

Національна Академія наук України
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України

На правах рукопису

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

Дисертація
на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник:
Бондаренко Володимир Петрович
член-кореспондент Національної
академії наук України,
доктор технічних наук, професор

Київ – 2016

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1	
СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ КАРБІДНОГО СКЕЛЕТА ВОЛЬФРАМОВИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ	15
1.1. Історія дослідження карбідного скелета.....	15
1.2. Утворення карбідного скелета під час спікання.....	21
1.3. Методи дослідження карбідного скелета та оцінка його стану....	26
1.4. Зв'язок характеристик карбідного скелета з фізико-механічними характеристиками твердих сплавів.....	29
1.5. Способи впливу на стан карбідного скелета.....	35
1.6. Аналіз літературного огляду і обґрунтування задач дослідження карбідного скелета вольфрамів твердих сплавів.....	39
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ДОСЛІДНИХ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	43
2.1. Вихідні матеріали для досліджень.....	43
2.2. Приготування зразків із сумішей сплавів типу ВК та ВН.....	44
2.2.1. Пресування та спікання дослідних зразків із сумішей сплавів типу ВК.....	44
2.2.2. Пресування та спікання досліджуваних зразків з легованих твердосплавних сумішей сплаву ВК8.....	45
2.2.3. Пресування та спікання довгомірних заготовок з суміші сплаву ВН25.....	46
2.3. Методика виготовлення шліфів для визначення структурних характеристик вольфрамів твердих сплавів.....	49
2.4. Металографічний аналіз шліфів.....	50
2.5. Методи дослідження фізико-механічних характеристик твердих сплавів.....	52
2.6. Застосування методів растрової електронної мікроскопії.....	53
2.6.1. Мікрорентгеноспектральний аналіз.....	53
2.6.2. Визначення ступеня розорієнтації зерен WC.....	54
2.7. Методика визначення опору проникненню індентора в границі WC–WC різних типів.....	56
2.8. Дослідження топографії поверхні шліфа карбідного скелета.....	58

РОЗДІЛ 3

ФЕНОМЕНОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИ СПІКАННІ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ.....	61
3.1. Аналіз моделі процесу формування контактів при спіканні пресовки з порошку WC без зв'язки.....	61
3.2. Особливості формування контактів WC–WC при рідкофазному спіканні пресовок із суміші WC+Co.....	69
3.3. Аналіз впливу технологічних факторів на формування контактів WC–WC в твердих сплавах системи WC–Co.....	75
3.3.1. Обґрунтування впливу основних факторів на формування карбідного скелета при вільному спіканні пресовок із суміші порошків WC–Co.....	75
3.3.2. Обґрунтування впливу легування на формування карбідного скелета при вільному спіканні пресовок із суміші порошків WC–Co...	81
3.3.3. Обґрунтування впливу зовнішніх сил на формування карбідного скелета при спіканні пресовок із суміші порошків WC і Co.....	82
3.3.4. Обґрунтування впливу на формування карбідного скелета термічної та термомеханічної обробок.....	84
3.3.5. Узагальнення уявлень про процес формування карбідного скелета в вольфрамових твердих сплавах.....	85
3.3.6. Визначення перспективних способів впливу на стан карбідного скелета при спіканні пресовок із суміші порошків WC і Co.....	88
3.4. Висновки до розділу.....	91

РОЗДІЛ 4

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ОЦІНЮВАННЯ СТАНУ

КАРБІДНОГО СКЕЛЕТА ВОЛЬФРАМОВИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ..	93
4.1. Дослідження впливу реактивів на формування зображення структури та виявлення тонких характеристик структури компактних зразків спеченого твердого сплаву.....	94
4.1.1. Визначення впливу послідовності застосування реактивів і витримки при травленні на чіткість зображення мікроструктури твердих сплавів.....	94
4.1.2. Визначення впливу реактиву Муракамі на границі WC-WC і обґрунтування основних типів границь.....	97
4.2. Визначення ширини границь з різною здатністю до травлення реактивом Муракамі.....	102
4.3. Визначення кута розорієнтації зерен WC в структурі модельного сплаву BK28.....	104

4.3.1. Співставлення кута розорієнтації зерен WC при формуванні границь різних типів з їх здатністю до травлення реактивом Мураками	107
4.4. Вимірювання опору проникненню індентора в границі WC-WC різних типів.....	109
4.5. Розробка способу визначення коефіцієнта суміжності карбідних зерен з урахуванням границь WC-WC різних типів.....	116
4.5.1. Визначення об'ємного вмісту фаз, середніх розмірів фазових складових і кількості різних типів границь в спеченому двофазному матеріалі за допомогою методу січних.....	116
4.5.2. Визначення коефіцієнта суміжності в різних типах границь....	120
4.5.3. Визначення оптимальної кількості полів зору при проведенні стереологічного аналізу структури	122
4.6. Удосконалення методики отримання карбідного скелета з видаленою зв'язкою.....	125
4.6.1. Поверхнєве травлення зразків для дослідження стану карбідного скелета.....	126
4.6.2. Визначення ефективної послідовності приготування шліфів при дослідженні карбідних скелетів твердих сплавів.....	129
4.7. Визначення ступеня стабільності карбідного скелета твердих сплавів.....	132
4.8. Узагальнення результатів експериментальної перевірки методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів ..	133
РОЗДІЛ 5	
РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПО ВИЗНАЧЕННЮ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА СТАН КАРБІДНОГО СКЕЛЕТА В ВОЛЬФРАМОВИХ ТВЕРДИХ СПЛАВАХ.....	136
5.1. Визначення впливу вмісту кобальту на стан карбідного скелета в спечених сплавах системи WC-Co.....	136
5.1.1. Визначення впливу вмісту зв'язки та середньої величини зерна WC на стан карбідного скелета в спечених твердих сплавах системи WC-Co після вилучення зв'язки.....	136
5.1.2. Визначення впливу вмісту зв'язки на стереологічні характеристики твердих сплавів та стан карбідного скелета стандартних марок твердих сплавів.....	142
5.1.3. Визначення ступеня стабільності карбідного скелета твердих сплавів при кип'ятінні в соляній кислоті.....	148
5.2. Визначення впливу легування на стан карбідного скелета в спеченому середньозернистому сплаві BK8.....	150

5.3. Визначення впливу дії одновісних розтягуючих напружень при спіканні на стан карбідного скелета в сплавах системи WC – Co.....	156
5.4. Визначення впливу дії осьових стискаючих напружень при спіканні на стан карбідного скелета в сплавах системи WC – Co.....	160
5.5. Визначення впливу сил гравітації на стан карбідного скелета в довгомірних заготовках зі сплаву VN25.....	162
5.6. Дослідно-промислова перевірка експлуатаційної стійкості виробів зі зміненим станом карбідного скелета.....	166
5.7. Висновки до розділу.....	172
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	174
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	177
ДОДАТКИ.....	189

ВСТУП

Вольфрамові тверді сплави, що наразі є одним найбільш з розповсюджених інструментальних та конструкційних матеріалів у сучасній техніці, складаються із тугоплавкої карбідної складової та пластичної цементуючої фази на основі кобальту, нікелю і, в окремих випадках, заліза, або їх поєднання. В останні десятиліття вони все більше широко використовуються в якості конструкційних деталей різних машин, механізмів, пристроїв. Це деталі пар тертя, прокатні валки, робочі елементи апаратів високого тиску, вставки висадочних матриць і т. п. Номенклатура сплавів постійно розширюється. Вони відрізняються фазовим складом, властивостями і структурою фаз, розмірами структурних складових, їх розташуванням в об'ємі твердосплавного виробу. Не зважаючи на широкий спектр знань, що відомі про природу, властивості, особливості виготовлення твердих сплавів, що дозволяють одержувати матеріали з високими експлуатаційними характеристиками, їх модернізація є досі актуальним завданням.

Як відомо в сучасній науковій літературі з твердих сплавів, однією із важливих характеристик вольфрамових твердих сплавів є карбідний скелет. Саме від стану та якості карбідного скелета, що формується при спіканні твердих сплавів, в цілому залежать їх фізико-механічні та експлуатаційні властивості. Його стан прийнято характеризувати формою та порядком розташування частинок карбідної складової в сплавах.

Структура - це основна ланка, що зв'язує технологію матеріалу і його поведінку в експлуатації, тому вона є одним з основних об'єктів контролю при виробництві матеріалів із заданими властивостями. Щоб встановити кореляцію між структурою матеріалу і його властивостями, що виражаються кількісно, необхідно також кількісно описувати й структуру.

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 між карбідними зернами. В роботах В.В. Скорохода і В.В. Покропівного шляхом машинного моделювання показана можливість утворення на границях зерен складних структур з формуванням об'ємних утворень у вигляді поліедрів Бернала (тетраedr, октаedr, тригональна призма, архімедова призма). Про наявність таких утворень на границях WC–WC і типів відповідності площин, що дотикаються, навіть сучасні електронні мікроскопи не можуть дати відповіді. В той же час кількісної оцінки вмісту в скелеті тих або інших границь WC–WC в опублікованих роботах не приводиться. Відсутність таких даних не дозволяє цілеспрямовано впливати на стан карбідного скелета технологічними методами як при спіканні, так і при впливі на спечений твердий сплав. В них лише вказується, що особливості стану карбідного скелета обумовлюють поведінку твердих сплавів при їх деформуванні, руйнуванні та експлуатації.

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 розглядалася 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, А.Ф. Лісовського, М.С. Ковальченка, В.А. Лаптева та ін. В них основна увага приділялась 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 контактів 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 твёрдосплавних 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 вольфрамівмісних 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 методику 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 вольфрамових твердих сплавів.

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

Методи дослідження. В роботі використано: удосконалений автором дисертації метод оцінювання стану карбідного скелета в структурі вольфрамових твердих сплавів; оптичну та растрову електронну мікроскопію для металографічних досліджень мікроструктури зразків зі сплавів типу ВК і ВН; дюрOMETричні 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 становить 95-100 %, для сплавів BK10 і BK15 –85-95 %, BK20 – 60-70 %, BK32 – 40-50 %.

5. Показано, що дією під час спікання одновісних 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 BN25 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 Муракамі (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 Муракамі 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. Лошаком М.Г. 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 р.; «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.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ КАРБІДНОГО СКЕЛЕТА ВОЛЬФРАМОВИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

1.1. Історія дослідження карбідного скелета

Спечені тверді сплави системи WC–Co, запатентовані в 1923 році К. Шреттером [1], серед інструментальних матеріалів до теперішнього часу займають після швидкоріжучих сталей друге місце в світі за обсягами виробництва і застосування. Крім того, вони все більш широко використовуються в якості конструкційних матеріалів. У зв'язку з цим проблемам технології їх виробництва, вивченню їх структури і властивостей, а також розширенню областей застосування до сих пір приділяється значна увага [2 – 5]. Ключовим питанням серед них є оцінка стану структури твердих сплавів.

Дуже часто в літературі згадується поняття карбідного скелета твердих сплавів, який утворюється в процесі рідкофазного спікання виробів з твердих сплавів внаслідок припікання частинок WC одна до одної й характеризується характером їх розташування й ступенем зв'язку між ними.

Дослідженню карбідного скелета твердих сплавів присвячено багато робіт. Їм передували дослідження процесів формування тугоплавкого скелета в композиційних матеріалах. На наш погляд, першою в цьому напрямку була робота Прайса, Сміттелса і Вільямса [6], в якій у 1938 році на прикладі системи W–Ni–Cu було показано, що при рідкофазному спіканні W розчинюється в нікель-мідному розплаві і це призводить до росту крупних частинок W за рахунок дрібних, бо останні мають менший радіус кривизни r і в їхньому околі концентрація C атомів W більша, ніж в околі крупніших частинок C_0 , як це слідує з рівняння Кельвіна:

$$\ln \frac{C}{C_o} = \frac{2\alpha_{T-P} V_o}{rRT}, \quad (1.1)$$

де α_{T-P} – поверхнева енергія на границі тверде-рідке, V_o – атомний об'єм, R – газова постійна, T – температура.

На погляд авторів [6], ріст крупних частинок припиняється, коли структура сплаву стає відносно однорідною. Описаний процес перекристалізації тугоплавкої складової через рідку фазу і до теперішнього часу є основним при розгляді процесу формування тугоплавкого скелета при рідкофазному спіканні композитів.

Першою роботою щодо наявності тугоплавкого скелета в твердих сплавах слід вважати роботу Давіля і Хінніубера [7], опубліковану в 1943 році. Вони стверджували, що в сплавах системи WC–Co, які містять до 16 % (за об'ємом) кобальту, утворюється і після витравлювання кобальту соляною кислотою зберігається жорсткий карбідний скелет. При цьому форма зразків зберігається, а міцність при згині пористих зразків із сплавів ВКЗ та ВК6 становить 540 та 450 МПа відповідно.

Деяку деталізацію процесу формування тугоплавкого скелета пізніше (1948 рік) навели М.Ю. Бальшин і Ф.В. Ленел [8, 9], вказуючи на те, що в рідкій фазі в першу чергу розчинюються найбільш рухливі атоми, що знаходяться на вершинах і ребрах частинок. В контактних же ділянках атоми найменш рухливі, тому в цих місцях повинно відбуватися не розчинення, а осадження атомів тугоплавкої складової. В цілому ж вони приймають, що ріст і зміна форми частинок при рідкофазному спіканні відбуваються по механізму розчинення-осадження, описаному в роботі [6].

В 1948 році Сміс [10] відмітив, що форма частинок залежить від різниці поверхневих енергій α_{T-P} на гранях. При невеликій різниці форма частинок наближається до округлої, а при великій – до призматичної. Виходячи з цього принципу, Сміс стверджує, що округлу форму мають частинки речовин з кубічною ґраткою, а призматичну – частинки з гексагональною ґраткою.

В 1949-1953 роках автори [11 – 13] показали, що при рідкофазному спіканні є 3 стадії: в'язка течія рідини, що призводить до перегрупування частинок; розчинення-осадження та спікання твердої фази. При цьому ріст частинок за рахунок перекристалізації через рідку фазу відбувається на другій стадії. На третій стадії формується жорсткий скелет через зрощування твердих частинок. Особливо треба відмітити роботу Кеннона і Ленела [13], в якій (1953 рік) показано, що коли $2 \alpha_{T-P} > \alpha_{T-T}$, відбувається зрощування частинок між собою і йде процес спікання по типу звичайного твердофазного спікання з малою швидкістю, хоча розмір зерен збільшується.

В 1954 році Гурланд [14] показав, що в твердих сплавах WC–Co при всіх температурах (1350 – 1450 °C) розмір зерен WC більший у сплавах з більшим вмістом кобальту (6– 25 % (за масою)).

В 1955 році Гурланд і Нортон [15], використовуючи електролітичне травлення та вилуговування, прийшли до висновку, що безперервний каркас WC в твердих сплавах не утворюється. Але Бернард [16], використовуючи електронний мікроскоп, в 1955 році показав, що в твердому сплаві існує значна кількість зв'язків WC–WC, і висловив думку, що відкидати ймовірність утворення карбідного скелета неможливо.

Чех [17] в 1956 році відмітив, що оптимальні властивості твердих сплавів обумовлюються не зрощуванням зерен WC між собою, а взаємодією зерен WC зі зв'язкою, тому значну увагу слід приділяти якраз таким зв'язкам.

Тільки у 1958 році з'явилася робота Кінджері [18], який вважається родоначальником теорії рідкофазного спікання, в якій стверджувалось, що капілярні сили в зразку, що спікається, притискують частинки твердої фази одну до одної. В результаті в місці контакту розчинність твердої фази в рідкій збільшується і вона переноситься з зони контакту на ділянки вільної поверхні твердих частинок. Тільки за рахунок цього процесу можливе зближення центрів контактуючих частинок і відповідно усадка виробу. В

результаті зближення частинок формується міжчастинковий контакт і збільшується його діаметр.

Незважаючи на це, Гурланд (1959 рік) знову публікує статтю [19], в якій знову стверджує, що карбідний каркас в твердих сплавах не існує.

В цьому ж (1959) році Кінджері і Нарасімхан публікують статтю [20], в якій стверджують, що форма частинок тугоплавкої фази залежить не тільки від поверхневих енергій граней, а й від вмісту рідкої фази в тілі, що спікається. Вони на сплавах (Fe–Cu, Cu–Bi) показали, що індекс сферичності ($I_{сф}$) частинок при вмісті рідкої фази 0,05 становить всього 0,5, а при вмісті рідкої фази 0,38, він уже дорівнює 1,0.

В 1963 році Гурланд публікує детальний огляд структури і властивостей спечених твердих сплавів і узагальнює накопичені результати [21]. Він пропонує прийняти, що на початкових стадіях структура карбідної фази твердого сплаву роз'єднана, а при подальшому спіканні число контактів між зернами карбиду збільшується. При цьому ступінь безперервності карбідної фази залежить від складу сплаву, розміру зерен карбиду, часу і температури спікання.

В цьому ж (1963) році Чех на конференції з порошкової металургії [22] доповів, що на той час виконано ряд робіт по визначенню міжфазних поверхневих енергій при різних умовах, величини двогранних кутів і їх впливу на процеси ущільнення при рідкофазному спіканні і структуру спечених тіл.

На даний час серед вчених склалось уявлення, що спечені тверді сплави складаються із двох взаємно проникаючих скелетів – карбідного та зв'язуючого металу. Склад, структура й стан цих скелетів і міжфазних поверхонь визначають фізико-механічні властивості спечених твердих сплавів, зокрема границі міцності під час згинання та стиску [23], границю текучості [24], пружну й пластичну деформацію [25], характеристики втомлюваності [26, 27]. В роботі [28] показано, що на ранніх стадіях навантаження зсув по міжкарбідних границях є основним механізмом

деформації твердих сплавів WC–Co. Випробуваннями [29] під час згинання зразків, виготовлених із твердих сплавів WC–Co з різним вмістом зв'язки (9,8 – 24,7 % за масою), встановлено, що ріст тріщини йде переважно по карбідній фазі. Авторами [30–58] встановлено, що у твердих сплавах WC–Co, що містять 11 % (за масою) Co; 11 % (за масою) Co і 1,5 % (за масою) Cr; 11 % (за масою) Co і 1,5 % (за масою) Ru, при температурах 293–1270 К ріст тріщини відбувається по границях зерен WC/WC і WC/Co. Дж. Гурланд [23] показав, що міцність спечених твердих сплавів залежить від ступеня розвитку карбідного скелета й при матричній структурі (всі карбідні зерна розділені зв'язкою) границя міцності під час згинання може бути в кілька разів більше в порівнянні із твердими сплавами, що мають скелетну структуру тугоплавкої фази.

З результатів досліджень [6, 8–58] випливає, що вивчення закономірностей формування карбідного скелета має важливе значення для створення твердих сплавів WC–Co з високими фізико-механічними властивостями.

Слід підкреслити, що в 50–70 р. минулого століття в науковій літературі мала місце гостра дискусія з питання існування карбідного скелета в твердих сплавах WC–Co. Ряд дослідників [7, 10, 13, 16, 31–35] вважали, що частинки WC утворюють цілісний скелет, а інші [12, 15, 19, 36 – 39] стверджували, що у твердих сплавах WC–Co карбідний скелет відсутній. На той час не було приладів, що мають високу роздільну здатність, тому всі докази прихильників як перших, так і інших поглядів ґрунтувалися на непрямих дослідженнях.

Автори [40], створивши трансмісійний електронний мікроскоп з роздільною здатністю 0,2 нм, вперше в 1983 році прямими дослідженнями встановили, що в спечених твердих сплавах WC–Co існують як зерна WC, розділені прошарками кобальту товщиною 100, 20, 10 нм, так і зерна WC, у зоні контакту яких прошарків кобальту не існує. З цього моменту можна

однозначно стверджувати, що в твердих сплавах існує не жорсткий каркас з WC, а скелет, в якому на деяких границях WC–WC присутні атоми кобальту в невизначеному стані, який відрізняється від його стану в кристалічній ґратці монокристала кобальту або в товстих кобальтових прошарках твердого сплаву. На вивчення ступеня зрощення частинок WC, структури та складу границь WC–WC і WC–Co були спрямовані експериментальні роботи [41 – 45].

В той же час були виконані теоретичні дослідження [46–53] по формуванню тугоплавкого скелета у двох- і трифазних дисперсних системах. В цих дослідженнях визначені умови, в яких протікає консолідація тугоплавких частинок, що утворюють контакти «тверде тіло - тверде тіло», а також умови, в яких цей процес не протікає. В дослідженнях [48, 50] доведено, що утворення скелета або його деконсолідація залежать від співвідношення поверхневих енергій на границях фаз. Певний практичний інтерес мають дослідження із впливу різних технологічних параметрів на формування тугоплавкого скелета в спечених твердих сплавах, зокрема шляхом обробки металевими розплавами спечених тврдосплавних виробів [53], спікання під тиском з наступним відпалом при температурі існування рідкої фази в твердому сплаві [54], всебічного стиснення в газовому середовищі при температурі рідкофазного спікання [55].

З 1983 року по наш час опубліковано більше десяти теоретичних і експериментальних робіт [40–55], в яких значна увага приділена питанням перерозподілу Co між шарами твердого сплаву з різним вмістом кобальту, проникненню розплавів металів в безпористий твердий сплав, двогранним кутам між зернами WC, взаємозв'язку властивостей твердих сплавів з їх структурою. Настільки велика кількість публікацій про карбідний скелет у твердих сплавах свідчить про велику актуальність цієї проблеми.

Аналіз розглянутих вище джерел показав, що проблема формування тугоплавкого скелета в композиційних матеріалах вирішується в трьох

напрямах - експериментальному, теоретичному та технологічному. В даному літературному огляді поставлено завдання узагальнити ці дослідження та визначити шляхи подальшого розвитку теорії та практики формування і методів дослідження тугоплавкого скелета.

1.2. Утворення карбідного скелета під час спікання

В порошковій металургії під спіканням розуміють процес ущільнення пресовки до заданого рівня густини матеріалу, що спікається, і підвищення міцності міжчастинкового (контактного) зв'язку, а також зв'язку частинок зі зв'язкою, яке призводить до підвищення міцності всього брикету, під дією підвищених температур [5, 56 – 58]. Спікання заготовок з твердих сплавів відрізняється від спікання однофазних матеріалів появою рідкої фази, внаслідок розплавлення евтектики WC-Co, та наявністю перекристалізації через рідку фазу деякої кількості карбідної складової твердого сплаву.

