типи границь WC–WC в твердих сплавах і, як наслідок, оцінювати стан карбідного скелета при виробництві твердих сплавів, підвищити стабільність виготовлення високоякісної продукції.

Розроблено метод виявлення міжзеренних границь в спечених твердих сплавах системи WC–Co та їх карбідному скелеті, який дозволяє кількісно визначити частку трьох типів границь WC–WC: з ідеальною орієнтаційною, розмірною та хімічною відповідністю; повною та проміжною невідповідністю.

Показано, що для забезпечення необхідних часток границь різних типів в скелеті сплаву необхідно використовувати відповідні способи впливу на сплав при його спіканні: місцеве насичення зразка кобальтом шляхом обробки твердих сплавів розплавами металів з різним α_{T-P} для збільшення кількості границь з повною невідповідністю кристалічних ґраток з метою підвищення пластичності сплавів; навантаження зразка розтягуючими чи стискаючими напруженнями, також для збільшення кількості границь з повною невідповідністю кристалічних ґраток; легування зв'язки карбідами VC та TaC в кількості 0,15 % від маси сплаву для зменшення границь з повною невідповідністю кристалічних ґраток, з метою підвищення стійкості виробів при експлуатації.

Розроблено і впроваджено у практику роботи металографічних лабораторій ІНМ ім. В. М. Бакуля і Державного підприємства «Алкон-твердосплав» технологічну інструкцію «Визначення в структурі спечених твердих сплавів кількості різних типів контактів та відповідних коефіцієнтів суміжності».

Ключові слова: метод оцінювання, твердий сплав, карбідний скелет, міжзеренні границі, границі зерен, контакти, спікання під навантаженням, легування.

АНОТАЦІЯ

Гнатенко И. А. Усовершенствование метода оценивания состояния карбидного скелета вольфрамовых твердых сплавов и определение влияния технологических факторов на него. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, 2016.

Диссертация посвящена решению актуальной научно-технической задачи, которая состоит в усовершенствовании метода оценивания состояния карбидного скелета вольфрамовых твердых сплавов и определении влияния технологических факторов на него.

На основе анализа процессов припекания частиц друг к другу, изучения моделей границ зерен в сплавах, последовательности процессов формирования состояния карбидного скелета в твердых сплавах, феноменологического анализа процессов формирования типов контактов при спекании прессовок из порошков WC обоснована необходимость разделить все типы контактов WC–WC на 3 группы, существенно отличающиеся структурным состоянием, а соответственно и величиной поверхностной энергии границ, а именно – с идеальным соответствием ($\alpha_{\text{Т-Т}} \approx 0$), значительной ($\alpha_{\text{Т-Т}} \approx 2 \alpha_{\text{Т-Ж}}$) и промежуточной несоответствием ($0 \ll \alpha_{\text{Т-Т}} \ll 2 \alpha_{\text{Т-Ж}}$).

Экспериментально доказана возможность определения металлографическим методом трех типов границ WC–WC, которые существенно отличаются значениями ориентационного, размерного и химического соответствия кристаллографических плоскостей и поверхностной энергии: что не травятся, что сильно травятся и слабо травятся.

В результате проделанной работы была усовершенствована методика оценки состояния карбидного скелета вольфрамовых твердых сплавов и применена при оценке влияния технологических факторов на состояние карбидного скелета вольфрамовых твердых сплавов.

В работе было установлено, что при увеличении содержания кобальта в среднезернистом твердом сплаве удельное количество границ с идеальным соответствием и промежуточным несоответствием практически не меняются, а с полным несоответствием уменьшается с 35 до 15 % с увеличением содержания кобальта с 6 до 25 % (по массе). При легировании карбидами TaC и VC скелет укрепляется за счет уменьшения хрупкости границ, которые сильно травятся, и при шлифовании и полировании его поверхности после удаления связки не разрушается. При легировании карбидом Cr_3C_2 скелет становится мелкозернистым и хрупким. При введении легирующих добавок происходит изменение соотношения количества типов границ и соответствующих коэффициентов смежности по сравнению со стандартным сплавом ВК8. Удельное количество границ WC–Co при легировании увеличивается в среднем на 30 %.

Разработана Технологическая инструкция «Определение в структуре спеченных твердых сплавов количества различных типов контактов и соответствующих коэффициентов смежности» и внедрена в практику металлографических исследований в ИСМ, ГНПП «Алкон-твердосплав» и ООО «Кермет-У».

Применение такой методики позволило оценить степень влияния технологических факторов на формирование контактов различных типов в структуре твердых сплавов.

Экспериментальная проверка на опытных образцах и опытной партии матриц АВД (типа наковальня с лункой) корреляционных связей зависимостей количества различных типов границ и физико-механических свойств от различных факторов показала, что тесная корреляционная связь существует только при испытаниях на

долговечность при циклических нагрузках с напряжениями сжатия, близкими к пределу текучести твердых сплавов.

Ключевые слова: метод оценивания, твердый сплав, карбидный скелет, границы зерен, спекание под нагрузкой, технологический фактор, тип контакта WC–WC, легирование связки.

SUMMARY

Gnatenko I. A. Improving the state evaluation method of tungsten carbide hard metal skeleton and determine the impact of technological factors on it. – Manuscript.

The thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.02.01 – Materials Science. – V. N. Bakul Institute for Superhard Materials. NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis solved scientific-technical problem of improving the method of assessing the state of carbide skeleton of tungsten carbide by determining the optimal mode by detection structure of hard alloys and their carbide skeleton that allowed to quantify the three types of boundary WC–WC in solid alloys and, consequently, to assess the state of carbide skeleton in the production of hard alloys, to increase the stability of manufacturing high quality products.

The method of detection of intergrain boundaries in sintered hard alloys of WC–Co and their carbide skeleton that allows to quantify the proportion of the three types of boundary WC–WC: with ideal orientation, size and chemical compliance; full and intermediate mismatch, was developed

It was shown that to ensure the required boundaries of various types in the alloy skeleton it is necessary to use the appropriate methods of influence on the alloy at its sintering: local saturation of a sample with cobalt by the hard alloys treatment using melt metals with different $\alpha T-R$ to increase the number of boundaries with complete mismatch of the crystal lattice with a view of improving ductility of the alloys; loading the sample with tensile or compressive stresses, also for increasing the number of boundaries with complete mismatch crystal lattices; bonds doping by carbides TaC and VC in an amount of 0.15% by weight of the alloy for reducing the boundaries with the complete mismatch of crystal lattices I the purpose to improve product stability during operation.

Technological instruction "Determining the structure of sintered hard alloys of different types of contacts and relevant factors contiguity" was developed and implemented in practice of metallographic laboratories of the V. N. Bakul ISM NAS Ukraine and State Enterprise "Alcon-Hard Alloy".

Keywords: evaluation method, hard alloy, carbide skeleton, intergrain boundaries, grain boundaries, contacts, sintering under load, doping.

Підписано до друку 13.12.2016 р. Формат 60х90/16. Папір офсет № 1.
Друк офсет. Ум. друк. арк. 1,2. Обл.- вид. арк. 0,9. Тираж 100. Зам. 3364.

Друк «ІВЦ АЛКОН»
04074, м. Київ-74, вул.. Автозаводська 2, тел./факс: (044) 430-82-47
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 987 від 22.07.2002 р.