Процес спікання в присутності рідкої фази може бути представлений таким чином [13]: поява рідкої фази в результаті плавлення, перерозподіл її по капілярних каналах, заповнення пор, адсорбція, змочування поверхонь твердих фаз, розчинення твердої фази в рідкій, аж до насичення при даній температурі та встановлення рухливої рівноваги, розчинення дефектних поверхневих шарів і дрібних частинок, ріст великих частинок. Все це приводить до ущільнення зразка і формування кінцевої структури сплаву.

Встановлено, що при збільшенні кількості рідкої фази біля міжчастинкових контактів капілярна сила стягування частинок одна до одної зменшується у випадку контакту сфера-сфера та збільшується у випадку контакту конус-площина. Тому можна вважати, що форма частинок суттєво впливає на формування карбідного скелета двофазних твердих сплавів. В сплавах WC-Co (високий ступінь кристалографічної анізотропії, повна змочуванність частинок WC розплавом евтектики) частинки WC, як правило,

після рідкофазного спікання, набувають чітко виражену призматичну форму тоді як після твердофазної стадії спікання вони не мають визначеної форми.

На думку авторів [59, 60], на кінцевій стадії спікання зразків із сумішей карбіду вольфраму з кобальтом в присутності рідкої фази контактна поверхня між зернами карбіду, яка існувала на перших стадіях спікання, суттєво збільшується. Це приводить до формування карбідного скелета в сплаві, ступінь розвитку якого залежить від вмісту кобальту, тривалості витримки при спіканні та температури спікання. Фаза кобальту у вигляді просторової сітки пронизує просторовий скелет WC, що призводить до переплетення скелетів (рис. 1.1 [60]).

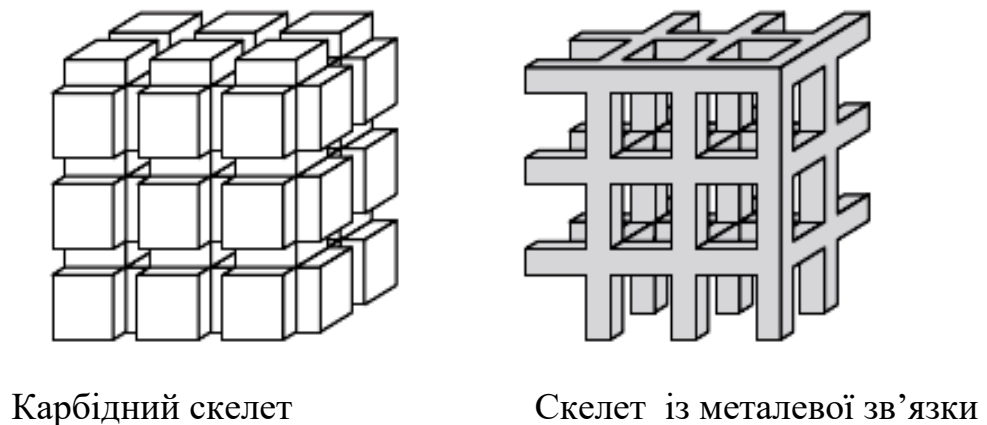


Рис. 1.1. Схематичне зображення взаємопроникаючих скелетів-карбідного та з металевої зв'язки, відповідно до [59, 60]

На наш погляд, така будова карбідного скелета є дуже далекою від істинної, бо в більшості публікацій про структуру твердих сплавів показано, що між частинками WC є границі, які активно травляться реактивом Мураками і називаються границями WC–WC. Утворення вказаного карбідного скелета можливе лише тоді, коли буде відбуватися направлена коалесценція.

В реальних умовах більшість зерен карбіду вольфраму при рідкофазному спіканні при оптимальних температурах суттєво не

змінюються. Вони тільки відпалюються й покриваються тонким шаром карбіду, що випадає з розплаву під час перекристалізації через рідку фазу і при охолодженні сплаву. Це використовують при конструюванні структури твердого сплаву на стадії вихідних порошків, вибираючи потрібні умови для отримання твердих сплавів.

На думку [60] також через велику різницю коефіцієнтів термічного розширення WC і Co після спікання сплав WC–Co буде являти собою скелет стиснених зерен карбіду вольфраму, в зазорах якого розміщений у вигляді сітки твердий розчин на основі кобальту, який пронизує просторовий скелет карбіду вольфраму.

Підсумовуючи основні процеси, що відбуваються при спіканні твердих сплавів ВК, можна відмітити наступне:

- помітна усадка пористого тіла починається в процесі спікання в твердій фазі при 1050....1150°C і супроводжується утворенням твердого розчину WC в Co;
- після досягнення температури появи розплаву евтектики починають діяти сили поверхневого натягу, які викликають перегрупування зерен карбідної фази. В результаті відбувається швидке (за 3...5 хв.) ущільнення (усадка) тіла, що спікається. При невеликому вмісті кобальту ущільненню в значній мірі сприяє процес перекристалізації через рідку фазу;
- в міру подальшого підвищення температури або витримки при спіканні сплавів відбуваються зміна форми і ріст частинок WC-фази, розвиваються контакти між зернами WC, взаємне розташування зерен WC наближається до характерного для системи з рівноважним «двогранним кутом», і утворюється карбідний скелет, пронизаний кобальтом;
- при охолодженні сплаву відбувається випадання на присутніх зернах WC розчиненого в рідкій фазі карбіду вольфраму, що приводить до деякого збільшення розміру зерна фази WC, а також до заповнення проміжків між зернами і створення додаткових карбідних контактів (особливо при малому вмісті кобальту);

- формується остаточна структура сплаву, що складається з фази WC в кобальті.

В роботах А.В. Лаптева [61, 62] вказується на формування карбідного скелета ще на стадіях твердофазного спікання. Так в роботі [61] автор стверджує, що при спіканні крупнозернистих сплавів ($d_{WC} \geq 2$ мкм) спостерігається тільки один максимум швидкості усадки, який співпадає з температурою появи рідкої фази [63]. Відсутність «твердофазного піку» в крупнозернистих сплавах автор пояснює як високою швидкістю підвищення температури, так і низькою «активністю» крупного порошку карбіду вольфраму або слабкою спроможністю до ущільнення в твердому стані крупнозернистої суміші. На думку автора, існує критичний розмір частинок карбіду вольфраму, вище якого не реалізується висока швидкість усадки в твердому стані, але дрібнозернисті, субмікронні та ультра тонкі тверді сплави характеризуються наявністю чіткого максимуму швидкості усадки в області температури 1200 ± 30 °С, що нижче температури плавлення евтектики WC-Co.

Автор [63] стверджує, що на стадії спікання вище температури 1200 °С аж до появи рідкої фази, ймовірно, протікають наступні процеси: взаємодія карбідних часточок з Co і швидке «твердофазне» розчинення - осадження карбідної фази, які призводять до зменшення пористості, інтенсивного росту частинок, утворення якісних границь зерен, формування огранки частинок.

Автор роботи [62] стверджує, що одним із головних питань структуроутворення виступає інтенсивність росту частинок карбіду вольфраму, на яку впливає температура спікання сплаву.

В роботі [64] при дослідженні спікання твердих сплавів встановлено, що на твердофазній стадії спікання дійсно проходить агломерація карбідів, і чим дрібніші зерна, тим більше вони об'єднуються в агломерати.

Автори робіт [60, 65–68] вважають, що в твердих сплавах ще на початковій стадії спікання (твердофазне) існують контакти WC–WC між зернами WC, які при спіканні в присутності рідкої фази не розділяються,

тобто у них енергія на поверхні контакту $\alpha_{т-т} < 2 \alpha_{т-р}$. Через те, що при цьому всі системи самочинно прямують лише до зниження їх енергії, то енергетично не вигідно розділяти ці контакти. Можливо за рахунок цих контактів карбідний скелет утворюється вже на ранніх стадіях спікання. В. Кумар в своїй роботі [69] по створенню дрібнозернистих твердих сплавів показав, що з підвищенням температури кількість таких контактів зменшується, проте вони залишаються (рис. 1.2).

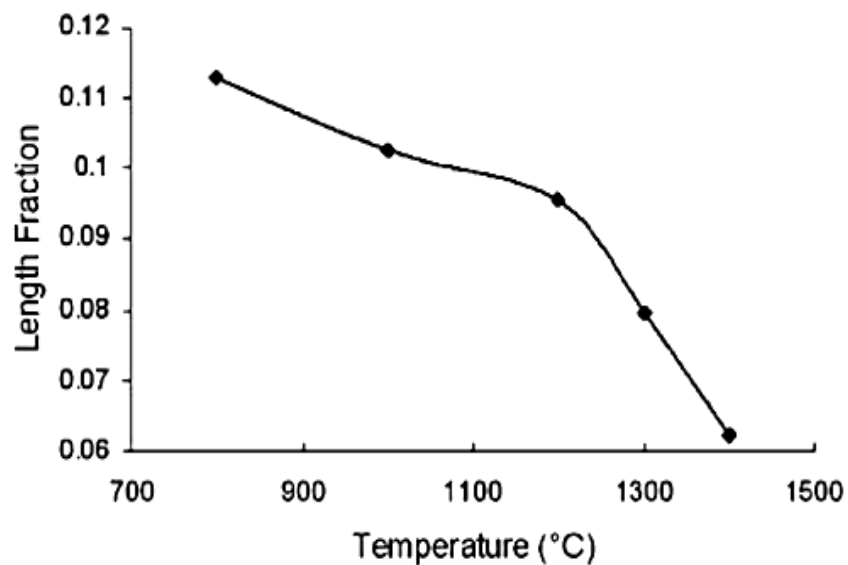


Рис. 1.2. Вміст низькоенергетичних границь з підвищенням температури спікання дрібнозернистих твердих сплавів [69]

В роботі Ч.С. Кіма стверджується, що кількість таких контактів для середньозернистих твердих сплавів не залежить від температури спікання, що, можливо, з ростом зерна в дрібнозернистих сплавах кількість їх зменшується, але коли розмір зерна на рівні середньозернистих сплавів однаковий, то кількість контактів постійна [70].

В роботі Бондаренка В.П. вказується, що карбідний скелет починає формуватися в процесі витримки сплаву при температурі існування в ньому рідкої фази [71]. Автор, посилаючись на В.І. Третьякова [5] вважає, що результати описаних дослідів Гурланда свідчать про те, що на кінцевій стадії спікання зразків із сумішей карбіду вольфраму з кобальтом в присутності

рідкої фази виникає чи суттєво зростає вже присутня в малій мірі при перших стадіях спікання контактна поверхня між зернами карбіду; окрім того, в доповнення до інших міркувань, результати цих дослідів вказують на утворення при спіканні структури, яка має карбідний скелет, ступінь розвитку якого залежить від вмісту кобальту, температури спікання та витримки при цій температурі.

Можна також вважати, що жорсткий скелет WC–WC формується при охолодженні сплаву за рахунок виділення із кобальтової фази розчинених в ньому атомів W і C. При загальноприйнятих швидкостях охолодження твердого сплаву після спікання в кобальті зберігається дуже мало WC ($\approx 1\%$ за масою). Це свідчить про те, що при цьому майже весь WC, який був розчинений в кобальті, виділяється у вершинах двогранних кутів і на поверхні частинок WC, до якоїсь міри зміцнюючи карбідний скелет.

Автор роботи [72] стверджує, що при спіканні твердих сплавів, спочатку відбувається прилипання зерен WC одне до одного, потім їх ріст та утворення перешийків між зернами, що прилипли, по яких відбувається транспорт атомів на границі між зернами, забезпечуючи їх ріст.

1.3. Методи дослідження карбідного скелета та оцінювання його стану

Вперше застосувати підходи стереології для опису карбідного скелета запропонував Дж. Гурланд [19]. Для кількісної оцінки стану карбідного скелета в цілому було запропоновано використовувати коефіцієнт суміжності зерен WC - S_{WC-WC} , який визначається як відношення питомих площ границь WC–WC до суми питомих площ границь WC–WC і WC–Co. Пізніше такий підхід використовували автори багатьох робіт [57, 58, 73-77 та інші].

При цьому для оцінки коефіцієнта суміжності спочатку підраховують кількість контактів WC-WC і WC-Co, а потім за допомогою лінійного методу січних С.А. Салтикова [75] переходять до об'ємних характеристик структури,

таких як питома площа контактів WC–WC та WC–Co [57]. В літературі можна виділити такі основні формули по визначенню коефіцієнта суміжності C твердих сплавів, що приведені в роботі [77]:

$$C = \frac{2S_{WC-WC}}{2S_{WC-WC} + S_{WC-Co}}, \quad (1.2)$$

де S_{WC-WC} - площа міжзеренних поверхонь та S_{WC-Co} - площа міжфазних поверхонь(в одиниці об'єму сплаву);

$$C = \frac{N_{WC} - N_{Co}}{N_{WC}}, \quad (1.3)$$

де N_{WC} - кількість карбідних зерен та N_{Co} - кількість прошарків Co фази;

$$C = 1 - V_{Co}^{0,644} \cdot \exp(0,391V), \quad (1.4)$$

де V - коефіцієнт варіації розподілу карбідних зерен за розмірами, V_{Co} - об'ємний вміст Co, розраховується виходячи з марки сплаву.

Формула (1.4) враховує новий параметр, який дозволяє визначити вплив на суміжність твердих сплавів не тільки вмісту зв'язки, але і ступеня однорідності зерен за розмірами. Проте, ця формула не дозволяє оцінити вплив технологічних факторів (в межах однієї марки сплаву, наприклад, легування або впливу тиску при спіканні) на коефіцієнт суміжності твердих сплавів. З точки зору існування в структурі твердих сплавів границь WC-WC необхідно застосовувати формули по визначенню C , що включають характеристики їх (площу поверхні або кількість).

Багато авторів намагаються пов'язати фізико-механічні характеристики твердих сплавів з коефіцієнтом суміжності [25, 66, 76-80].

З точки зору Дж. Гурланда доля контактної поверхні WC-WC в сплавах ВК безперервно змінюється в залежності від вмісту Co: від суцільного карбідного скелета в спеченому карбіді, що не містить зв'язки, до сильно диспергованої структури в сплавах з високим вмістом Co. В [59] для сплавів

з високим вмістом Со допускається наявність «агрегатів» з частково зв'язаних між собою карбідних зерен, проте ці «агрегати» в об'ємі сплаву відділені один від одного прошарками зв'язки.

Про прямі методи дослідження карбідного скелета інформація відсутня. Раніше стан карбідного скелета намагалися виразити тільки через коефіцієнт суміжності, натеper намагаються більш досконало вивчити границі зерен. Методи, що використовуються для дослідження границь різноманітні [68]. Це ПЕМ, що дозволяє досліджувати границі зерен та їх кристалічні ґратки [40], растрова електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю [81], вимірювання ЕДС [82, 83], Оже-спектроскопія [84, 85] та іонна мікроскопія [41, 42]. Дослідження [40, 81] підтвердили наявність зерен карбіду вольфраму WC вільних від кобальту. В роботах [82, 83] була виявлена сегрегація кобальту на границях зерен WC і в межах одного зерна WC. Точні описи, засновані на теорії співпадаючих вузлів кристалічних ґраток, для гексагональних кристалів можуть бути надані тільки при $(z \text{ с/а} = 1)$. Для WC з $\text{с/а}=0$, 97 точний опис надати поки що не можливо.

В роботах [60, 86, 87] вказується на те, що енергія на границях зерен WC залежить саме від конфігурації границі, тобто від орієнтації зерен одно відносно одного, від типу площин, що дотикаються, утворюючи границю(базисну чи призматичну), та від типу поверхневого шару атомів (вольфраму чи вуглецю). В роботі [87] було показано, що в твердому сплаві є три типи границь: границі WC–WC без Со (низькоенергетичні границі), границі WC–WC з Со (високоенергетичні границі), і границі WC–WC з присутнім Со товщиною 10–20 нм, що робить їх більш стабільними та стійкими до інфільтрації.

В роботі [76] було запропоновано всю множину границь WC–WC в твердих сплавах розділити на 7 типів в залежності від типу контактуючих граней та їх поверхневих енергій :

- ✓ базисна - базисна низькоенергетична,
- ✓ базисна - базисна високоенергетична,
- ✓ призматична - базисна низькоенергетична,
- ✓ призматична-базисна високоенергетична,
- ✓ призматична призматична високоенергетична,
- ✓ призматична-призматична низькоенергетична,
- ✓ контакти з нульовою мезоорієнтацією (тобто $\alpha_{T-T}=0$).

Таким чином, у всіх цих роботах та багатьох інших вказується на наявність в твердих сплавах різних типів границь WC–WC з різними поверхневими енергіями, що в подальшому впливає на властивості твердих сплавів, але кількісно визначається тільки коефіцієнт суміжності C_{WC-WC} і то різними дослідженнями по різному.

1.4. Зв'язок фізико-механічних характеристик твердих сплавів з характеристиками карбідного скелета

Інформації щодо прямих залежностей дуже мало. Першою роботою в напрямку дослідження впливу карбідного скелета на міцність твердих сплавів була робота Давіля [7]. Він пояснював високу міцність сплавів WC–Co наявністю в них суцільного скелета, що складається із зерен карбіду вольфраму, утворюється в процесі спікання та після видалення Co кип'ятінням в соляній кислоті зберігає свою форму та частково міцність. При цьому в зразках зі сплавів, що містили 3 або 6 % за масою зв'язки залишалося 0,04 % Co, а границя міцності під час згинання «скелета» складала 540 та 450 МПа відповідно.

Креймер Г.С. відзначає що границя міцності сплавів WC–Co при розтягу, згинанні та стиску проходить через максимум при деякому, різному для кожного виду навантаження (рис. 1.3 а, б), вмісті кобальту, тоді як

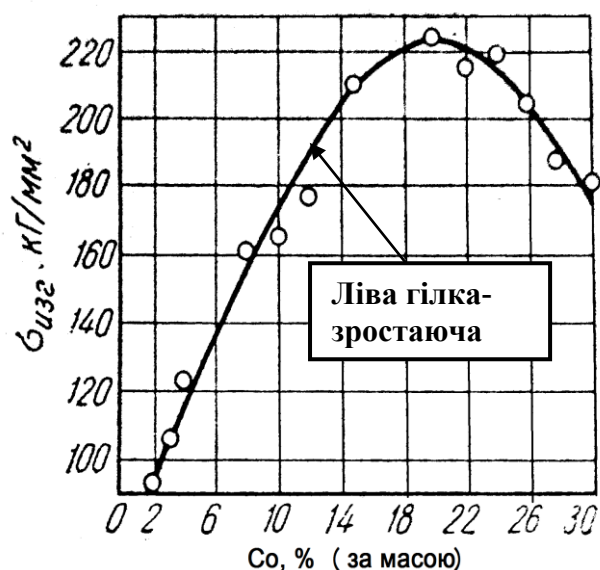
твердість зменшується із збільшенням вмісту кобальту по прямій лінії (рис. 1.3 в), тобто зв'язок фізико-механічних властивостей з вмістом кобальту не є однозначним. В зв'язку з цим дослідники шукали пояснення такому феномену.

У ряді робіт Креймера зі співавторами [37, 56] висловлено припущення, що хід лівих гілок кривих на рис. 1.3 (а, б), при збільшенні вмісту кобальту пов'язаний зі збільшенням локальної пластичної деформації («мікропластичності»).

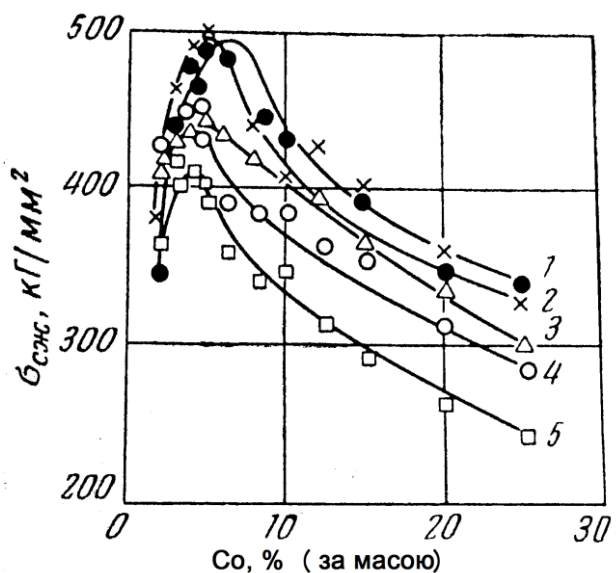
Автори робіт [15, 23, 25, 56] стверджують, що природа міцності твердих сплавів WC-Co визначається в основному зв'язуючою фазою.

Г.С. Креймер при поглибленому вивченні процесів руйнування твердих сплавів та аналізі ходу кривих (лівих та правих гілок на рис. 1.3 а, б) досліджує залежність границі міцності під час згинання від ступеня «роз'єднаності» WC зв'язкою $(1-C)$, тобто долі їх міжфазної поверхні, де C - доля контактної поверхні (рис. 1.4).

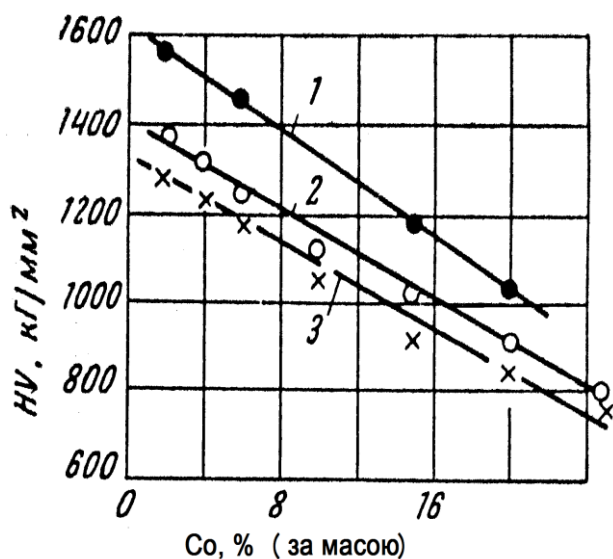
Якщо розглянути рис. 1.4 з точки зору формування карбідного скелета, то при $C=1$ можна вважати що сплав має суцільний скелет. При $C=0$ – сплав має дисперсну структуру, без існування в ньому контактів WC–WC, тобто для твердих сплавів значення C може існувати в межах $0 < C < 1$. Чим вище значення C , тим більше суцільність карбідного скелета.



а



б



в

Рис. 1.3. Залежності границі міцності під час згинання (а), границі міцності під час стиску (б) та твердості (в) сплавів WC-Co від вмісту кобальту [56]. Середні розміри карбідних зерен, мкм: а) - 1,7; б) - 1 - 1,4; 2 - 1,7; 3 - 1,9; 4 - 3,3; 5 - 5,3; в) - 1 - 1,64; 2 - 3,3; 3 - 4,95

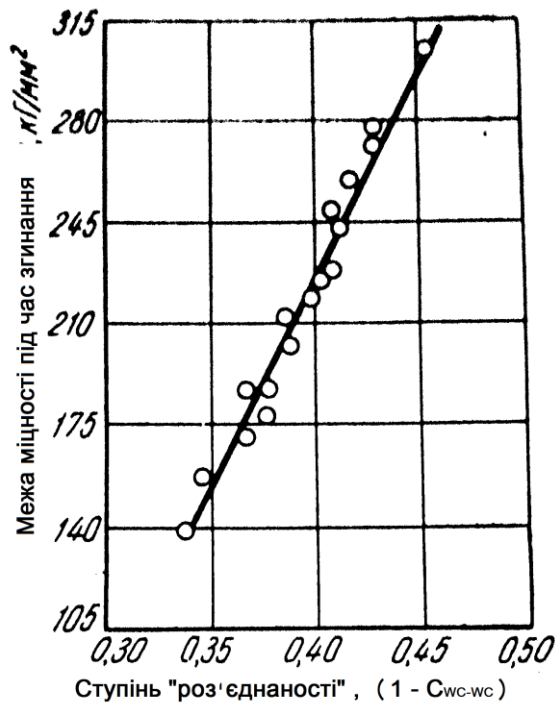


Рис. 1.4. Залежність границі міцності під час згинання сплавів WC–Co, що лежать на лівій зростаючій гілці (рис. 1.3 а) від ступеня «роз'єднаності» карбідних зерен для сплавів з різним вмістом Co (10, 19, 25 та 31 % по об'єму) та різним розміром карбідних зерен (1,4–5,1 мкм) [56]

На рис. 1.4 зображено залежність границі міцності під час згинання від каркасності карбідного скелета твердих сплавів, що характеризуються ступенем роз'єднаності від 0,34 до 0,46. З рис. 1.4 можна зробити висновок, що зі збільшенням роз'єднаності карбідного скелета границя міцності під час згинання підвищується для сплавів з вмістом зв'язки до 20 % за масою.

Автор роботи [56] спробував пояснити розповсюдження тріщини через карбідні зерна, застосувавши рівняння Гріфітса, при цьому допустив, що кобальтова фаза уповільнює розповсюдження тріщини. Рівняння Гріфітса зв'язує критичні навантаження та розміри дефекту:

$$\sigma_1 = (2E \gamma / \pi l)^{1/2}, \quad (1.5)$$

де σ_1 – реальна міцність твердого пружно-крихкого тіла (зв'язуючої фази); E – модуль Юнга, МПа; l – довжина тріщини, м; γ – поверхнева енергія або поверхневий натяг, Дж/м². Автор визнає, що кількісної залежності між структурними параметрами та міцнісними характеристиками рівняння 1.5 йому отримати не вдалося. Тому ступінь впливу карбідного скелета на границю міцності під час згинання кількісно не встановлено й повністю не доведено.

Вплив зв'язуючої фази на формування міцностних характеристик твердих сплавів глибоко вивчалися також в роботі Лошака М.Г. [25] Автор вперше вивчав механізм деформації та руйнування твердих сплавів з точки зору впливу ступеня контакту WC–WC на формування скелетної структури твердих сплавів. До цього міцностні характеристики пов'язували з об'ємним вмістом фаз та середнім розміром зерен WC. Він вважав, що контакт карбідних зерен характеризується 2-ма величинами: 1) зв'язністю, що виражається середнім числом контактів WC–WC, що приходяться на одне зерно WC; 2) суміжністю (відносна доля контактної поверхні), що визначається як відношення питомої поверхні WC–WC до загальної кількості питомих поверхонь WC. При вивченні процесів деформування автор [25] виходив з того, що зерна зв'язуючої фази утворюють свій скелет, тим самим в структурі твердих сплавів утворюються два взаємо проникаючі скелети: карбідний та кобальтовий.

З нових робіт по впливу структурних характеристик скелета(суміжності) на формування фізико-механічних характеристик твердих сплавів можна виділити роботу Ч.С. Кіма [66], в якій проводиться моделювання впливу параметрів структури на зміну міцності твердих сплавів. Основним досягненням роботи є створення такої схеми як на рис. 1.5.

З наведеної схеми можна зробити висновок, що при прогнозуванні властивостей твердих сплавів в залежності від структурних параметрів, встановлено, що найбільший вплив на міцність під час згинання твердих сплавів чинять середній розмір зерна WC і вміст карбідної фази. Наступною з головних характеристик структури, що визначає міцність під час згинання твердих сплавів, автор вважає – суміжність карбідної фази (чим вища суміжність, тим нижче значення границі міцності під час згинання). Автор роботи [56] також експериментальним шляхом визначив такий взаємозв'язок структури та властивостей, проте такі дані були отримані для сплавів з

вмістом зв'язки до 20 % (за масою), для сплавів з більшим вмістом зв'язки таких даних не наведено.

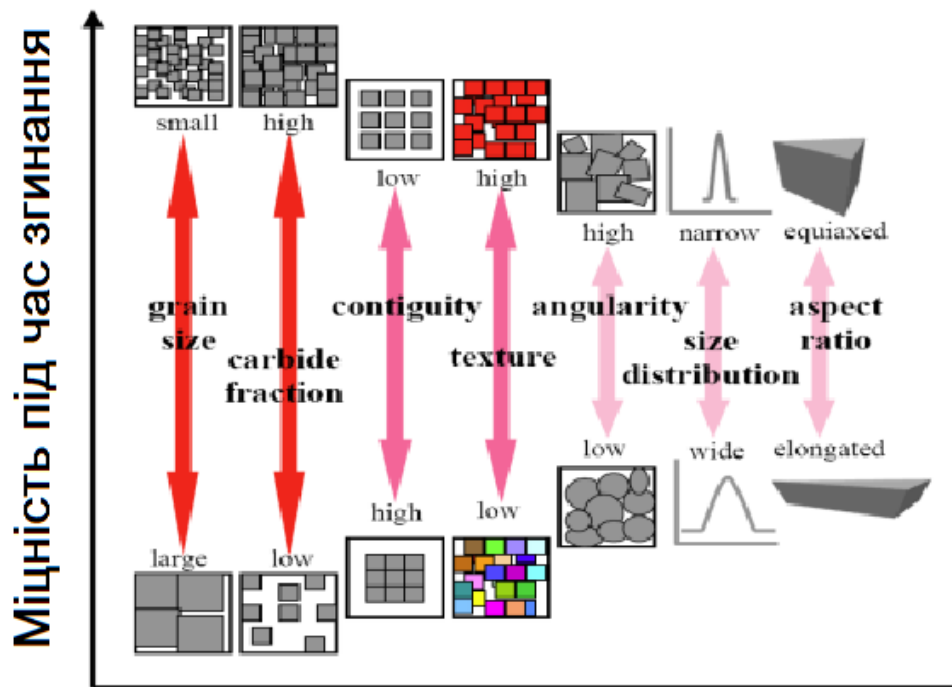


Рис. 1.5. Схематичне зображення впливу структурних характеристик твердих сплавів на міцність під час згинання. При моделюванні поведінки сплавів форма зерен сильно спрощена [66].

В роботах [79, 80] автори при дослідженні впливу напруженого стану на міцність твердих сплавів спираються на моделі структури з урахуванням існування контактів WC–WC і без них, тобто в умовах повного змочування. Автор робить висновок про те, що для отримання оптимального показника міцності необхідно створювати умови для повного змочування зерен WC зв'язкою [79]. Дослідження методом кінцевих елементів напруженого стану мікроструктур твердого сплаву BK8 з карбідним «скелетом» і без нього показало, що місця зрощення зерен WC є концентраторами напружень. Під впливом термічних напруг і навантаження в них виникають напруження, інтенсивність яких у кілька разів перевищує інтенсивність доданої напруги. При навантаженні 2 ГПа інтенсивність напружень досягає 10,5 ГПа. Напруги такої інтенсивності можуть викликати появу зсувів і утворення мікротріщин. Згідно з розрахунками така висока інтенсивність напружень в повністю

розділених зернах карбїду вольфраму досягається тільки при навантаженні 4,4 ГПа , що і пояснює високу міцність таких сплавів [79].

В свою чергу в роботі [76] вказується, що на тріщиностійкість твердих сплавів впливає ступінь рівноважності форми кристалів WC, бо при зміні рівноважності форми зерен змінюється імовірність контактів базисних з базисними та призматичних з призматичними гранями кристалів WC та змінюється відносна загальна частка призматичних граней у загальній площині поверхні кристалів WC. Показано, що суміжність та ступінь рівноважності форми кристалів WC не чинять прямого впливу на тріщиностійкість твердих сплавів WC–Ni. Вона визначається, головним чином, середньою довжиною пробігу тріщини у зв'язуючій фазі. В роботі [76] знайдено, що при зниженні ступеня рівноважності форми кристалів WC відбувається змінення шляху розповсюдження тріщини при руйнуванні твердих сплавів WC–Ni, що проявляється у збільшенні частки транскристалітного руйнування кристалів WC та зниженні частки руйнування по межкарбідним межах. Також показано, що при зниженні ступеня рівноважності форми кристалів WC відбувається підвищення міцності під час згинання твердих сплавів, яке обумовлено зниженням суміжності кристалів WC, що призводить до зменшення розміру критичного дефекта.

1.5. Способи впливу на стан карбідного скелета

Дослідники [88] для одержання різних значень суміжності карбідного скелета в твердому сплаві WC–16 % (за масою) Co застосували кілька технологій – вільне спікання, вільне спікання з наступним відпалом при температурі рідкофазного спікання, гаряче пресування, а також гаряче пресування та відпал. При цьому встановили, що відпал при температурі 1590 К протягом 60 хв. несуттєво впливає на значення суміжності .

В роботі [55] проаналізовано, що обробка твердосплавних зразків у період рідкофазного спікання в середовищі аргону тиском 5 МПа дозволила збільшити границю міцності під час згинання дрібнозернистих твердих сплавів в 1,6 рази та середньозернистих в 1,4 рази. Автори стверджують, що цей результат досягнуто внаслідок зміцнення міжзеренних границь WC–WC, але прямих доказів цього не приводять.

Якщо спечений твердосплавний виріб нагріти вище температури плавлення зв'язуючої фази та потім помістити його в рівноважний по складу розплав металу, то виріб поглинає розплав металу, при цьому вміст рідкої фази в ньому може збільшитися в 4 рази. В зв'язку з тим, що спечений виріб є безпористим, його об'єм збільшується в 1,8 рази [89]. Поглинання металевих розплавів безпористими композиційними виробами одержало назву явища ПМР. На думку автора робіт [89,90] основними факторами, під дією яких в спечених твердих сплавах виникає явище ПМР є стан тугоплавкого скелета в композиції, утворення рівноважної форми кристалів, співвідношення поверхневих енергій на границі фаз. Явище ПМР має місце також в композиційних матеріалах, в яких тугоплавкі частинки утворюють нерівноважні двогранні кути [49]. До таких композицій належать спечені тверді сплави. При взаємодії спеченого твердосплавного виробу з розплавом металу останній проникає по міжзеренних границях, в результаті чого відбувається заміна однієї міжзеренної поверхні «тверде-тверде» на дві міжфазні поверхні «тверде тіло - рідина». Цей процес супроводжується перебудовою тугоплавкого скелета [91]. Явище ПМР використовується для створення градієнтних структур у спечених твердих сплавах [92]. Стереологічні дослідження показали, що зразки, отримані шляхом обробки металевими розплавами, мають менші значення суміжності в порівнянні зі зразками, отриманими за традиційною технологією порошкової металургії, і мають більш високі фізико-механічні властивості [93]. В табл. 1.2 наведено дані за структурою та фізико-механічними властивостями зразків 1–4 сплаву WC–10 % (за масою) Co, які були отримані за традиційною технологією

порошкової металургії та з використанням явища ПМР, шляхом обробки розплавом кобальту зразків WC–6 % (за масою) Co. Після поглинання розплаву кобальту всі зразки 2–4 мали 9,5 % за масою Co-фази. Такий же вміст Co-фази був в зразку 1.

В табл. 1.1 наведено наступні позначення: $S_V^{WC/Co}$ – питома площа міжфазної поверхні WC–Co, C_{WC} – коефіцієнт суміжності, $\bar{d}_{WC}$ – усереднений діаметр частинок WC, R_{bm} – границя міцності під час згинання, R_{cm} – границя міцності під час стиску, $\varepsilon_{заг.}$ – загальна деформація, $\varepsilon_{пл.}$ – її пластична складова, k_{th} і k_{fc} – відповідно граничний і критичний коефіцієнти інтенсивності напружень.

Таблиця 1. 1

**Структура і властивості сплаву WC-10 % (за масою) Co [93],
отриманого різними методами**

№ зразка	Позначення зразка	Структура зразків			Властивості зразків					
		$S_V^{WC/Co}$ мм ² /мм ³	C_{WC}	$\bar{d}_{WC}$, мкм	R_{bm} , МПа	R_{cm} , МПа	$\varepsilon_{заг.}$, %	$\varepsilon_{пл.}$, %	k_{th} , МПа·м ^{0,5}	k_{fc} , МПа·м ^{0,5}
1	WC-10Co	805	0,623	3,63	2310	4550	1,4	0,8	7,4	11,0
2	WC-10Co*	910	0,570	3,64	2530	4460	1,8	1,1	8,0	11,7
3	WC-10Co, Si*	950	0,556	3,63	2620	4470	2,2	1,5	8,7	12,6
4	WC-10Co, Si, Ni*	950	0,556	3,63	2680	4370	2,6	1,8	10,2	13,8

* Зразки 2-4 отримані шляхом обробки зразків WC–6Co розплавами кобальту

Дані, представлені в табл. 1.1, дозволяють простежити вплив деяких параметрів тугоплавкого скелета, зокрема суміжності, на фізико-механічні властивості твердих сплавів WC–Co. З табл. 1.1 випливає, що зразки 1, отримані за традиційною технологією порошкової металургії, і зразки 2-4, отримані шляхом обробки сплаву WC – 6 % (за масою) Co розплавом

кобальту, мають однаковий розмір частинок WC, вміст фаз і відрізняються значеннями міжфазної поверхні WC–Co і суміжністю зерен WC. Зразки 2–4 мають менше значення суміжності та більш розвинену міжфазну поверхню WC–Co. Ці відмінності вплинули на фізико-механічні властивості твердих сплавів WC–Co. Після обробки розплавом кобальту збільшилася границя міцності при згині (R_{bm}), загальна деформація ($\epsilon_{\text{заг.}}$), її пластична складова ($\epsilon_{\text{пл.}}$), а також тріщиностійкість при утомі.

Явище ПМР може бути використане для легування спечених твердих сплавів і таким шляхом також впливати на формування тугоплавкого скелета. Кремній є поверхнево-активним елементом для сплавів WC–Co [94]. Крім того, кремній утворює досить міцні зв'язки із W і C. Це означає, що, адсорбуючись на WC–WC і WC–Co границях, кремній зміцнює їх, що сприяє підвищенню фізико-механічних властивостей зразків WC–10 % (за масою) Co, Si. З іншої сторони кремній стабілізує гексагональну модифікацію Co-фази. Це веде до погіршення властивостей твердих сплавів WC–Co [95]. Нікель стабілізує кубічну модифікацію Co-фази. Спільне легування кремнієм і нікелем (зразок 4) дозволило одержати найкращі властивості зразків WC–10 % (за масою) Co. Цей приклад показовий тим, що найбільш ефективно поліпшення властивостей твердих сплавів WC–Co досягається шляхом комплексного впливу, як на формування тугоплавкого скелета, так і на склад та структуру фаз.

Для прискорення процесу міграції рідкої фази в спечений твердий сплав до розплаву металу додають поверхнево активні елементи. Глибина проникнення розплаву кобальту в зразки, виготовлені з твердого сплаву (Ti,W)C–WC–Co, склала 4 мм при витримці 20 хв. при температурі 1610 К. Після введення в розплав кобальту хрому та кремнію глибина проникнення розплаву кобальту в цих же умовах склала 20 і 36 мм відповідно [96]. Таким чином, введення поверхнево активних елементів хрому та кремнію

інтенсифікувало процес перебудови тугоплавкого скелета, що привело до збільшення швидкості плину рідини в п'ять і дев'ять разів відповідно.

На думку автора [71] на формування тугоплавкого скелета в спечених твердих сплавах впливають наступні технологічні параметри: тривалість розмелу суміші, форма частинок WC, режими спікання, термоциклювання в області рідкофазного спікання, швидкість охолодження, зовнішні впливи на виріб в період спікання, але конкретні дані не наведені.

1.6. Аналіз літературного огляду і обґрунтування задач дослідження карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів

Незважаючи на те, що процеси формування карбідного скелета в твердих сплавах вивчаються давно і по цьому питанню існує багато (понад 90) публікацій, повні уявлення про них і про стан карбідного скелета в твердих сплавах далекі від завершеності. Як вказувалося вище, на сьогодні основна увага приділяється стану окремих міжкарбідних границь, особливо наявності чи відсутності на них атомів зв'язки. В деяких роботах враховується лише один зі станів тугоплавких границь (міцний зв'язок між зернами WC або повністю розділені зв'язкою частинки WC). На наш погляд, стан границь між тугоплавкими частинками значно складніший. Тому для оцінки стану тугоплавкого скелета необхідно виконати значний обсяг досліджень як відносно стану окремих границь між частинками, так і стану скелета в цілому, починаючи з уточнення поняття тугоплавкого скелета в композитах.

Особливу увагу слід приділити розподілу різних станів границь по об'єму скелета. Для цього необхідно уточнити ряд положень про процеси, що відбуваються при рідкофазному спіканні.

На наш погляд, при рідкофазному спіканні композитів з малим вмістом рідкої фази стадія перегрупування частинок розпочинається з втрати частинками рівноваги і пристосування їх одна до одної з утворенням більш

рівноважного стану, який може стати метастабільним в тому розумінні, що він буде зберігатися до тих пір, поки виникне можливість перегрупування частинок до ще більш рівноважного стану, аж до зникнення пор і переходу у стадію спікання твердофазного каркасу з порами, заповненими рідиною. Тому стадію перегрупування частинок необхідно уявити в такій послідовності:

- зміна рівноваги між двома сусідніми частинками з утворенням метастабільних бічастинкових агрегатів;
- пристосування бічастинкових агрегатів один до одного з утворенням полічастинкових агрегатів;
- пристосування полічастинкових агрегатів один до одного з утворенням ланцюжків і місточків;
- пристосування ланцюжків один до одного з утворенням двомірних утворень типу арок, що обмежують міжчастинкові пори, заповнені рідкою фазою;
- деформування арок під дією сил гравітації з утворенням прогинів аж до виникнення додаткових місточків чи точок дотику поверхонь арок і утворення ізолюваних, стабільних при умовах вільного спікання, пор простої форми.

Після цього буде відбуватися процес твердофазного зарощування ізолюваних пор в присутності в них рідкої фази.

Всі названі вище процеси будуть відбуватися з досить великою швидкістю, а зарощування ізолюваних «стабільних» пор буде обумовлене менш швидкими процесами: перекристалізацією через рідку фазу, дифузією атомів у об'ємі і по поверхні твердої фази, рухом дислокацій в твердій фазі, трансформацією розмірів і форми окремих частинок і каркасу в цілому.

При витримці на рідкофазній стадії спікання відбувається зміна форми частинок по механізму Кінжері, а при охолодженні сплаву – по механізму

Бальшина, бо знижується концентрація розчинених атомів твердої фази у рідкій і на цей процес вже не діє тиск на границях «тверде-тверде». Вплив переносу твердої речовини з місця контакту на вільні поверхні частинок при охолодженні зменшується, бо сповільнюються дифузійні процеси в твердій фазі і на границі «тверде-рідке» біля контакту частинок. В результаті в цьому місці пересичення зменшується і зміна форми за рахунок цього процесу сповільнюється, тоді як за рахунок зменшення розчинності в рідкій фазі пересичення буде зростати і виділення WC повинно в більшій мірі відбуватися у ввігнутому місці біля контакту двох частинок, ніж на випуклих поверхнях.

В зв'язку з тим, що пристосування частинок і їх спільних утворень одне до одного залежить від форми контакту, а вона залежить від форми і розміру частинок, то набір вищевказаних явищ може змінюватися в залежності від форми і розміру частинок.

Оскільки в досліджуваних нами твердих сплавах частинки мають розміри менше 500 мкм, а їх матеріал (карбід WC) має високі значення модуля пружності E і енергії активації руху дислокацій, то дію на частинку можемо не враховувати.

Крім того, в залежності від форми і розміру частинок, а також типу кристалічної ґратки будуть виникати і формуватися різні типи контактів, у яких значення α_{T-T} може змінюватися в широкому інтервалі. Визначення співвідношення різних типів контактів у сплавах з різними вмістом і складом зв'язки, а також розміром частинок тугоплавкої фази є одним з найважливіших завдань дослідження процесів формування карбідного скелета в цілому. При цьому доцільно спочатку визначитися з формуванням міжчастинкових контактів у пресовці з WC, тобто яка є однофазною. Потім визначитися із впливом на процес формування міжчастинкових контактів рідкої фази на основі Co, Ni та їх легованих сплавів. Після цього визначитися із впливом гравітації та інших зовнішніх сил (розтягання, стиск твердим тілом чи пуансоном і газовим середовищем).

Для виконання таких досліджень необхідно відпрацювати нові методики, які б дозволяли визначати типи контактів у скелеті сплаву та інші стереометричні характеристики сплаву з урахуванням різних типів контактів.

Дослідити всі вказані в даному розділі процеси і явища в одній темі неможливо. Тому спочатку буде виконано феноменологічний аналіз процесу формування тугоплавкого скелета в композитах, на основі якого будуть виявлені найбільш актуальні дослідження в плані перспектив управління ним, а потім проведені конкретні дослідження окремих явищ і процесів, що вкажуть на ефективність впливу на стан тугоплавкого скелета в композитах.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕНЬ

В роботі використано комплекс сучасних стандартних методик дослідження структури твердих сплавів, а саме: методики оцінювання вмісту пор, вільного вуглецю і η_1 -фази, розмірів зерен WC і скупчень зерен WC, ширини прошарків зв'язуючої фази та їх розподілу за розмірами. Оцінювання проводили, використовуючи оптичну та растрову електронну мікроскопію при збільшеннях 100, 200, 500, 1000, 1350, 5000 та 10000 крат. Густина оцінювали методом гідростатичного зважування. Твердість визначали на приладі ТК-2 по шкалі «А», використовуючи алмазний індентор, механічні випробування сплавів проводили при розтягу і стиску.

Нижче наведено більш докладне викладення методик, які використовували в роботі.

2.1. Вихідні матеріали для досліджень

В якості вихідних були використані порошкові суміші твердих сплавів групи ВК і ВН: ВК6, ВК8, ВК10КС, ВК15, ВК20, ВН25 – серійного виробництва (СТП 00196144-0727-2004). Виробник ВАТ «Кіровоградський завод твердих сплавів» та ДНВП «Алкон-твердосплав» концерну «АЛКОН» НАН України. Кожна із сумішей пройшла вхідний контроль ситовим методом на наявність сторонніх домішок і хімічним методом на вміст загального вуглецю. В роботі використовували суміші в основному середньозернистих ($d_{WC} = 2,0 \pm 0,2$ мкм) сплавів з метою їх подальшого вивчення на оптичному мікроскопі з роздільною здатністю 0,21 мкм. Крупнозернисту суміш ВК10КС використовували для отримання сплаву з середнім розміром зерен WC $4,5 \pm 0,5$ мкм, що дозволило більш повно виявити особливості карбідного скелета. Надкрупнозернисту суміш ВК28 використовували для отримання сплаву з середнім розміром зерен 25 ± 5 мкм, що дозволило визначити вплив розорієнтації зерен на ступінь їх травлення реактивом Мураками. В якості ви-

хідних матеріалів при виготовленні довгомірних заготовок зі сплаву ВН25 використовувались порошки карбонільного Ні та карбіду вольфраму WC з середнім розміром частинок 3–4 мкм.

Перед замішуванням сумішей на пластифікаторі суміші додатково просіяли через сито з розміром отвору 0,1 мм. Відходи, що залишилися на ситі, в роботі не використовувались. Крім того, для дослідження процесів формування карбідного скелета в багатокобальтових сплавах була приготована спеціальна суміш ВК32.

2.2. Приготування зразків із сумішей сплавів типу ВК та ВН

2.2.1. Пресування та спікання дослідних зразків із сумішей сплавів типу ВК

Просіяні суміші замішували на 5 % розчині синтетичного каучуку (каучук синтетичний натрійбутадієновий СКБ–60р ГОСТ 38003.79–74 [97]) у бензині Б–70, ДЕРЖСТАНДАРТ 1012–72 [98] з розрахунку 150 см³ розчину на 1 кг суміші. Розчин каучуку приготувляли по технологічній інструкції 25000.20063 ІНМ [99]. Замішані суміші для забезпечення рівномірного розподілу каучуку в них обробляли на вібротолі в бачку з порцеляновими кулями діаметром $\approx$ 15 мм протягом 2 годин і просівали через сито з розміром отвору 0,4 мм відповідно до технологічної інструкції 25000. 20072 ІНМ [100].

Зразки відповідно для кожного способу дослідження у вигляді штапиків розмірами 7,5x7,5x37,5 мм і циліндрів Ø 10 мм і висотою 10 мм пресували в сталій прес-формі при тисках 130 – 140 МПа. Мінімальний тиск пресування визначався міцністю зразків достатньою для їх транспортування без пошкодження. Максимальний тиск визначався міцністю прес-форми та здатністю пресовок не розшаровуватися. Спресовані зразки сушили в електричній шафі при температурах 100–120 °С протягом 24 годин.

Спресовані зразки перед остаточним спіканням піддавалися попередньому спіканню (нормалізації) при температурі 1060 °С в графітовій

крупці в водневому середовищі. Кінцеве спікання зразків проводили в середовищі водню або в вакуумі.

Температури кінцевого спікання сплавів були відпрацьовані для кожної марки сплаву, щоб забезпечити структуру і властивості відповідно вимогам Державних стандартів [101] (табл. 2.1). Витримка при температурі спікання становила 120 хв.

Таблиця 2.1

Температура кінцевого спікання зразків з твердих сплавів в середовищі водню

Марка сплаву	Температура, ° С
ВК6	1470
ВК8	1440
ВК10 КС	1420
ВК15	1400
ВК20	1350
ВК28	1370
ВК32	1350

На спечених зразках визначали структурні та фізико-механічні характеристики.

2.2.2. Пресування та спікання досліджуваних зразків з легованих твєрдосплавних сумішей сплаву ВК8

При дослідженні впливу легування на формування карбідного скелета твердих сплавів для забезпечення технологічного процесу виготовлення дослідно-промислових партій деталей із сплавів ВК8, легованих карбідами перехідних металів (VC , TaC , Cr_3C_2), введення легуючих добавок здійснювали на обладнанні ДНВП „Алкон–твєрдосплав” по методиці, розробленій к.т.н. Ботвинко В.П.

Легуючі добавки вводили в твердосплавну суміш при завантаженні її в розмельний барабан для подрібнення. Для досягнення ефективних розмелу та перемішування твердосплавної суміші з добавками, останні вводили в млин у дисперсному вигляді після просіювання їх через сито 100 мкм.

Мокрий розмел твердосплавних сумішей з легуючими добавками проводили у барабані об'ємом 1 л, футерованому твердосплавними пластинами, в спирті з розмельними твердосплавними кулями розміром 6–10 мм. Співвідношення маси шарів до маси суміші складало 3:1, кількість спирту – 300 мл. на 1 кг суміші. В процесі розмелу відбувається одночасно диспергування твердосплавної суміші та перемішування компонентів. З урахуванням накопиченого раніше досвіду отримання однорідної суміші з рівномірним розподілом в ній легуючих мікродобавок тривалість розмелу складала 36 годин.

Після розмелу вміст барабану виливали на сито, відокремлювали кулі від пульпи і пульпу подавали в сушильну шафу, де при температурі 100 °С відбувалися випаровування спирту і сушка суміші тривалістю не менше 8–10 годин. Із отриманої суміші пресували штапики розміром 7,5×7,5×37,5 мм по методиці, викладеній в розділі 2.2.1.

2.2.3. Пресування та спікання довгомірних заготовок з суміші ВН25

Дозування порошків WC і Ni проводилось на лабораторних терезах, змішування 10-кратним протиранням через лабораторні сита. Розрахунок кількості порошку, необхідної для пресування однієї заготовки, проводили по формулі:

$$G=V \cdot \rho_k(1-P) \cdot K, \quad (2.1)$$

де G - маса порошку (г); V – об'єм пресовки (см³); ρ_k – густина компактного матеріалу по стандартам ІНМ НАНУ (г/см³); P – відносна пористість пресовки, яка становить 0,5; K – коефіцієнт втрат ($K=1.01$).

Об'єм пресовки визначали по формулі:

$$V = \pi d^2 h / 4, \quad (2.2)$$

де d - діаметр пресовки (см); h - довжина пресовки (см). Результати розрахунків приведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Розрахунок наважки суміші ВН25 на одну заготовку

Суміш	Вага заготовки, г	Вага WC, г	Вага Ni, г
ВН25	673	504,7	168,3

Пресування заготовок довжиною 256,0 мм и діаметром 22,0 мм здійснювали до упору на гідравлічному пресі в розбірній прес-формі перпендикулярно до великої осі заготовки. Суміш ВН25 виготовляли змішуванням порошків карбіду вольфраму WC та карбонільного нікелю ПНК-1.

Після пресування заготовки маломіцні і тому потребують обережного поводження з ними. Їх обережно розміщували на графітових пластинах, які клали на металеві пластини товщиною 3–4 мм і завантажували в електричну шафу на сушку.

Спикання довгомірних заготовок здійснювали у вертикальному положенні в печі ВП300 (рис. 2.1). Робоча зона становить: діаметр зони- 800 мм, висота зони – 600 мм.



Рис. 2.1. Вертикальна піч ВП300

З метою усунення надмірного науглецювання зразків у процесі спікання при контакті їх з графітовими тиглями, у яких спікалися зразки, на дні тигля був насипаний шар чистого оксиду алюмінію (Al_2O_3) товщиною 15 мм. На цей шар поставили зразки, які потім з усіх сторін засипали оксидом алюмінію.

Спікання заготовок є складний процес, який для сплавів типу ВН здійснюється при температурах 1350 – 1450°C в захисному середовищі, щоб уникнути окислення заготовок. В ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ в якості захисного середовища використовували водень з точкою роси від (-60) до (-20)°C, який надходив з водневої станції. Перед спіканням піч продували воднем, щоб не утворилася вибухова суміш. Після завершення продувки, що визначається відсутністю різкого хлопка водню, набраного в пробірку, включали нагрів. При температурі $\approx 300^\circ\text{C}$ починав вигорати каучук. Щоб цей процес не проходив занадто активно, температуру від 300 до 600°C підвищували повільно (зі швидкістю 0,5 град./хв.). Після завершення процесу вигорання каучуку ($t \approx 600^\circ\text{C}$) піч нагрівали до температури спікання і витримували при заданій температурі 1,5–2,0 години, щоб відбулося формування структури сплаву. В нашому випадку температури спікання складали 1350 і 1450°C, а витримка – 1,5 години.

Усадку зразків визначали шляхом вимірювання лінійних розмірів по довжині й діаметру зразків до і після спікання. Результати обмірювань приведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Результати вимірювань лінійних розмірів зразків зі сплаву ВН25

Температура спікання, °C	Діаметр пресовки, мм	Діаметр заготовки після спікання, мм			Довжина виробу, мм		Коефіцієнт усадки по висоті
		верх	середина	низ	початкова, мм	після спікання, мм	
1350	22,2	17,6	17,9	18,5	256	196,5	256/196,5=1,3
1450	22,2	18	19,3	22,7	256	168	256/168=1,5

Зразок, спечений при температурі 1350 °С, мав коефіцієнт усадки по висоті 1,3, а спечений при температурі 1450 °С – 1,5. Це дещо більше розрахункового, тобто під дією гравітації заготовки усаджувались не рівномірно, що могло призвести до зміни карбідного скелета. Тому на спечених таким чином зразках досліджували стан карбідного скелета по висоті зразка.

2.3. Методика виготовлення шліфів для визначення структурних характеристик вольфрамових твердих сплавів

Процес виготовлення шліфів складався з основних операцій: підготовки зразків, шліфування і полірування.

Підготовка шліфів. Від кожної партії спечених виробів для металографічного дослідження структури сплаву по ГОСТ 9391—67 відбирали половинки зразків з максимальним і мінімальним значенням коерцитивної сили після випробування штапиків на згин.

Вирівнювання поверхні зламу проводили за допомогою шліфувальних алмазних кругів зернистістю 125/100 мкм на плоскошліфувальному верстаті з охолодженням. Зразок затискали в струбчині верстата і підводили подачею вручну до круга, що обертається. Вирівнювання проводили до отримання рівної поверхні без викришування.

Після вирівнювання зламу отриману поверхню шліфували на спеціальному верстаті торцем алмазного круга зернистістю 80/40 мкм до отримання рівної гладкої поверхні.

Полірування шліфів. - Операцію полірування по ГОСТ 9391—67 виконували послідовно алмазними пастами на колі, обтягнутому фетром. Операція полірування повинна виконуватись так, щоб шліфи не нагрівались вище 50°С.

Якість виготовленого шліфа перевіряли під мікроскопом при збільшенні 100—200 разів. Поверхня зразка не повинна мати рисок і подряпин, а також слідів вимивання або викришування структурних складових.

2.4. Металографічний аналіз шліфів

Визначення пористості. Міру пористості визначали при дослідженні нетравленого шліфа при збільшенні 200 крат. Це дає можливість судити про розташування крупних пор та інших дефектів структури.

По методиці ГОСТ 9391–67 вибирали поле шліфа з максимальною пористістю і порівнювали його з мікрофотографіями шкали пористості 1. Шкала 1 складається з 4 малюнків, кожен з яких включає дві мікрофотографії – одну з дрібними порами до 20 мкм, другу з порами до 50 мкм.

Пори розміром більше 50 мкм визначали, переглядаючи всю поверхню шліфа поле за полем, вимірювали величину (зазвичай найбільшого діаметру) пори за допомогою лінійного або сітчастого окуляра і підраховували кількість пор в площині шліфа на 1 см². Вміст пор розміром до 50 мкм не повинен перевищувати 0,04–0,06 % для всіх сплавів. Виключення становить модельний сплав ВК28, виготовлений з надкрупнозернистого порошку карбіду WC, оскільки технологія його отримання не відпрацьована і його максимальна пористість становила 10 %.

Визначення вільного графіту. Вміст вільного графіту визначали також по ГОСТу 9391–67 при збільшенні 100. Порівнювали ділянку шліфа з максимальною кількістю графіту з мікрофотографіями шкали графітових включень – шкала II. Вміст вільного вуглецю не повинен перевищувати: для сплавів ВК6-ВК10 – 0,2%; для сплавів ВК15-ВК25 – 0,3%.

Виявлення фази η_1 . При значному дефіциті вуглецю в сплавах WC–Co з'являється фаза η_1 , яка під час травлення забарвлюється в червоно-помаранчевий колір. Для цього використовували короткочасне (протягом 3–5 с) травлення шліфа в свіжоприготованій суміші рівних об'ємів 20% водних розчинів червоної кров'яної солі і їдкого калія або натрія.

Після травлення шліф промивали у воді і висушували на фільтрувальному папері. При візуальному огляді поверхні шліфа ділянки його з фазою η_1 стають матовими.

Дослідження протравленого шліфа проводили при збільшенні $\times 200$, а потім при збільшенні $\times 1350$, тому що дрібні включення фази η_1 або шари фази η_1 , розташовані по границях зерен карбідної фази WC, невидимі при невеликих збільшеннях. Вміст η_1 – фази в якісних твердих сплавах навіть на границях не допускається.

Виявлення зв'язуючої фази. При нормальному технологічному режимі отримання сплавів кобальтова фаза розподіляється тонкими прошарками між частинками карбідної фази.

Зв'язуюча фаза добре виявляється на нетравленому шліфі внаслідок різної відбивної здатності карбіду вольфраму і зв'язки (кобальту, нікелю).

Величина зерна карбідної фази є одна з найбільш важливих контрольних характеристик структури твердих сплавів. Границі зерен карбіду вольфраму добре виявляються при травленні шліфа. Для середньозернистих твердих сплавів середнє значення розміру карбідного зерна (зернистість сплаву) складає $2,0 \pm 0,2$ мкм. У всіх досліджуваних зразках, окрім BK32 та BK10KC, зернистість відповідала середньозернистим сплавам. Сплав BK32 мав неоднорідну зернистість. Середній розмір зерна сплаву складав $8 \pm 1,5$ мкм. У сплаву BK10KC, виготовленого з високотемпературного крупного карбіду, середній розмір зерна WC складав $4,5 \pm 0,5$ мкм.

Склади реактивів, що застосовували для виявлення структурних особливостей зразків, зведено до таблиці 2.4

Таблиця 2.4

Склад реактивів, що застосовували при травленні

Назва реактиву	Формула	Склад
Реактив Муракамі [102]	$K_3[Fe(CN)_6]$ KOH (NaOH) H_2O	Червона кров'яна сіль, 20 г Їдкий калій (чи натрій), 20 г Вода, 100 мл
Хлорне залізо [5]	$FeCl_3$	Насичений розчин хлорного заліза в соляній кислоті

Реактив Муракамі створений таким чином, що в процесі поєднання компонентів (червоної кров'яної солі та лугу) відбувається реакція окислення з виділенням

активного кисню, який окислює тільки границі зерен WC, при цьому не взаємодіє з металевою зв'язкою. Реактив Муракамі вважається лужним окисником.

Хлорне залізо FeCl_3 для підвищення його окислювальної здатності насичують соляною кислотою. Хлорне залізо активно вступає в реакцію з металевою зв'язкою, при цьому не діє на карбід вольфраму. Насичений розчин FeCl_3 в соляній кислоті вважається кислотним окисником.

2.5. Методи дослідження фізико-механічних характеристик одержаних сплавів

Вимірювання коерцитивної сили. Значення коерцитивної сили $H_{\text{см}}$ (кА/м) визначали шляхом її вимірювання на приладі "Кобальт-1" відповідно до ГОСТ 24916–81 [103].

Вимірювання густини. Густина спечених зразків ρ (г/см³) визначали методом гідростатичного зважування на лабораторних вагах ВЛР–200м за ГОСТ 20018–74 [104].

Вимірювання твердості. Значення твердості на зразках вимірювали по Роквеллу (шкала А) (HRA) шляхом вдавлення алмазного конуса з внутрішнім кутом $120^\circ \pm 0,5^\circ$ під попереднім навантаженням 98,07 Н і загальним навантаженням 558,4 Н за ГОСТ 20017–74 [105] на твердомірі мод. ТК–2.

Вимірювання міцності під час згинання. Визначення границі міцності під час згинання сплавів R_{bm} (МПа) проводили за методикою випробувань твердих сплавів ГОСТ 20019–74 [106]. При цьому використовували зразки розмірами 5×5×35 мм, попередньо шліфовані до заданої ГОСТ 2789–73 [107] шорсткості поверхні. Випробовували по п'ятнадцять зразків для одержання достовірних значень в одній точці. Випробування проводили на універсальній випробувальній машині FP–10 (максимальне навантаження становило 9,8 кН) відповідно до вимог ГОСТ 28840–90 [108] при трьохточковому навантаженні з відстанню між опорами $30 \pm 0,5$ мм. Навантажуючі опори оснащено вкладками із твердого сплаву ВК3, які виключають опор зминання в місцях їх контакту з випробуваним зразком при навантаженні. При

випробуванні фіксували руйнівне навантаження. Швидкість переміщення рухливої траверси при випробуваннях становила 2 мм/хв.

2.6. Застосування методів растрової електронної мікроскопії

Для дослідження структури спечених твердосплавних зразків при збільшеннях $\times 500$ (BK28), $\times 1500$, $\times 5000$ та $\times 10000$ (BK10KC) використовували електронні растрові мікроскопи (РЕМ): Zeiss EVO-50, JEOL JCM-5000 NeoScore, реєструючи відбиті чи вторинні (збуджені первинними) електрони.

2.6.1. Мікрорентгеноспектральний аналіз

Для того, щоб повністю впевнитися, що в поверхневому шарі зразків після видалення Со кип'ятінням в HCl (карбідному скелеті) немає кобальтової складової поверхня отриманих вилужених зразків досліджували за допомогою скануючого растрового електронного мікроскопа Zeiss EVO-50 з використанням CCD детектора. Тобто визначався хімічний склад поверхневого шару вилужених зразків.

Мікрорентгеноспектральний аналіз (МРСА) проводили за допомогою методу визначання якісного та кількісного хімічного складу мікрооб'ємів від 3 мкм^3 до 10 мкм^3 , заснованого на аналізуванні спектра характеристичного рентгенівського випромінювання, збудженого пучком електронів.

МРСА застосовують для оцінювання розподілу домішок та легувальних елементів, кількісного оцінювання параметрів дифузійних процесів на основі визначання розподілу концентрацій за глибиною дифузійного шару.

Встановлено, що в приповерхневих шарах карбідного скелета, на рівні тої чутливості апарату, яка можлива, слідів Со не виявлено, тоді як у вихідному сплаві він чітко фіксувався.

2.6.2. Визначення кута розорієнтації зерен WC

Визначення ступеня розорієнтації зерен WC в твердому сплаві BK28 виконано на растровому електронному мікроскопі Zeiss EVO-50, оснащеному катодом LaB_6 і системою EBSD (Oxford). Просторова роздільна здатність електронного променя в експерименті при струмі зонда 0,6 А та прискорюючій напрузі 20 кеВ становить $\sim 5\text{--}6$ нм. З огляду на кут нахилу зразка, реальна просторова роздільна здатність при отриманні картин дифракції сягає 30 – 50 нм.

При аналізі використовувалася дифракція електронів у схемі на відбивання (метод Кікучі). Метод Кікучі (дифракція електронів на відбивання – метод EBSD [110]) дуже чутливий до ступеня досконалості кристалу і до зміни орієнтації кристалу [111].

Для визначення кристалографічної орієнтації кристалітів електронний промінь сканує зразок по певній сітці точок. В кожній точці отримується зображення дифракції електронів на відбивання [110]. Отримані дані можуть бути представлені як карта кутових розорієнтацій поверхонь зерен WC (рис.2. 2).

Автоматизована обробка всіх зображень дифракції дає змогу отримати різноманітну інформацію про мікроструктуру зразка, зокрема про: характер текстури; кристалографічну орієнтацію окремих кристалічних зерен; значення кутових розорієнтацій між сусідніми зернами, тип міжзеренних границь, центри локалізації максимальних напруг та ін.

Колір зерна відображає його кристалографічну орієнтацію і визначається через суміш базових кольорів. Різниця між сусідніми зернами виявляється у різниці їх кольорів, якщо кутова розорієнтація зерен більша, ніж певний пороговий кут. Застосовуючи спеціальне програмне забезпечення (програма *Image_Profile*) для аналізу отриманих результатів можна визначати кути розорієнтації кристалів що дотикаються. Програма *Image_Profile* дозво-

ляє зчитувати окремі профілі, а також усереднення серії профілів вздовж певного напрямку.

Характерний розподіл інтенсивності окремих перетинів Кікучі-ліній указує на анізотропію будови даних зразків у різних кристалографічних напрямках.

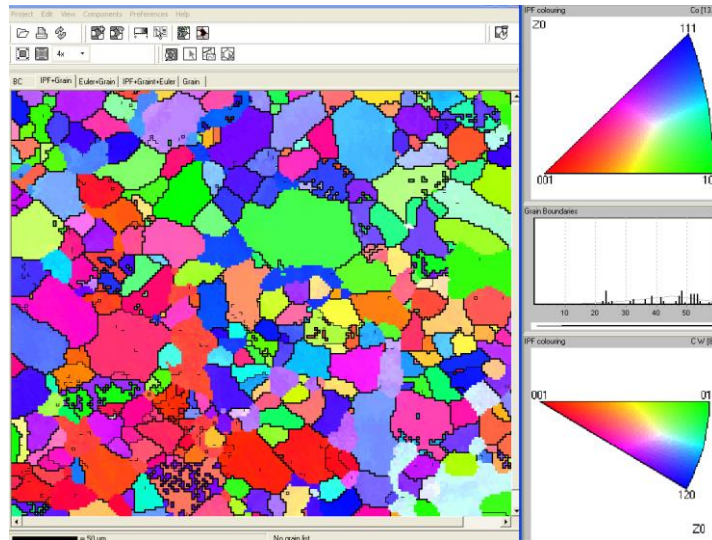


Рис. 2.2. Картина орієнтації зерен WC та Co в твердому сплаві VK28, отримана за допомогою метода Кікучі, містить зерна різних кристалографічних орієнтацій [001], [111], [101] Co та [001], [010], [120] кристалів WC

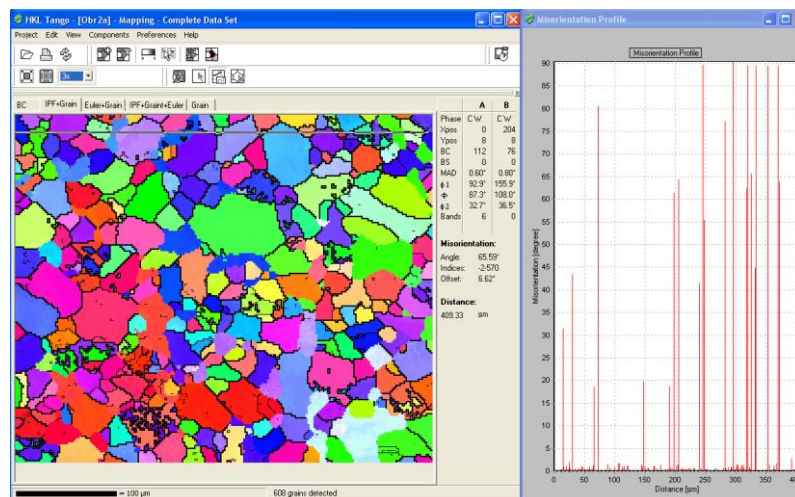


Рис. 2.3. Інтерфейс програми *Image_Profile*. Картина орієнтації зерен WC та Co з нанесеною січною. Програма автоматично аналізує та виводить розподіл кутів розорієнтації зерен WC на границях WC–WC та WC–Co, розташування вздовж січної

2.7. Методика визначення опору проникненню індентора в границі WC–WC різних типів

Методика вимірювання опору проникненню індентора в границі WC–WC базується на принципі вимірювання мікротвердості, тільки при менших навантаженнях на індентор, які складали 0,01 Н. Такі дослідження реалізувалися завдяки використанню сучасного мікротвердоміра *DuraScan* (рис. 2.4), оснащеного оптичним мікроскопом з високою роздільною здатністю (до 0,5 мкм). Використовуючи такий прилад, можна працювати з об'єктами на поверхні шліфа, вибрати місце уколу при збільшенні $\times 1000$.



Рис. 2.4. Зовнішній вигляд мікротвердоміра *DuraScan*

Мікротвердість – це різновид визначення твердості за методом Вікерса. Від звичайного методу Вікерса визначення мікротвердості відрізняється дуже малими навантаженнями. При визначенні мікротвердості чотиригранна алмазна піраміда (з кутом між протилежними гранями 136°) вдавлюється у випробуваний зразок під невеликим навантаженням від 0,05 до 5 Н. Число твердості визначається за формулою:

$$H = \frac{2P}{d^2} \cdot \sin \frac{\alpha}{2} = 1,8544 \frac{P}{d^2}, \quad (2.3)$$

де P – навантаження на піраміду, Н; d – середнє арифметичне довжини двох діагоналей відбитка після зняття навантаження; α – кут між протилежними гранями піраміди, рівний 136° .

Замість визначення числа твердості за формулою зазвичай користуються таблицями, розрахованими для навантажень 0,2; 0,5; 1,0 і 2,0 Н (20, 50, 100 і 200 г). Але якщо потрібно зміряти твердість окремого зерна, доводиться знижувати навантаження, поки відбиток не виявиться настільки малим, щоб до границі зерна залишалися не менші дві діагоналі. Іноді цю умову виконати не вдається, тоді набуті значення твердості треба розглядати як **відносну характеристику**, тому в наших дослідженнях ми вважаємо, що отримані дані можна охарактеризувати, як **опір проникнення індентора в границі WC–WC**. Навіть відбиток, не віддалений від видимої межі зерна, може давати завищене (або занижене) значення твердості через те, що під ним на невеликій глибині під поверхнею шліфа залягає інша фаза (твердіша або м'якша): індентор “упирається” в неї або, навпаки, “провалюється” крізь тверду кірку в м'яку підкладку. Тому розкид зміряних значень мікротвердості, як правило, значно більше чим при звичайних вимірюваннях твердості.

Для досліджень опору проникненню індентора використовувалися зразки з твердого сплаву ВК10КС, поверхню яких попередньо піддавалася травленню реактивом Мураками (4 хв.) з метою виявлення границь WC–WC різних типів. Для визначення опору границь індентування проводилося по 30 раз для кожного типу. Місце уколу (границя WC–WC) обиралось при збільшенні $\times 1000$. Загальний вигляд структури до індентування та після приведено на рис. 2.5.

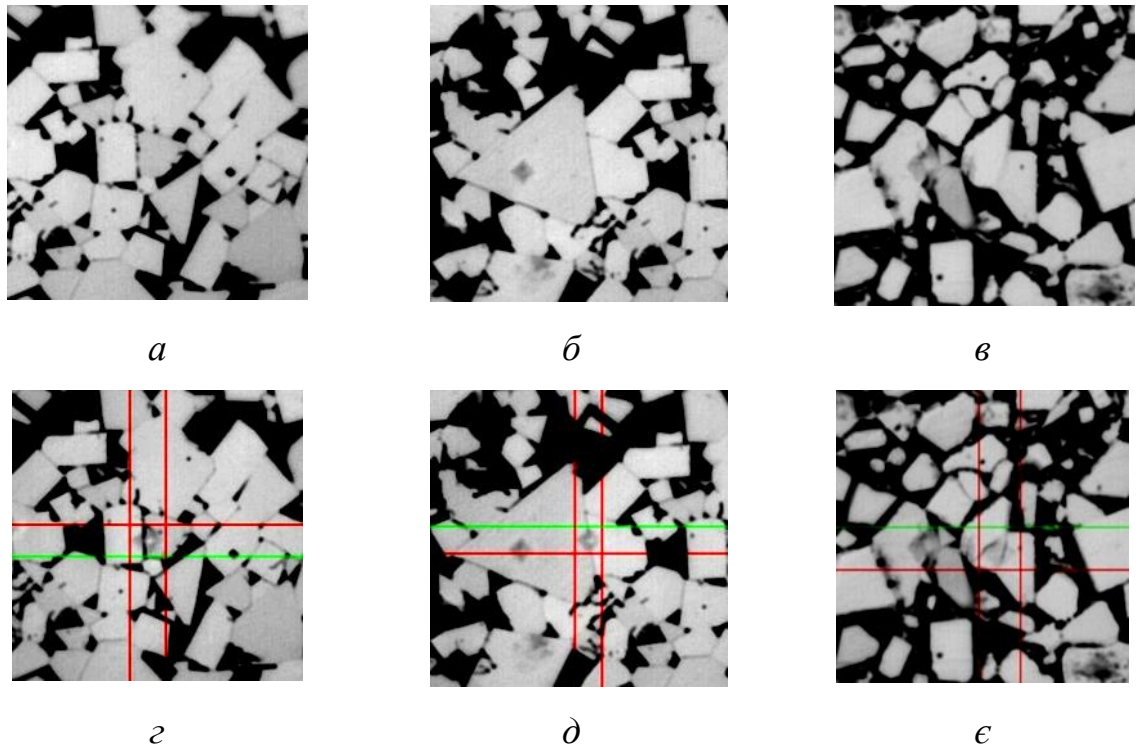


Рис. 2.5. Загальний вигляд структури твердого сплаву ВК10КС до (а, в, д) та після (б, г, є) індентування границь, що сильно травляться (а, б), що слабо травляться (в, г) та границь, що не виявляються при травленні (д, є)

2.8. Дослідження топографії поверхні шліфа

Топографію поверхні карбідного скелета твердих сплавів досліджували на 3Д-профілометрі *Bruker NPFLEX™ 3D Surface* (рис. 2.6).

Роздільна здатність оптичної частини становить 0,3 мкм, точність вимірювання шорсткості поверхні до 0,1 нм при попаданні пучка світла точно вертикально на поверхню досліджуваного зразка.

Кожне вимірювання містить повну інформацію про поверхню, а файл отриманий в результаті може використовуватися для різних аналізів поверхні.

Зображення карбідного скелета твердого сплаву ВК10КС, після травлення його реактивом Муракамі (4 хв.), отримані на 3Д-профілометрі, приведено на рис. 2.7, свідчать про різну відбивну здатність границь, що

виявилися. При дослідженні профілограм видно, що виникає рельєф, який складається з виступаючих фаз.

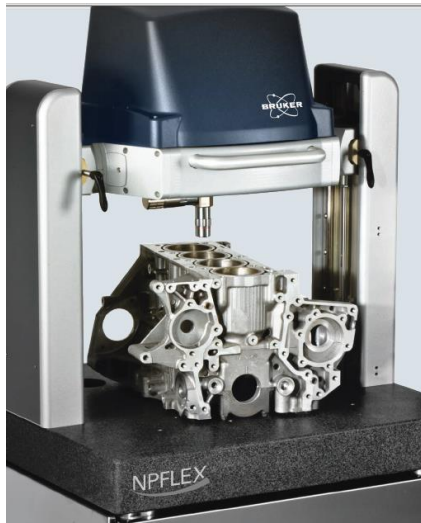
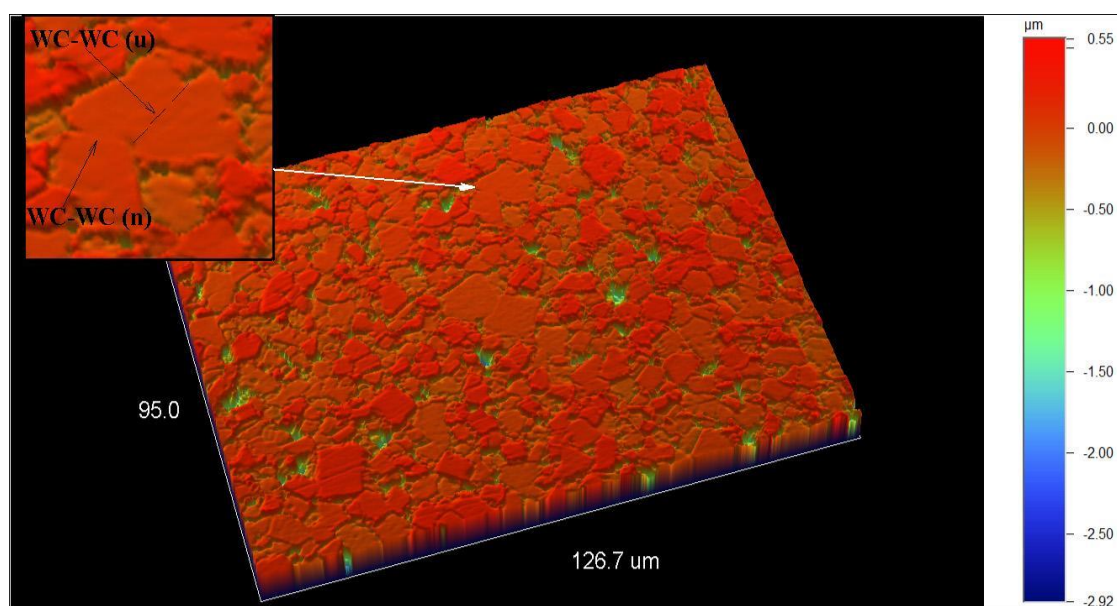
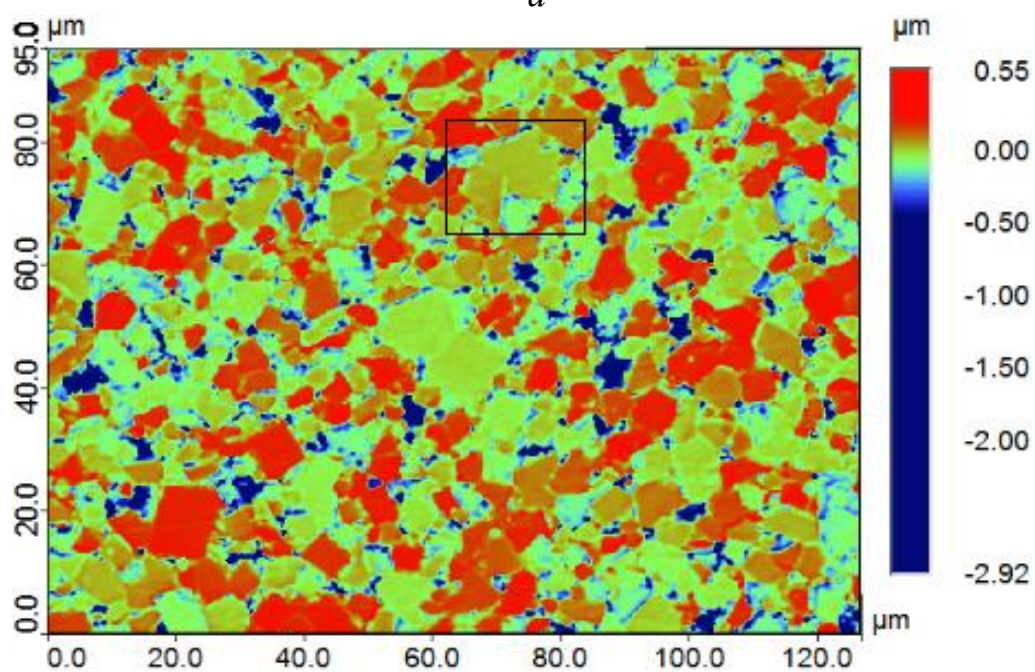


Рис. 2.6. Зовнішній вигляд
профілометра *Bruker NPFLEX™*
3D Surface

З рис. 2.7 (б) видно, що зерна в твердому сплаві розподілені таким чином, що вони за висотою не відповідають один одному. При утворенні контактів, зерна контактують на різній висоті, про що свідчить розподіл рівня поверхні зерен за кольорами. Висота карбідних зерен після полірування і подальшого травлення відрізняється на 0,5 мкм. При цьому, в структурі присутні зерна, контакти між якими не проявляються (вказано стрілками на рис. 2.7 (а)), а рівень по висоті зерен, що контактують, однаковий. Їх природу пояснити складно, потрібні більш точні дослідження, але це свідчить про те, що в структурі твердих сплавів існують контакти, які не виявляються в оптичний мікроскоп. Тому необхідно зрозуміти механізми формування границь в твердих сплавах, щоб зрозуміти природу формування таких контактів, що не травляться та не виявляються.



a



б

Рис. 2.7. Поверхня карбідного скелета твердого сплаву ВК10КС, після травлення реактивом Муракамі, зображення отримані на оптичному 3Д-профілометрі: *a*- тривимірне, *б*- двовимірне, збільшення $\times 1000$

РОЗДІЛ 3

ФЕНОМЕНОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИ СПІКАННІ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

Процес формування карбідного скелета в карбідометалевих композитах є складним. Як слідує з літературного огляду цей процес поки – що експериментально вивчений недостатньо повно. Але наявність цілого ряду експериментальних досліджень і положень фізичної хімії, фізики твердого тіла, фізики границь зерен в полікристалах дозволяє провести феноменологічний аналіз вказаного процесу і виявити основні його закономірності і визначитися з обсягами необхідних експериментальних досліджень.

Спочатку на феноменологічному рівні для сплавів системи WC–Co визначали можливі типи контактів при спіканні пресовки з порошку WC, що не містить кобальт. Потім розглядали вплив на різні типи контактів факторів, обумовлених наявністю в пресовці частинок кобальтової зв'язки. Після цього вирішувалося завдання експериментального визначення кількості різних типів контактів у сплаві системи WC–Co і подібній їй системі WC–Ni.

3.1. Аналіз моделі процесу формування контактів при спіканні пресовки з порошку WC без зв'язки

Для визначення можливих типів контактів в пресовці з порошку WC, що не містить кобальту, приймали модель частинки WC у вигляді ідеальної тригональної призми зі скошеними ребрами (рис. 3.1), що не містить дефектного поверхневого шару, шорсткості граней, а також точкових, лінійних та об'ємних дефектів у тілі частинки.

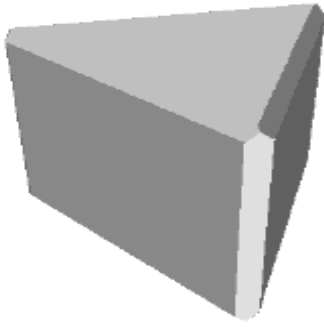


Рис. 3.1. Модель ідеальної частинки WC

За основу оцінки можливих типів контактів у пресовці з таких частинок був прийнятий принцип орієнтаційної й розмірної відповідності контактуючих граней, що широко використовується при аналізі границь зерен в фізиці границь металевих полікристалів [112-119]. Однак, у зв'язку з тим, що кристалічні ґратки карбіду вольфраму (рис. 3.2) це є 2

взаємопроникаючі прості гексагональні ґратки, одна з яких складається з атомів вольфраму (W), а інша з атомів вуглецю (C), і площини призми $(10\bar{1}0)$ можуть складатися тільки з атомів W або тільки з атомів C, нами до принципу орієнтаційної й розмірної відповідності додана необхідність введення ще й хімічної відповідності контактуючих граней. Принципово хімічна відповідність повинна існувати завжди, коли в контакті перебувають частинки не простих речовин, а хімічних сполук, що складаються хоча б з 2-х видів атомів.

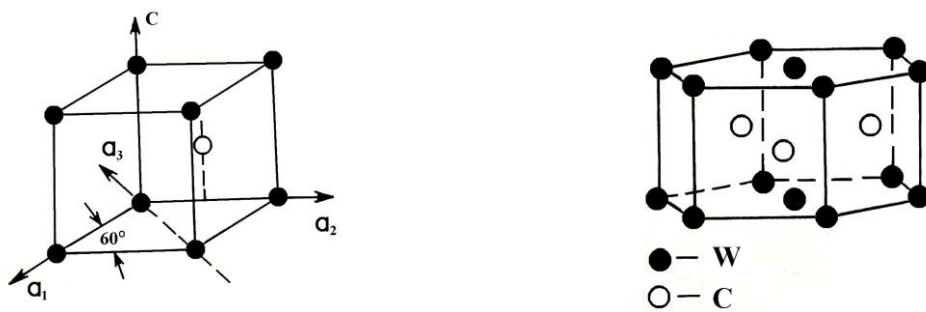


Рис. 3.2. Кристалічні ґратки карбіду вольфраму

Крім того, при визначенні можливих типів контактів у зразках з WC необхідно враховувати, що відстані між «вольфрамовими» і «вуглецевими» площинами, згаданими вище, є періодично різними: $0,839 \text{ \AA}$ і $1,687 \text{ \AA}$; при цьому в першому випадку кожний з атомів одного сорту має 2 найближчих сусіда, а в другому – чотири. Варто також врахувати, що співвідношення

величин параметрів кристалічних ґраток a й c не є цілим числом, а становить 0,976.

Наведені дані свідчать про те, що тільки перелік особливостей кристалічних ґраток WC значно ускладнює кількісну оцінку можливих типів контактів між ідеальними частинками WC в пресовці й не дозволяє використовувати відомі у фізиці твердого тіла моделі границь зерен в полікристалах (острівцева модель границь зерен- модель Мотта, дислокаційні моделі Дж. Бюргерса й В. Бюргерса й Брегга, модель співпадаючих площин, модель ґратки співпадаючих вузлів і повних ґраток накладання, моделі Скорохода В.В. і Покропівного В.В. для розрахунків на ЕОМ).

Розміри частинок WC також можуть значно впливати на співвідношення кількостей різних типів контактів. Статистично значимим це співвідношення може бути тільки при великій кількості контактуючих частинок.

Виходячи з того, що в середньозернистих твердих сплавах розмір частинок WC становить близько 2 мкм, ми оцінили число частинок WC такого ж розміру в одиниці об'єму пресовки з порошку, який містить тільки ідеальні частинки WC (прийнята нами модель). Приймаючи як представницький об'єм пресовки 1 мм^3 і середню відстань між центрами частинок рівним 2 мкм, одержали, що при простому кубічному пакуванні частинок кубічної форми в 1 мм^3 пресовки може міститися до 125 млн частинок WC. З отриманих даних про кількість частинок в 1 мм^3 ми зробили висновок, що конкретна їх орієнтація один відносно одного може бути найрізноманітнішою: від ідеальної орієнтаційної, розмірної й хімічної відповідності до повної невідповідності, коли жоден атом одної грані не збігається з жодним атомом іншої дотичної ідентичної грані. При настільки великій кількості розорієнтованих частинок число типів контактів WC–WC повинне бути також дуже великим. При цьому число однотипних контактів може бути статистично значимим і достатнім для його кількісного

визначення металографічним методом при дослідженні відповідного обсягу вибірки.

Через настільки велику кількість факторів, що впливають на кількість і розподіл типів контактів аналітично кількісно описати розподіл типів контактів по ступеню дотримання принципу орієнтаційної, розмірної й хімічної відповідності в зразку із частинок WC нам поки не вдалося. Однак, апріорі можна відзначити можливість існування декількох очевидних переважних орієнтацій. Так з великою ймовірністю можна стверджувати, що в пресовці з WC повинні існувати контакти з ідеальною орієнтаційною, розмірною й хімічною відповідністю й повною невідповідністю кристалічних ґраток дотичних граней частинок. Крім того, можна відзначити, що проміжних випадків невідповідності також повинно бути дуже багато.

З наведеного аналізу слідує, що в пресовці з ідеальних частинок WC повинно існувати безліч типів контактів, розподіл яких по кількості однотипних контактів може розділятися на групи, частина яких відмічена в роботах Фірстова С.О. з співробітниками [4, 76].

Однак, на практиці звичайно зразки пресують із порошків WC, що складаються не з ідеальних частинок, а із частинок, що піддавалися деякому розмелу. При цьому частинки дробляться й певною мірою овалізуються (рис. 3.3). У результаті число кристалографічних площин, що формують поверхню частинки, істотно зростає й розподіл типів контактів по групах значною мірою нівелюється. Крім того, у результаті пластичної деформації частинок, до якої серед карбідів тугоплавких металів WC найбільше схильний, у них виникне деяке, обумовлене використаною інтенсивністю розмелу, число дислокацій, навколо яких формуються активні центри. У місцях контакту активних центрів із протилежними площинами може розвиватися схоплювання. Це повинне приводити до збільшення числа типів контактів, а їх загальний розподіл по типах додатково згладжуватися.

Опис процесу формування загального розподілу типів контактів стає складним. Однак крайні типи контактів (ідеальна відповідність і повна

невідповідність) у пресовці з розмелених порошків WC повинні залишитися, хоча й у кількості, що змінилася. Будуть існувати в пресовці також типи контактів із проміжною невідповідністю.

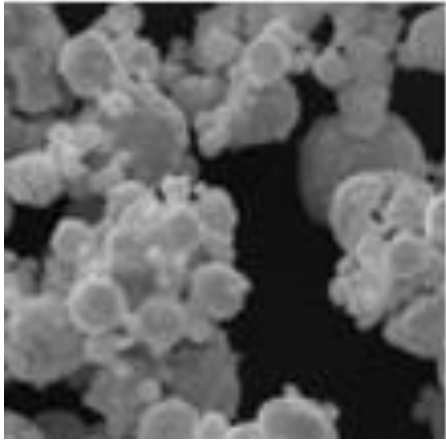


Рис. 3.3. Форма частинок порошку WC (овалізована)

На стадії твердофазного спікання пресовок з ідеальних частинок WC буде відбуватися усадка пресовки під дією поверхневого натягу $\sigma_{т-г}$ по механізму об'ємної дифузії, тому що при вільному спіканні пресовки навіть зі срібла пластична деформація не спостерігається [120-124], а поверхнева дифузія й перенос через газову фазу до усадки не призводять [125]. Збільшення

ж площі конкретного контакту буде здійснюватися за рахунок як об'ємної, так і поверхневої дифузії. Переносом через газову фазу в цьому випадку можна зневажити [120]. У зв'язку з тим, що модуль пружності Гука й енергія активації руху дислокацій для WC дуже високі (770 МПа й 1,5 еВ відповідно), поверхнева енергія ($\alpha_{т-г} = 2,475 \pm 0,200$ Дж/м²) і коефіцієнти об'ємної й поверхневої дифузії не високі, швидкість усадки такої пресовки буде невеликою, а міцність каркаса із частинок WC— малою. Таке припущення було підтверджено в роботі В.П. Бондаренко й Л.М. Мартинової при вільному спіканні пресовок з WC навіть при температурах 2200 °C та витримці 1 година у водні [123]. Брикети, отримані в цій роботі з різних порошків WC легко розтиралися пальцями або руйнувалися при невеликих напруженнях стиску.

При твердофазному спіканні пресовок з розмелених порошків WC швидкість ущільнення пресовок та ріст площі кожного типу контакту повинні зрости. Такий ефект буде обумовлений зміною співвідношення типів контактів через овалізацію частинки, розвитком дифузійних процесів по виниклих дефектах кристалічних ґраток, зростанням числа активних центрів

у місцях виходу на поверхню частки дислокацій. При цьому, чим інтенсивніше буде розмел, тим більше буде в частинці WC дислокацій, тим більше буде активуватися процес усадки й ріст площі відповідного типу контакту.

Якщо розмел робити до повного насичення частинок WC дислокаціями, то можна оцінити внесок наклепу частинок WC у збільшення площі контактів, а відповідно й у збільшення міцності каркаса з WC за рахунок припікання частинок одна до одної в місцях знаходження активних центрів.

При високій концентрації дислокацій кристалічні ґратки частинок WC будуть сильно перекручені, а на контактуючих поверхнях з'являться активні центри [126], в яких атоми перебувають у збудженому (активному) стані. Тому в місцях контакту активних центрів частинок, що дотикаються між собою, чи навіть з ідеальною частиною кристалічних ґраток, що дотикаються до активного центра частинки, з'явиться ймовірність виникнення вузлів схоплювання, тобто нових, у порівнянні з вищезгаданими, типів контактів.

Для оцінки площі кристалічних ґраток, що зайнята активними центрами, виходимо з наступних міркувань. Як відомо з теорії дислокацій їх кількість на 1 см^2 може досягати 10^{12} дислокацій. Якщо прийняти діаметр активного центра рівним 4 параметрам a ґратки, тобто $4a$, то його площа буде становити $0,785 \cdot (4a)^2 = 12,56 a^2 \text{ см}^2$. Якщо прийняти a рівним $4 \text{ \AA}$, тобто $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, то площа одного активного центра Sa будет становити $12,56 (4 \cdot 10^{-8})^2 \text{ см}^2 = 200,96 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Площа всіх активних центрів (ΣSa) на 1 см^2 буде складати $200,96 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{12} = 200,96 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$. Частка площі, що приходить на активні центри ($\Delta \Sigma Sa$), буде становити $200,96 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 : 1 \text{ см}^2 = 200,96 \cdot 10^{-4}$ або $200,96 \cdot 10^{-2} \%$. Якщо округлити, отримаємо, що частка площі, зайнятої усіма активними центрами ($\Delta \Sigma Sa$), може становити $\approx 2 \%$.

При контакті двох поверхонь із зазначеною щільністю дислокацій (10^{12} см^{-2}) може виникнути 2 типи контактів: активний центр – активний центр і активний центр – ідеальні кристалічні ґратки WC. Використовуючи

теорему множення ймовірностей, можемо знайти частку площі контактів типу активний центр – активний центр на 1 см^2 . Вона буде дорівнює $(\Delta\Sigma Sa)^2$ або $2 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-4}$ або $4 \cdot 10^{-2} \%$. Ці дані вказують на те, що частка контактів типу активний центр - активний центр невелика.

Частка площі, що зайнята контактами типу активний центр - ідеальні кристалічні ґратки дотичної частинки, з урахуванням того, що активні центри існують незалежно на обох контактуючих поверхнях, складе $2[(1-2 \cdot 10^{-2}) \cdot 2 \cdot 10^{-2}] = 2 \cdot 0,98 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 0,0392$ або $3,92 \%$, тобто частка контактної площі, що зайнята даним типом контакту, буде більш суттєвою.

Слід зазначити, що зазначені 2 нових типи контактів будуть мати різний ступінь досконалості, тому що при контакті активного центра з ідеальними кристалічними ґратками, існує більша ймовірність атомами активного центра придбати орієнтаційну, розмірну й хімічну відповідність контактуючих поверхонь, близьку до ідеальної за рахунок процесу релаксації.

Очевидно, що наявність вказаної частки контактної площі, зайнятої активними центрами, повинно забезпечити більшу міцність брикету, який спечений з інтенсивно розмеленого порошку WC. Змінюючи ступінь наклепу частинок WC при розмелі, можна буде істотно впливати на міцність карбідного каркаса.

Очевидно також, що наявність на поверхнях наклепаних частинок WC активних центрів змінить розподіл типів контактів по ступеню прояву принципу орієнтаційної, розмірної й хімічної відповідності, тому що додатково з'являться контакти нових типів за участю активних центрів. Особливо важливо, що зменшиться частка контактів з найменшим ступенем відповідності, а завдяки цьому, і найменшою міцністю. У результаті цього ріст міцності залежно від ступеня наклепу частинок при розмелі може мати досить складний характер. Однак, висловлене вище положення про наявність в пресовці з WC різних типів контактів залишиться вірним і в цьому випадку.

Особливо значний вплив на розподіл і міцність контактів можна чекати при додаванні зовнішніх сил до брикету, що спікається. Так, при одновісному розтяганні при спіканні виникають між контактуючими частинками нормальні, що розтягують, та дотичні напруження. Вони (напруження) будуть перешкоджати росту площі контактів, причому найбільшою мірою в тих місцях, де контакти мають найменший ступінь орієнтаційної й розмірної відповідності. У результаті в зразку зменшиться загальна площа, зайнята контактами різних типів, але одночасно зменшитися й частка контактів з найменшою міцністю, тобто зменшиться кількість найбільш слабких ланок. У зв'язку із цим падіння міцності каркаса з WC хоча й буде відбуватися, але значно більш повільно, ніж коли всі вихідні контакти були б ідеальними.

При одновісному стиску при спіканні будуть відбуватися 2 конкуруючі процеси: збільшення площі контактів у місцях дії стискаючих нормальних напружень та розпушення, аж до руйнування, контактів у місцях дії дотичних напружень. Якщо дотичні напруження досягнуть критичної величини, зразок зруйнується. Тому величина навантаження повинна бути менше критичної. У цьому випадку повинна збільшуватися як кількість контактів, так і їхня площа. Відповідно частка контактів з високим ступенем відповідності й міцність зразка при збільшенні навантаження повинні зростати аж до передкритичної, природно, якщо величина напруження у контактах буде достатньою для генерації в об'ємі частинок нових дислокацій. Якщо ж зразок може мати значну пластичну деформацію з утворенням бочки, то за рахунок великих зсувів частина контактів може руйнуватися, що призведе до зменшення як загального так і часткового числа контактів.

При неоднорідному напруженому стані, коли дотичні напруження не можуть у повному ступені реалізуватися, збільшення числа й площі контактів з високим ступенем відповідності буде найбільшим. У результаті може бути досягнуто практично безпористий стан. Це й спостерігається при гарячому пресуванні в прес-формах.

З розглянутих позицій значний вплив на процес формування контактів у зразку із чистого WC повинно робити співвідношення розмірів частинок WC. При деяких співвідношеннях розмірів дрібні частинки не повинні брати участь у формуванні каркаса до значного ущільнення пресовки при гарячому пресуванні.

Природно стверджувати, що в контактах з різним ступенем орієнтаційної, розмірної й хімічної відповідності повинна бути й різна поверхнева енергія α_{T-T} . Вона повинна змінюватися від нуля (α_{T-T}^u) (при ідеальній відповідності) до $\approx 2\alpha_{T-T}$ (α_{T-T}^n) (у контактах з повною невідповідністю). У контактах із проміжним ступенем невідповідності величина поверхневої енергії буде мати проміжні значення, які можна позначити α_{T-T}^n .

Таким чином, на підставі проведеного феноменологічного аналізу можна стверджувати, що в пресовці та спеченому зразку навіть із чистого WC міститься значна кількість контактів з різним ступенем орієнтаційної, розмірної й хімічної відповідності. Використовуючи різні прийоми впливу на частинки, пресовку та зразок, що спікається, можна істотно змінювати співвідношення різних типів контактів, зайнятих ними площ, а відповідно й міцність зразка. Результати цього аналізу, повинні враховуватися при розгляді процесу формування карбідного скелету в сплавах системи WC–Co.

3.2. Особливості формування контактів WC–WC при рідкофазному спіканні пресовок із суміші WC–Co

При виготовленні пресовок із суміші WC–Co здійснюється ряд попередніх операцій.

На самому початку суміш WC з Co розмелюється в рідкому адгезійно активному середовищі (спирті, ацетоні, бензині й т.п.). У процесі розмелу йде подрібнення частинок WC і Co і їх більше рівномірний розподіл в об'ємі суміші. Обидва ці фактори можуть на наступних операціях зменшувати

ймовірність утворення контактів WC–WC, тому що при дробленні частинки Co можуть приварюватися «холодним» зварюванням до частинок WC [5], особливо до їх ювенільних поверхонь, що утворюються при руйнуванні частинок, а більш рівномірне перемішування зменшує ймовірність знаходження частинок WC одна коло одної.

Перед пресуванням, а останнім часом і в процесі розмелу в суміші вводять пластифікатор (каучук, парафін), наявність якого в суміші також, хоча й до відносно низьких температур, зменшує ймовірність контактування частинок WC одна з одною.

У зв'язку із цим у пресовці із суміші WC–Co число контактів WC–WC повинно бути менше, ніж у пресовці із чистого WC. Однак, повністю усунути контакти WC–WC у пресовці з (WC–Co) не можливо, тому що частинок WC в одиниці об'єму пресовки, як вказувалося вище, дуже багато, вони в процесі пресування переміщуються на великі відстані, прослизавуючи одна відносно іншої, частина з них дробиться оголюючи нові поверхні. У зв'язку із цим можна вважати, що в пресовці із суміші WC–Co контактів WC–WC хоча й менше, ніж у пресовці із чистого WC, але їх досить багато, щоб на наступних стадіях могли утворитися контакти WC–WC різних типів. Крім того, дроблення, овалізація й наклеп частинок WC у процесі розмелу суміші буде також сприяти збільшенню кількості контактів WC–WC по механізму, що був описаний в розділі 3.1.

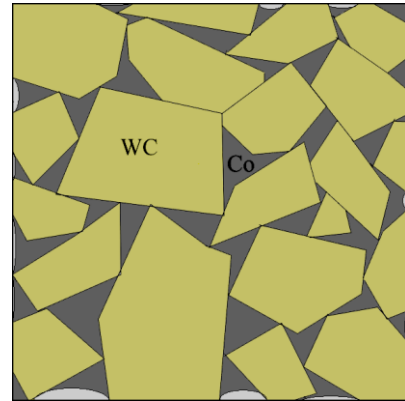
У процесі твердофазного спікання (до 1340 °C) пресовки з розмеленої суміші WC–Co іде значна усадка ($\approx 90\%$ від повної), що буде перешкоджати формуванню контактів WC–WC. Однак, при температурах вище 900 °C починають розвиватися дифузійні процеси, що як вказувалося вище буде сприяти формуванню й збільшенню площі контактів WC–WC.

При температурах плавлення евтектики (WC–Co) (1340–1370 °C) у місцях контактів WC з Co буде з'являтися рідка фаза, що добре змочує WC, прискорює процес усадки до повного її завершення й сприяє переносу атомів W і C через рідку фазу як навколо окремих частинок WC, у результаті якого

частинки здобувають форму близьку до рівноважної в даних умовах, так і в напрямку від дрібних частинок WC до більших, забезпечуючи розчинення дрібних і ріст великих частинок WC. На стадії завершення усадки частинки WC також переміщуються й повертаються одна до другої. Частина із цих різноманітних процесів сприяє формуванню контактів WC–WC, а частина призводить до поділу вже утворених раніше контактів.

Після завершення усадки на поверхні зразків залишаються тільки меніски (рис. 3.4), поверхневий натяг на яких притягує частинки одну до одної, створюючи в контакті двох частинок напруження σ_k , величина якого більше нуля. Наявність σ_k повинно сприяти ущільненню скелета з WC і його зміцненню за рахунок росту площі S_{WC-WC} .

Рис. 3.4. Схема розташування у твердому сплаві частинок WC; пор, що заповнені розплавом (WC–Co); і мікроменісків рідкої фази на поверхні зразка)



Повне зникнення пор у зразку, що спікається призводить до заміни на вільних поверхнях частинок WC поверхневих енергій α_{T-T} на α_{T-P} , які істотно нижче ($\approx$ на 70 %), чим α_{T-T} . У зв'язку із цим процес припікання частинок WC одна до одної за рахунок дифузійного крипу буде йти з істотно меншою швидкістю, чим при спіканні пресовки з WC, що не містить кобальту. Однак, з термодинамічної точки зору площі контактів, що виникають до завершення усадки, повинні збільшуватися тепер уже як під дією сил поверхневого натягу σ_{T-P} , як і під дією напруження σ_k , що обумовлено силами поверхневого натягу σ_{P-T} на поверхні менісків.

Збільшення площі контактів WC–WC з $\alpha_{T-T} < 2\alpha_{T-P}$ буде відбуватися також за рахунок переносу атомів W і C з виступаючих частин частинок у зону контакту, тому що в зоні контакту атоми W і C більш міцно пов'язані із

ґратками, чим на виступах. Цей перенос повинен здійснюватися як за рахунок перекристалізації через рідку фазу, так і за рахунок поверхневої дифузії. З термодинамічної точки зору цей процес повинен тривати доти, поки ввігнутість у зоні ідеального контакту повністю зникне й частка стане опуклою, як цього потребує теорема Вульфа. Біля неідеальних контактів будуть формуватися двогранні чи багатогранні кути, в залежності від числа частинок, що утворюють контакт. Величина цих кутів буде залежати від величини поверхневої енергії на границі тверде тіло-тверде тіло α_{T-T} .

Природним є також те, що в процесі рідкофазного спікання частина контактів WC–WC, що виникли на попередніх стадіях і мають $2\alpha_{T-T} > \alpha_{T-T} > 2\alpha_{T-P}$ буде зникати, перетворюючись у контакти WC–Рідка фаза. Однак, контакти з $\alpha_{T-T} < 2\alpha_{T-P}$ не повинні руйнуватися рідкою фазою. Навпаки, при високих температурах вони повинні зміцнюватися й наближатися до ідеального за рахунок релаксаційних процесів [127-130] у цих контактах.

При охолодженні зразка з температури спікання до лінії солідус діаграми WC–Co [5] рідка фаза стає пересиченою атомами W і C і вони будуть відкладатися на поверхнях частинок WC, у першу чергу біля контактів WC–WC з $0 \leq \alpha_{T-T} < 2\alpha_{T-P}$. Це також буде приводити до збільшення площі таких контактів.

При охолодженні зразка від лінії солідус до кімнатної температури будуть проходити процеси, аналогічні описаним вище, але тільки зі значно меншою швидкістю, тому що дифузійні процеси у твердій фазі повільніші.

На основі проведеного аналізу нами зроблений висновок про те, що й у зразку сплаву із суміші WC із Co також повинен існувати карбідний скелет з безліччю контактів з $0 \leq \alpha_{T-T} < 2\alpha_{T-P}$. У тих контактах, де $\alpha_{T-T} \geq 2\alpha_{T-P}$, повинні бути прошарку Co. Виходячи із цього, нами складена таблиця факторів, частина з яких сприяють формуванню контактів WC–WC, а частина перешкоджає (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Фактори, що впливають на формування карбідного скелета

А. Перешкоджають формуванню контактів WC–WC	Б. Сприяють формуванню контактів WC–WC
1. Тривалий розмел суміші WC і Co у спирті, що забезпечує рівномірний розподіл Co між частинками WC	1. Наявність не нульової ймовірності ідеальної орієнтаційної, розмірної й хімічної відповідності, що забезпечує $\alpha_{т-т}'' = 0$
2. «Намазування» Co на WC при тривалому розмелі	2. Наявність гравітаційних сил, що діють на частинки WC
3. Нульовий кут змочування WC розплавом кобальту	3. Наявність менісків і відповідно капілярних сил на поверхні зразка, що притискають частинки одна до одної
4. Значне (в 1,7–2,1 рази) зменшення об'єму заготовки в процесі усадки зразка, що призводить: до переміщення частинок WC на великі відстані; до ковзання частинок WC одна відносно одної; до повороту частинок одна відносно одної.	4. Можливість формування границь WC–WC із проміжною відповідністю $0 < \alpha_{т-т} << 2 \alpha_{т-р}$
5. Поява рідкої фази тоді, коли пористість зразка ще значна, що призводить до покриття вільних поверхонь частинок WC розплавом евтектики (WC+Co), тому що $\alpha_{т-р} < \alpha_{т-т}$	5. Можливість формування границь WC–WC з повною невідповідністю, але за умови, що $0 << \alpha_{т-т} < 2 \alpha_{т-р}$
6. Неможливість повністю видавити розплав з міжчастинкового контакту, якщо він там з'явився	6. Припікання частинок WC на твердофазній і рідкофазній стадіях спікання при дії сил поверхневого натягу $\sigma_{т-т}$, $\sigma_{т-г}$ і $\sigma_{т-р}$
7. Зміна форми й розмірів частинок WC у процесі спікання, що призводить до взаємного переміщення частинок WC	7. Можливість здійснення рекристалізації в місцях контакту WC–WC на твердофазній стадії спікання й при витримці на рідкофазній стадії
8. Необхідність забезпечення в міжчастинковому контакті крім орієнтаційної й розмірної ще й хімічної відповідності кристалічних ґраток WC	8. Виділення WC при вершинах тілесних кутів біля границі WC–WC з $\alpha_{т-т} < 2 \alpha_{т-р}$ за рахунок перекристалізації через рідку фазу й осадження з рідини й твердого розчину WC у Co атомів вольфраму й вуглецю при охолодженні сплаву

Під час витримки при заданій температурі кількість факторів, що впливають на процес формування карбідного скелета, різко зменшується. До них відносяться:

- взаємне припікання частинок WC, обумовлене прагненням системи границь WC–WC до зниження поверхневої енергії (фактор 6 (табл. 3.1 Б);
- зближення взаємоконтактуючих частинок WC під дією гравітаційних, капілярних і прикладених ззовні сил (фактори 2, 3 табл. 3.1 Б);
- проникнення розплаву (WC + Co) в недосконалі і нерівноважні границі WC–WC, що виникли в процесі усадки, (фактор 3 табл. 3.1 А) з α_{T-T}^H і α_{T-T}^H більшими нуля;
- перекристалізація частинок WC через рідку фазу, обумовлена різницею концентрації атомів розчиненої речовини в поверхні частинок WC з різними розмірами, напруженим станом кристалічних ґраток і формою (фактор 8 табл. 3.1 Б);
- придбання частинками WC рівноважної для даних умов спікання форми (фактор 7 табл. 3.1 А).

Звичайно тривалість витримки становить 20-120 хв, тому перераховані фактори в формуванні карбідного скелета повинні відігравати істотну роль.

В процесі охолодження сплаву з температури спікання йде виділення на поверхні WC–WC атомів W і C, розчинених в Co- фазі, відповідно до діаграми стану WC–Co, що також повинне сприяти розвитку карбідного скелета (фактор 8 табл. 3.1 Б).

Впливаючи на вказані фактори, на наш погляд, можливо буде впливати на стан карбідного скелета уже в процесі підготовки вихідних компонентів, їх сумішей, а також протягом здійснення спікання.

Надалі на стан карбідного скелета, ймовірно можна буде впливати, впливаючи на спечений сплав термічною і термомеханічною обробками (фактори 7 табл. 2.1 А и 6-8 табл. 3.1 Б).

Кількісно визначити роль зазначених факторів при впливі на процес формування карбідного скелета в даний час не можливо. В цьому зв'язку

метою даної роботи є якісно визначити перспективність використання вказаних факторів для керування процесом формування карбідного скелета в твердих сплавах WC–Co як у процесі спікання, так і після його завершення. Для цього розглянемо перспективи впливу на карбідний скелет в сплавах WC–Co різного складу.

3.3. Аналіз впливу технологічних факторів на формування контактів WC–WC в твердих сплавах системи WC–Co

3.3.1. Обґрунтування впливу основних факторів на формування карбідного скелета при вільному спіканні пресовок із суміші порошків WC–Co

Як вказувалося вище, при наявності в сплаві кобальту на деяких границях WC–WC сплаву можуть розміщатися атоми кобальту, тому в даному параграфі мова йде про карбідний скелет, а не каркас.

На твердофазній стадії спікання в твердосплавній пресовці з WC і Co в процесі її усадки при формуванні контактів WC–WC, крім факторів, зазначених в таблиці 3.1, будуть проявлятися також фактори 1, 2, 4, 8 табл. 3.1 А, тому виникнення в ній на цій стадії міцних контактів WC–WC ще менш імовірно. Однак, особливо уважно варто розглянути роль на твердофазній стадії спікання пресовки з WC і Co наклепу частинок WC при розмелі суміші WC–Co [131]. При цьому зі збільшенням тривалості і інтенсивності розмелу буде підвищуватися роль фактора 7 табл. 3.1 Б. Однак, одночасно буде підвищуватися і роль факторів 1, 2 табл. 3.1 А, причому їхній вплив буде тим інтенсивніше, чим більша кількість в суміші кобальту. Використовуючи таке сполучення протилежно діючих факторів, на нашу думку, можна істотно впливати на формування карбідного скелета за рахунок зміни технології розмелу. При необхідності забезпечити за рахунок рекристалізації більш розвинутий і міцний карбідний каркас варто

застосовувати більш тривалий розмел WC без кобальту, а потім додавати в млин Co і здійснювати короткочасний розмел суміші попередньо наклепаного WC і доданого Co. За рахунок такого прийому буде зменшуватися негативний вплив факторів 1 і 2 табл. 3.1 А. При необхідності знизити ступінь розвиненості і міцність карбідного каркаса процес варто починати з готування в змішувачах різних видів суміші WC і Co, забезпечуючи найбільш рівномірний розподіл частинок Co між частинками WC, а потім розмелювати отриману суміш в млині, забезпечуючи незначний наклеп частинок WC, тобто збільшивши вплив (фактору 1 табл. 3.1 А). Правда при цьому також зменшиться вплив (фактора 2 табл. 3.1 А). Тому для забезпечення бажаного результату необхідно оптимізувати процеси змішування і розмелу. При такому способі управління станом карбідного скелета негативом може бути складність одержання сплавів із заданою зернистістю. Однак, при відповідному виборі вихідних розмірів і ступеня монокристалічності частинок вихідного порошку WC також можна забезпечити заданий розмір зерен WC у сплаві. Велика усадка зразків з суміші WC і Co порівняно зі зразками без кобальту буде приводити до розриву значної кількості контактів WC–WC (фактор 4 табл. 3.1 А), але дія факторів 1, 4, 5, 6 табл. 3.1 Б буде підвищувати імовірність росту площі контактів WC–WC і їх міцності. Тому дія даних факторів вказує на необхідність оптимізації процесу твердофазного спікання для досягнення заданого ступеня каракасності скелета твердого сплаву до рідкофазного спікання.

На стадії рідкофазного спікання в момент досягнення температури плавлення евтектики (WC–Co) проявляються фактори 3, 5 і 6 табл. 3.1 А. В цьому зв'язку на цій стадії спікання протидія формуванню карбідного каркаса ще більше зросте. Причому, чим більше в складі сплаву кобальту, тим більшим буде протидія. Тому з позицій управління карбідним скелетом при прагненні підвищити ступінь розвиненості карбідного каркаса треба перед плавленням подвійний евтектики (WC–Co) робити більш тривалі витримки

для утворення найбільшої кількості контактів з $\alpha_{\text{т-т}} \approx 0$ і $\alpha_{\text{т-т}} \ll 2\alpha_{\text{т-р}}$. Якщо прагнути до мінімального ступеня розвиненості карбідного каркаса, тривалість знаходження пресовки при температурі, близькій до температури плавлення подвійної евтектики, треба зменшувати за рахунок підвищення швидкості нагрівання в зазначеному температурному інтервалі.

Після розплавлення евтектики і заповнення пор розплавом (WC–Co) на процес взаємного припікання частинок WC, крім сил гравітації і поверхневого натягу $\sigma_{\text{т-р}}$, які набагато менші $\sigma_{\text{т-г}}$ будуть впливати капілярні сили, інтенсивність яких буде залежати від крайового кута змочування θ , радіуса мікроменісків, розташованих на поверхні зразка (рис. 3.4), і $\sigma_{\text{р-г}}$ на їхній поверхні. Чим більше $\sigma_{\text{р-г}}$, менше θ і радіус мікроменісків, тим більші капілярні сили. При гарному змочуванні WC кобальтом ці сили будуть притискати частинки WC одна до одної. Оскільки у вихідному стані частинки WC в твердих сплавах звичайно мають діаметр 0,5–10 мкм і розвинену поверхню, площа контакту між ними не може бути великою. При цьому капілярні сили будуть створювати контактні напруження σ_K , які можуть перевищувати границю текучості або початку повзучості WC при стиску при температурі спікання сплаву 1300–1500 °C і приводити до збільшення площі контакту. Тому після повного заповнення пор розплавом (WC–Co) умова існування міжкарбідного контакту $\alpha_{\text{т-т}} < 2\alpha_{\text{т-р}}$ повинна бути доповнена умовою $\sigma_K \geq 0$. Наявність $\sigma_K > 0$ (тобто при стиску існуючого контакту) повинна привести до збільшення площі фізичного контакту між частинками WC і відповідно до розвитку і зміцнення карбідного каркаса. При $\sigma_K < 0$, тобто при розтяганні контакту WC–WC, що утворився до плавлення евтектики, при відсутності змочування частинок WC розплавом евтектики, капілярні сили будуть розштовхувати частинки і карбідний каркас, що виник на стадії твердофазного спікання, буде розпушуватися. Така ситуація може виникнути через забруднення поверхні частинок WC або наявність

спеціального покриття на них. Отже, впливаючи на змочуваність поверхні частинок WC розплавом евтектики за рахунок нанесення на них покриттів або легування зв'язки, бо WC не розчинює легуючі елементи, можна буде впливати на ступінь розвиненості карбідного каркаса в скелеті.

В середині пресовки можуть перебувати частинки WC, вільно розташовані в міжчастинкових порах, якщо їхній діаметр менше діаметра пори. Вони не будуть піддані капілярному тиску, а, розташовуючись на дні пор, будуть знаходитися під впливом тільки сил гравітації і поверхневого натягу $\sigma_{\text{т-т}} \leq 0,3 \sigma_{\text{т-г}}$ [125], тому в місцях контактів цих частинок із частинками, що утворять каркас, утворення міцних контактів малоймовірно. В результаті виконаного вище аналізу доходимо висновку, що каркас з WC буде тим досконалішим, чим однорідніші по розмірах частинки WC. І навпаки, каркас буде тим менш розвинений, чим більше неоднорідність частинок WC по розмірах. Таким чином, створюючи спеціальні суміші частинок WC, можна буде значно впливати на стан каркасності карбідного скелета.

В зв'язку з тим, що поверхня вихідних частинок WC шорстка, місця взаємного контакту частинок мають різний ступінь досконалості. Оскільки розплав (WC–Co) на поверхні WC має нульовий кут змочування, він вільно проникає в усі щілини поверхні контакту, перетворюючи однофазний контакт WC–WC з деякою кількістю щілин у ньому в композиційний контакт $x(\text{WC–WC}) + (1-x)(\text{WC–Co})$. Тут x – частина площі композиційного контакту, зайнята ділянками WC–WC. Отже, змінюючи шорсткість частинок WC за рахунок зміни умов їхнього дроблення і згладжування поверхні, можна впливати на площу контактів WC–WC, а відповідно на стан карбідного скелета.

Одним із прийомів впливу на шорсткість контактуючих поверхонь частинок WC може бути також вплив на швидкість і ступінь розчинення нерівностей розплавом кобальту, тому що в системі WC–Co спостерігається істотна розчинність WC в Co [77]. Якщо до моменту завершення усадки

зразка розплав не буде насичений атомами W і Co, він буде розчиняти контактуючі нерівності поверхні, сприяючи збільшенню частки площі S_{WC-WC} в композиційному контакті. Таким чином, впливаючи на вміст в розплаві (WC–Co) атомів W і Co, можна впливати на якість композиційного контакту WC–WC у сплаві. Такий вплив можна здійснювати за рахунок зміни швидкості нагрівання зразка або попереднього легування кобальту вольфрамом і вуглецем.

Після сформування менісків, заповнення всіх щілин у контакті, придбання в місцях контакту рівноважної шорсткості при тривалій витримці ступінь досконалості контактів WC–WC, що залишилися, буде залежати тільки від дотримання принципу орієнтаційної, розмірної і хімічної відповідності дотичних кристалографічних площин WC (рис. 3.1) в контакті.

Як вказувалося, при ідеальній відповідності площин WC можна прийняти $\alpha_{T-T} = 0$, тоді як $2\alpha_{T-P} \gg 0$. Прояв такої відповідності в розглянутому випадку є випадковим процесом і залежить в основному від типу і досконалості кристалічних ґраток, а також морфології і шорсткості дотичних частинок. Гексагональна кристалічна ґратка WC значно складніша, чим кубічні ґратки інших карбідів, тому ймовірність прояву ідеальної відповідності в сплавах WC–Co, набагато менша, чим в сплавах на основі кубічних карбідів, і, отже, каркас в твердих сплавах WC–Co повинен бути істотно менш розвинений, чим в сплавах на основі кубічних карбідів. На більш розвинений скелет в сплавах кубічних карбідів вказано в [56]. Оскільки впливати на стан кристалічних ґраток WC складно, за винятком опромінення і наклепу, єдиним способом впливу на ймовірність ідеальної відповідності дотичних поверхонь частинок WC з досконалими ґратками є зміна морфології частинок WC. Спотворюючи кристалічні ґратки WC за рахунок опромінення або наклепу, можна забезпечити більшу ймовірність відповідності контактуючих поверхонь і сприяти розвитку каркасності карбідного скелета, але з менш досконалими контактами, чим при ідеальній відповідності кристалічних ґраток.

При значній невідповідності $\alpha_{\text{т-т}} \gg 0$ і може стати $> 2\alpha_{\text{т-р}}$. Такий контакт повинен розділятися прошарком рідкої фази. Для складних кристалічної ґратки WC ймовірність прояву значної невідповідності досить висока, тому частка контактів, розділених прошарками рідкої фази, також повинна бути досить високою. Можливості впливу на ймовірність такої невідповідності також досить обмежені. Як і в попередньому випадку, в основному це є вплив на морфологію частинок WC.

При проміжній (незначній) відповідності $0 < \alpha_{\text{т-т}} < 2\alpha_{\text{т-р}}$, ступінь орієнтаційної, розмірної і хімічної відповідності може змінюватися в широких межах, і відповідно можливості впливу на стан такого контакту більш широкі. По-перше, при зменшенні d_{wc} радіус мікрокапілярів буде зменшуватися, а капілярний тиск у мікроменісках збільшуватися, що повинне привести до збільшення σ_K і відповідно площі контактів з проміжною невідповідністю. По-друге, при контактуванні спеченого зразка, з зовнішнім об'ємом розплаву (WC–Co) такого ж складу, як розплав в зразку, мікроменіски на поверхні зразка зникнуть, що рівносильно $\alpha_{\text{р-г}} = 0$. Відповідно σ_K стане рівним нулю, а значення $\alpha_{\text{т-т}}$, близьке у вихідному стані до $2\alpha_{\text{р-г}}$, через пружне розширення ґрат WC в місцях їхніх контактів може перевищити $2\alpha_{\text{т-р}}$. При цьому площа контактів WC–WC повинна зменшитися. По-третє, на частину площі, зайняту контактами з проміжними значеннями $\alpha_{\text{т-т}}$, можна буде впливати за рахунок збільшення або зменшення $\alpha_{\text{т-р}}$ в мікроменіску, $\alpha_{\text{т-р}}$ у капілярах і $\alpha_{\text{т-т}}$ в міжчастинкових контактах.

3.3.2. Обґрунтування впливу легування на формування карбідного скелета при вільному спіканні пресовок із суміші порошків WC–Co

Особливо сильно на $\alpha_{\text{т-т}}$, $\alpha_{\text{т-р}}$ і $\alpha_{\text{р-г}}$ можна впливати за рахунок *легування зв'язки*. В зв'язку з тим, що поняття «легування» має на увазі такий вміст добавок, коли в структурі сплаву не з'являється нових фаз, у системі WC–Co вміст легуючих добавок буде невеликим. Тому $\alpha_{\text{т-т}}$ може істотно змінюватися лише тоді, коли легуючі добавки будуть поверхнево активними щодо розплаву (WC–Co) і відповідно знижувати $\alpha_{\text{р-г}}$. В цьому випадку зниження $\alpha_{\text{р-г}}$ приведе до зменшення капілярного тиску і σ_K . Тому, як вказувалося вище, підвищиться можливість проникнення розплаву (WC–Co) у контакти WC–WC с $\alpha_{\text{т-т}} \approx 2\alpha_{\text{т-р}}$ і відповідно зменшиться ступінь каркасності скелета.

Якщо при легуванні в системі WC–Co за рахунок зміни міжатомної взаємодії в об'ємі розплаву підвищиться $\alpha_{\text{р-г}}$, то підвищаться капілярний тиск в менісках, сила взаємного притиснення частинок WC і ступінь каркасності скелета сплаву.

Крім того, зміна складу рідкої фази може привести до збільшення $\alpha_{\text{т-р}}$ до $(\alpha_{\text{т-р}})'$. В цьому випадку, як треба з умови проникнення рідкої фази в контакт із $\alpha_{\text{т-т}} > 2\alpha_{\text{т-р}}$, здатність сплаву до формування каркаса повинна підвищитися за рахунок зменшення частки контактів, в яких до легування $\alpha_{\text{т-т}} \approx 2\alpha_{\text{т-р}}$, тому що $2(\alpha_{\text{т-р}})'$ перевищить $\alpha_{\text{т-т}}$. Навпаки, зниження $\alpha_{\text{т-р}}$ до $(\alpha_{\text{т-р}})''$ буде сприяти зменшенню здатності сплаву до формування каркаса, тому що контакти, у вихідному стані яких $\alpha_{\text{т-т}} \approx 2\alpha_{\text{т-р}}$, будуть розділятися розплавом доти, поки $0 < (\alpha_{\text{т-т}}) < 2\alpha_{\text{т-р}}$ не наблизиться до $2\alpha_{\text{т-р}}$ менше $2(\alpha_{\text{т-р}})''$. В цьому випадку в структурі сплаву повинне зменшуватися $S_{\text{WC-WC}}$ і збільшуватися $S_{\text{WC-Co}}$.

Оскільки контактів, в яких $\alpha_{\text{т-т}} \approx 2\alpha_{\text{т-р}}$, може бути дуже багато, легування сплавів WC–Co добавками, що впливають на $\alpha_{\text{т-р}}$, повинне бути перспективним способом управління станом скелета в сплавах WC–Co.

Якщо на стадії ущільнення пресовки на поверхні частинок WC будуть спостерігатися адсорбція і хемосорбція легуючих елементів, величини $\alpha_{\text{т-р}}$ і $\alpha_{\text{т-т}}$ можуть суттєво змінитися, що призведе до зміни їхнього впливу на процес формування карбідного скелета. Тому при виборі легуючих елементів необхідно звертати увагу не тільки на їхній вплив на $\alpha_{\text{т-р}}$ і $\alpha_{\text{р-г}}$, але і на їхню здатність адсорбуватися або хемосорбуватися на відповідних гранях WC.

3.3.3. Обґрунтування впливу зовнішніх сил на формування карбідного скелета при спіканні пресовок із суміші порошків WC і Co

Крім легування, існують також інші способи впливу на контакти з проміжною невідповідністю, у тому числі *прикладання зовнішніх сил*. При цьому при прикладенні сил, що розтягують зразок, вплив капілярних сил, що стискають зразок, і сил поверхневого натягу $\sigma_{\text{т-р}}$ на величину $\alpha_{\text{к}}$ буде знижуватися і розплав (WC–Co) зможе проникати в границі WC–WC, в яких $\alpha_{\text{т-т}} \approx 2\alpha_{\text{т-р}}$. В граничному випадку може бути досягнуто такий стан, коли всі границі WC–WC з $\alpha_{\text{т-т}}$ зникнуть і залишаться тільки границі WC–Co і WC–WC з проміжним значенням $\alpha_{\text{т-т}}$. Відмінна риса таких сплавів буде полягати в тому, що границі WC–WC з $\alpha_{\text{т-т}}$ будуть відсутні в сплавах з незначним вмістом зв'язки, що може кардинально змінити властивості сплаву після його охолодження при дії розтягуючих сил.

Додаток стискуючих зусиль може здійснюватися двома способами: стиском зразка твердим вантажем або газом. Ці два випадки навантаження можуть по-різному впливати на каркасність скелета спеченого сплаву.

При прикладанні твердого вантажу, що не змочується евтектикою WC–Co, найчастіше буде реалізовуватися одноосьовий напружений стан. При цьому зовнішній вплив буде здійснюватися переважно через частинки WC, приводячи до зближення центрів частинок за рахунок прискорення їхнього крипу і відповідно до збільшення питомої площі міжкарбідної поверхні S_{WC-WC} в контактах, на яких $\alpha_{T-T} \approx 2\alpha_{T-P}$ або α_{T-T} незначно перевищувало $2\alpha_{T-P}$.

Площа окремих контактів з $\alpha_{T-T} \approx 0$ буде збільшуватися тільки в контактах з ідеальною відповідністю. Нові контакти з $\alpha_{T-T} \approx 0$ будуть виникати тільки в тих місцях, де $0 < \alpha_{T-T} \approx 2\alpha_{T-P}$, коли під впливом зовнішнього тиску почнеться підстроювання кристалічних ґраток контактуючих частинок по механізму рекристалізації або припікання.

При додатку твердого вантажу, частинки повинні розділитися тільки у випадку, якщо між поверхнями вантажу і зразка буде перебувати плівка з евтектичного розплаву (WC–Co), тому що в цьому випадку вантаж буде діяти через рідину. Такий варіант буде відповідати насиченню сплаву розплавом евтектики [89] з додатковим впливом зовнішнього тиску на розплав. При цьому поки на поверхні зразка існує плівка розплаву насичення зразка розплавом буде прискорюватися, але повнота розділення частинок при досягнутому вмісті зв'язки в сплаві не повинна змінюватися. Після повного вдавнення плівки розплаву в зразок формування скелета буде відбуватися так само, як під дією твердого вантажу на сплав з більшим вмістом зв'язки.

При прикладанні зовнішніх сил за рахунок зміни тиску газового середовища може бути 2 випадки: при тиску газового середовища більше атмосферного в зв'язку з великою рухливістю рідкої фази, в присутності якої відбувається спікання зразка після зникнення відкритої пористості, насамперед будуть зникати великі пори (> 50 мкм), а потім дрібні. Після заповнення всіх пор може розвиватися процес розділення частинок WC в місцях, де $\alpha_{T-T} \approx 2\alpha_{T-P}$, тому що більш рухлива рідка фаза буде вдавлюватися

в зразок, викликаючи повороти й зсуви частинок WC. При дуже високому тиску газового середовища, коли зовнішній тиск буде значно перевищувати капілярний, в сплаві можуть залишитися тільки границі з $\alpha_{T-T} \ll 2\alpha_{T-p}$ або з $\alpha_{T-T} \approx 0$, тобто в структурі зразка зменшаться S_{WC-WC} і C_{WC-WC} . При тиску газового середовища нижче атмосферного S_{WC-WC} і C_{WC-WC} , найімовірніше, будуть збільшуватися і розплав повинен видавлюватися на поверхню зразка внаслідок зближення центрів частинок WC під дією поверхневого натягу σ_{T-p} і капілярного тиску в менісках. Такий висновок підтверджується появою плівки Co на поверхні зразків, що спікалися у вакуумі [77]. При великих витримках рідка фаза повинна видавитися з об'єму зразка повністю або до такого стану зв'язки коли вона перестане бути рідиною, а перетвориться в малорухливі адсорбовані на поверхнях WC–WC шари зв'язки, які не будуть видавлюватися з об'єму зразка силами поверхневого натягу на границях твердоадсорбований шар зв'язки.

3.3.4. Обґрунтування впливу на формування карбідного скелета термічної та термомеханічної обробок

Виходячи з підходу, що пропонується, слід зазначити, що на стан карбідного скелета можна впливати також *шляхом термічного і термомеханічного впливу на остаточно спечені тверді сплави при температурі їх твердофазного стану або при наявності в них рідкої фази*.

До подібних впливів відноситься *повторне спікання твердих сплавів в присутності рідкої фази в зразку*. Особливість такого спікання полягає в тому, що нагрівається зразок, що, уже має карбідний скелет, що сформувався, і леговану вольфрамом і вуглецем зв'язку. Крім того, у ньому існують досить високі залишкові напруги: стискаючі в зернах WC і розтягуючі в зв'язці, під впливом яких деякі зерна WC розтріскуються [25].

При нагріванні такого зразка залишкові напруги поступово зменшаться, що приведе до розширення карбідного скелета. Через

неоднорідність розширення на окремих ділянках скелета можуть виникнути мікротріщини. При температурі вище температури плавлення евтектики (WC–Co) ці мікротріщини заповнюються рідкою фазою, частинки WC придбають характерні для таких умов форми розчинення, а потім форми повторного росту (фактор 7 табл. 3.1 А). В процесі розчинення WC в Co в сплаві можуть зникнути найменш досконалі контакти WC–WC, а при повторному росту частинок WC в скелеті виникнуть напруги, що розтягують. Це приводить до появи в скелеті нових мікротріщин. Все це буде накладати деякі особливості на процес формування карбідного скелета при повторному спіканні. В цьому зв'язку вивчення поведінки карбідного скелета при термомеханічному впливі на остаточно спечений зразок також становить значний інтерес. Аналогічні явища будуть спостерігатися і при багаторазовому повторному спіканні. Істотний вплив на стан карбідного скелета можна чекати також при гарячому куванні, штампуванні і гнутті твердих сплавів.

3.3.5. Узагальнення уявлень про процес формування карбідного скелета в вольфрамових твердих сплавах

На основі проведеного феноменологічного аналізу можна сформулювати наступні основні положення про процес формування тугоплавкого скелета при наявності розчинення карбиду вольфраму в розплаві зв'язуючого металу:

1. тугоплавкий скелет є об'ємне пористе утворення частинками тугоплавкої складової композита, що контактують між собою окремими ділянками зовнішньої поверхні;

2. тугоплавкий скелет при вільному спіканні в кінцевому вигляді формується під час рідкофазної стадії спікання композита, яка на початку утворення рідкої фази характеризується переміщенням частинок одна відносно одної під дією гравітації та капілярних сил з забезпеченням

максимально можливого ущільнення, а в кінці - поступовим самочинним наближенням форми частинок і стану міжчастинкових контактів до їх сталого стану;

3. при вмісту в композиті тугоплавкої складової в межах 35-95 % (об'ємних) поровий простір тугоплавкого скелета повністю заповнений безперервною рідкою зв'язуючою фазою, яка стискає скелет за рахунок менісків, розташованих в місцях виходу на поверхню композита капілярів, що пронизують об'єм композитного тіла;

4. в такому стані скелет повинен постійно деформуватися, зменшуючи свою пористість, поки капілярний тиск в менісках врівноважиться пружними напруженнями в міжчастинкових контактах;

5. в подальшому зближення частинок одна до одної повинно здійснюватися за рахунок капілярних сил в менісках та поверхневого натягу, що існує на поверхні тверде-рідке тіло, бо поверхнева енергія $\alpha_{т-р}$ має тенденцію до самочинного зменшення;

6. після зникнення менісків рідка зв'язуюча фаза силами поверхневого натягу $\sigma_{т-р}$ повинна витіснитися з порового простору тугоплавкого скелета, розтікаючись по поверхні композитного тіла і стікаючи по ній під дією гравітації на підкладку, до утворення композита з практично відокремленими одне від одного включеннями рідкої фази і сіткою міжчастинкових границь різної досконалості і відповідно різними $\alpha_{т-т}$;

7. після утворення в скелеті закритої пористості включення рідкої фази будуть знаходитися під тиском через наявність навколо них поверхонь з різними поверхневими натягами $\sigma_{т-р}$, характерними для відповідних граней кристала, що огранюють рідке включення; через різні значення $\sigma_{т-р}$ і $\alpha_{т-т}$ пора буде деформуватися, витягуючись у пласке утворення;

8. через неоднорідність температури по перерізу зразка (в центрі зразка менша, а на зовнішній поверхні вища), це пласке утворення буде мігрувати до поверхні зразка;

9. в кінці кінців, вся рідка фаза витісниться на поверхню зразка;

10. в подальшому за рахунок збиральної рекристалізації повинні зникнути границі тверде-тверде, тобто тверда фаза повинна стати одним монокристалом, покритим рідкою фазою, в якій монокристал прийме рівноважну форму;

11. такому стану ніякими діями, крім механічного подрібнення або повного розчинення твердої фази в рідкій, змінювати стан системи вже не можливо.

Тому тільки тоді, коли в системі утвориться один монокристал покритий рідкою фазою, можна стверджувати, що система прийшла до рівноважного стану. Всі проміжні стани необхідно вважати метастабільними. Серед описаних стадій процесу є швидкоплинні, а є й довготривалі, тобто лімітуючі, тому для досягнення твердою фазою монокристалічного стану необхідні дуже великі витримки.

Спікання твердих сплавів систем WC–Co і WC–Ni в присутності рідкої фази здійснюється при невеликих витримках, щоб уникнути аномального росту зерен WC, що призводить до неоднорідності структури твердого сплаву і погіршення його експлуатаційних властивостей, тобто процес змін карбідного скелета переривається на стадії, коли пройшло повне ущільнення і лише частково пройшли процеси формування границь WC–WC, росту зерен WC і зміни форми зерен WC.

На основі викладеного опису процесів формування карбідного скелета в спечених вольфрамових твердих сплавах нами запропоновано формулювання поняття карбідного скелета, якого, не зважаючи на більше ніж 90-річний (з 1923 року) термін існування твердих сплавів, не існувало:

КАРБІДНИЙ СКЕЛЕТ- це просторова ферма зі зв'язуючими ланками випадкової довжини, що складаються з частинок тугоплавкої фази, кристалічні ґратки яких стохастично розташовані одна відносно одної, що обумовлює формування між частинками **контактів з різним ступенем реалізації принципу орієнтаційної, розмірної і хімічної відповідності** а

також їх різною міцність та здатність до трансформації при дії зовнішніх сил, та середовища, в якому пресовка спікається.

Виходячи з послідовності подій до прийнятою до завершення процесу спікання твердих сплавів можна зробити висновок, що управління станом тугоплавкого скелета можна здійснювати пришвидшуючи, чи гальмуючи ту чи іншу стадію процесу наближення системи до рівноважного стану. Наприклад, змінюючи температуру спікання, тривалість витримки, розміри, форму, степінь наклепу частинок тугоплавкої складової і легування зв'язки, а також дією зовнішніх сил.

В деяких випадках, коли управління розпочати з середини процесу, можна за рахунок роботи зовнішніх сил повернути процес у зворотному напрямку, але при цьому необхідно буде враховувати наявність в системі зовнішніх сил.

Ефективність керування процесом трансформації тугоплавкого скелета в цьому випадку буде залежати від співвідношення величин внутрішніх і зовнішніх сил, а також від швидкості елементарних процесів, які виникають під дією зовнішніх сил на систему.

Слід підкреслити, що наведені в даному параграфі уявлення про процес формування карбідного скелету можуть бути реалізовані тільки тоді, коли кількість рідкої фази в системі і температури спікання недостатні для повного розчинення твердої фази.

3.3.6. Визначення перспективних способів впливу на стан карбідного скелета при спіканні пресовок із суміші порошків WC і Co

На підставі викладеного в розділі 3.2 аналізу, нами зроблений прогноз можливих способів впливу на процес формування карбідного скелета, у якому присутні різні типи контактів WC–WC з $0 \leq \alpha_{T-T} < 2\alpha_{T-ж}$ (табл. 3. 2).

Таблиця 3.2

Прогноз способів впливу на формування карбідного скелета в твердих сплавах

№ п/п	Фактор	Способи впливу
1	Вплив на рівномірність розподілу Со в об'ємі суміші	1. Тривалий розмел суміші 2. Хімічне осадження Со на крупнозернистий порошок WC 3. Плазмове напилювання Со на крупнозернистий порошок WC
2	Вплив на вихідну площу контакту частинок WC	1. Забезпечення заданої форми частинок WC (округла, призматична, поліедрична) 2. Забезпечення вузької фракції заданих розмірів частинок WC 3. Готування сумішей фракцій частинок WC різного розміру (слабо й сильно розрізняються за розмірами, комбінованих)
3	Вплив на площу контакту WC–WC у процесі перекристалізації через рідку фазу	1. Забезпечення заданих температури стаціонарного спікання й витримки 2. Динамічне, швидкісне спікання 3. Додавання субмікро- і нанофракцій WC у суміш для прискорення насичення Со-фази атомами W і C 4. Термоциклювання в області рідкофазного спікання без переходу через лінію солідус системи WC–Со 5. Легування Со-фази W і C для забезпечення насичення її W і C
4	Вплив на площу границь WC–WC осадженням WC з розплаву (WC + Со) при охолодженні сплаву з температури спікання	1. Повільне охолодження 2. Прискорене охолодження 3. Загартування. 4. Термоциклювання з переходом через лінію солідус системи WC–Со
5	Вплив на стан границь WC–WC при повторному нагріванні	1. Низькотемпературний відпал (нижче T початку формування термічних напруг ($\approx 700^\circ\text{C}$)) 2. Високотемпературний відпал (при $700^\circ\text{C} < T \leq 1250^\circ\text{C}$) 3. Повторне спікання при $1500^\circ\text{C} > T > T_{\text{солідус}}$
6	Вплив на капілярний тиск	1. Зміна розміру частинок з метою зміни радіуса мікрomenіска. 2. Легування для зміни $\sigma_{\text{p-r}}$. 3. Легування для зміни $\sigma_{\text{т-р}}$.
7	Зовнішній вплив при спіканні	1. Одновісне розтягування 2. Одновісне стискання 3. Плоский напружений стан (заневолювання усадки на оправленнях) 4. Об'ємний стиск газовим середовищем
8	Вплив на шорсткість граней частинок WC	1. Овалізація вихідних частинок WC 2. Легування для впливу на грані WC, що швидко та повільно ростуть 3. Зміна нормального механізму росту на тангенціальний
9	Вплив на стан наклепу частинок WC після розмелу	1. Відпал частинок WC на твердофазній стадії спікання при $T \approx 1300^\circ\text{C}$ 2. Відпал частинок WC всередині інтервалу плавлення подвійної евтектики ($1340\text{--}1370^\circ\text{C}$)
10	Вплив на процес формування границь WC–WC з $\alpha_{\text{т-т}} \approx 0$	1. Швидкість нагрівання й витримки на твердофазній стадії спікання (при $T \leq T_{\text{солідус}}$) 2. Швидкість нагрівання на рідкофазній стадії спікання при $T_{\text{солідус}} < T < T_{\text{витримки}}$ 3. Використання інгібіторів або промоутерів росту зерен WC при спіканні

З табл. 3. 2 слідує, що способів впливу на стан карбідного скелета з різними типами контактів WC–WC у твердих сплавах досить багато. Тому проблема ідентифікації цих контактів і їх кількісної оцінки є досить актуальною.

Як бачимо, способів цілеспрямованого впливу на стан карбідного скелета у твердих сплавах WC–Co, укріплюючи або послаблюючи його, досить багато. З цього можна зробити висновок, що дослідження з виявлення найбільш ефективних способів впливу на стан карбідного скелета твердих сплавів WC–Co і оптимальних сполучень цих способів мають значну перспективу для отримання композитів з заданим станом карбідного скелета.

На формування міжкарбідних контактів може впливати також *перенесення атомів W і C з опуклих ділянок частинок до границі контакту* з максимальним значенням α_{T-T} та проміжним значенням α_{T-T} , тому що атоми W і C в цьому місці перебувають в енергетично більш вигідному стані і їхніх концентрацій в рідкій фазі менше, ніж біля виступів. Для забезпечення значного ефекту в цьому випадку необхідно здійснювати тривалі витримки при рідкофазному спіканні. Однак це може привести до значного збільшення розмірів зерен WC, що не завжди бажано. В зв'язку з цим використовувати такий метод доцільно тоді, коли необхідно забезпечити більшу пластичність сплаву та його K_{IC} .

Аналогічне збільшення площі контактів з максимальним значенням σ_{T-T} і проміжним значенням α_{T-T} повинне спостерігатися *при охолодженні сплаву з температури спікання* внаслідок переважного виділення в місцях цих контактів атомів W і C з розплаву при охолодженні до лінії солідус, а також *при евтектичному перетворенні і розпаді твердого розчину атомів W і C у Co-фазі* при подальшому охолодженні сплаву. Управляти цими процесами можна тільки шляхом регулювання швидкості охолодження сплаву з температури спікання як на рідкофазній, так і на твердофазній стадіях спікання.

Необхідно відмітити, що аналогічні явища і процеси будуть відбуватися не тільки в системі WC–Co, а і в інших двофазних системах, що отри-

муються з суміші порошків твердої тугоплавкої фази і пластичного металу, яка піддається розмелу, пресуванню брикетів і наступному спіканню в присутності рідкої фази. Найбільш повно розглянуті в системі WC–Co явища будуть відбуватися в системі WC–Ni, діаграма стану якої подібна до діаграми стану системи WC–Co. В системі WC–Fe крім розглянутих явищ будуть відбуватися додаткові процеси пов'язані з фазовим перетворенням в Fe, що вимагає додаткового аналізу. Тому в даній роботі досліджено процес формування карбідного скелета в системах WC–Co та WC–Ni.

3.4. Висновки до розділу

1. На основі 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.

2. На підставі аналізу процесів, що відбуваються при спіканні карбиду вольфраму і двофазних твердих сплавів WC–Co, виявлені фактори, що сприяють і перешкоджають формуванню карбідного скелета в твердих сплавах WC–Co.

3. Проаналізовано можливості керування станом карбідного скелета в твердих сплавах і показано, що існує багато способів впливу на нього.

4. Запропоновано перспективні способи впливу на формування карбідного скелета у твердих сплавах WC–Co.

5. Для експериментальної перевірки впливу технологічних факторів на формування карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів вибрані наступні:

- вплив вмісту зв'язки в твердих сплавах системи WC–Co, з метою визначення стану карбідного скелета в стандартних марках твердих сплавів;
- вплив легування на стан карбідного скелета твердого сплаву BK8, з метою дослідження змін в скелеті в межах однієї марки сплаву та як способу управління його станом з метою підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей сплаву;
- вплив нестандартних методів спікання під розтягуючими та стискаючими навантаженнями, з метою управління станом карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів BK15;
- вплив сили гравітації, при спіканні довгомірних заготовок із сплаву BN25, на стан його карбідного скелета.

Для експериментальної перевірки впливу вибраних технологічних факторів на стан карбідного скелета, виходячи зі сформованих уявлень про карбідний скелет є доцільним удосконалення методів його дослідження, з точки зору формування в структурі карбідного скелета твердих сплавів контактів з різним ступенем реалізації принципу орієнтаційної, розмірної і хімічної відповідності. Якщо виходити з енергетичного стану границь WC–WC, який характеризується значеннями поверхневої енергії $\alpha_{\text{т-т}}$ від $\alpha_{\text{т-т}} = 0$ (при ідеальній відповідності) до $\alpha_{\text{т-т}} = \alpha_{\text{т-р}}$ (при повній невідповідності) і проявляється в різній здатності травимості контактів з різним $\alpha_{\text{т-т}}$ хімічними реактивами.

В результаті такої класифікації, можна виділити 2 крайніх стани границь, що можуть виявлятися при травленні і 1 проміжний: границі WC–WC із значною невідповідністю кристалічних ґраток (сильно травляться, WC–WC(п)), границі WC–WC з ідеальною відповідністю кристалічних ґраток (не травляться, WC–WC(и)), границі WC–WC з проміжною відповідністю кристалічних ґраток (слабо травляться, WC–WC(п)).

РОЗДІЛ 4

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ОЦІНЮВАННЯ СТАНУ КАРБІДНОГО СКЕЛЕТА ВОЛЬФРАМОВИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

За основну характеристику карбідного скелета, що виражається кількісно та враховує міжфазні WC-Co та міжзеренні WC-WC границі в структурі твердих сплавів прийнято коефіцієнт суміжності карбідних зерен. При існуючому методі експериментального визначення коефіцієнта суміжності S_{WC-WC} враховуються лише видимі після травлення границі WC-WC. Наявність різних типів видимих і невидимих (ідеальних) границь не враховується. Однією з причин відсутності врахування різних типів границь є проблема отримання чітких границь WC-WC. Тому удосконалення методу передбачає розробку оптимальних режимів травлення для чіткого виявлення карбідного скелета і створення можливостей для кількісної оцінки вмісту границь з різним ступенем реалізації принципу орієнтаційної, розмірної та хімічної відповідності кристалографічних площин кристалів, що контактують при утворенні границі, в тому числі границь з ідеальною відповідністю. Визначення вмісту різних типів границь WC-WC та коефіцієнта суміжності зерен WC в різних типах границь дозволить визначити вклад у значення величини загального коефіцієнта суміжності кожного окремого виду границь. Також, для дослідження стану карбідного скелета важливо виявити його, як окремо існуючий фізичний об'єкт, який можна безпосередньо досліджувати. Для цього необхідно розробити способи його виявлення і оцінювання. Поява значної кількості нових характеристик структури твердих сплавів призведе до підвищення працездатності та часу оцінювання структурного стану твердих сплавів, тому нагальною стає необхідність комп'ютеризації процесу металографічного аналізу з застосуванням програмного забезпечення. Сукупність усіх намічених до розробки методів дозволить отримати принципово нові характеристики твердих сплавів, про

які було відзначено у розділі 3, зменшити вплив суб'єктивного фактора і поліпшити умови праці металографа.

Для повної завершеності даного розділу необхідно розробити технологічну інструкцію і впровадити її в практику металографічних досліджень в ІНМ і на промислових підприємствах, що виготовляють вироби з твердих сплавів. Використання удосконаленого методу відкриває можливість не тільки протестувати чутливість удосконаленого методу, а кількісно оцінити вплив різних технологічних факторів на стан карбідного скелета твердих сплавів і надати практичні рекомендації щодо перспектив використання конкретних технологічних факторів.

4.1. Дослідження впливу реактивів на формування зображення структури компактних зразків спеченого твердого сплаву

В розділі 3 обґрунтовано, що в компактному зразку спеченого твердого сплаву повинні бути границі WC-WC з різною поверхневою енергією, які, відповідно, повинні і по різному травитися реактивами, що використовуються при металографічному аналізі структури твердих сплавів. На ступінь травимості може впливати не тільки стан границі, а й сама технологія травлення, до якої відносяться хімічний склад реактиву, температура травлення, тривалість травлення і послідовність травлення. Тому в даній роботі технології травлення була приділена значна увага.

4.1.1. Визначення впливу послідовності застосування реактивів і витримки при травленні на чіткість зображення мікроструктури твердих сплавів

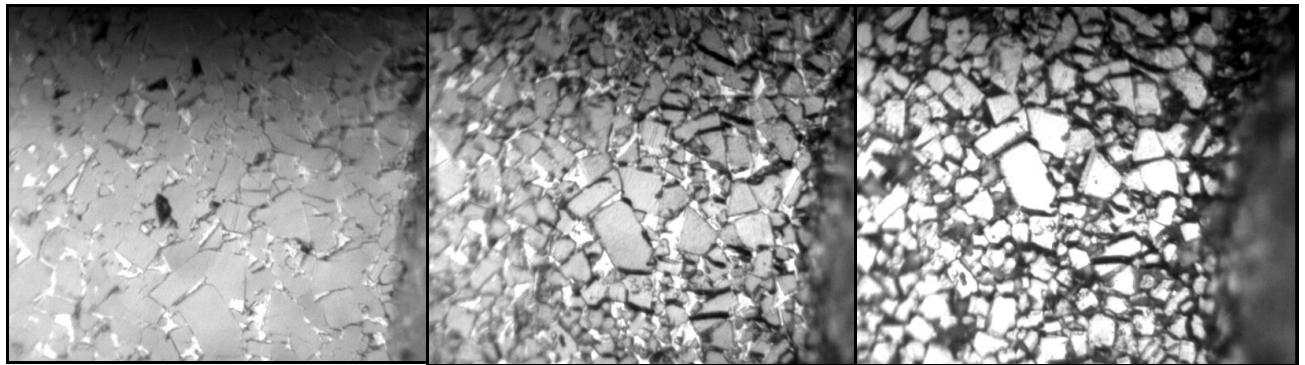
В зв'язку з тим, що метою даної роботи є визначення кількості різних типів границь WC-WC та розрахунок коефіцієнтів суміжності в кожному типі границь, то зображення мікроструктури повинні бути максимальної чіткості, оскільки від цього буде залежати похибка при вимірюваннях кількості різних типів границь.

При металографічному аналізі структури твердих сплавів для виявлення їх фазових складових використовують 2 основних реактива, які було наведено в табл. 2.4 (розд. 2.4). До них відносять насичений розчин FeCl_3 в HCl (надалі FeCl_3) та реактив «Муракамі». В літературних джерелах інформація щодо послідовності їх застосування є суперечливою. В [5] наводиться інформація про те, що при дослідженні шліфів в оптичний мікроскоп необхідно спочатку застосовувати реактив, що видаляє зв'язку (FeCl_3), причому рекомендований час травлення коливається від 20 секунд (в виданні 1976 року) до 5 хвилин (в виданні 1962 року), а потім реактив, що виявляє границі WC–WC (Муракамі). Там же вказується на те, що при дослідженні границь WC–WC в електронний мікроскоп, з метою досягнення максимальної якості зображення мікроструктури, необхідно застосовувати спочатку реактив Муракамі (час травлення 3-6 хв.), а потім FeCl_3 (час травлення 2-3 хвилини)(в виданнях 1962 та 1976 років). В ГОСТ 9391–80 послідовність застосування реактивів ідентична з [5](1976 р.). В публікаціях останніх років інформація щодо виявлення границь зерен WC також не однозначна. В ряді досліджень [69, 71] використовують твердосплавні зразки з шліфами, що травлені тільки реактивом Муракамі від 10 с до 2 хв.

Тому нами були проведені спеціальні дослідження для перевірки впливу послідовності застосування стандартних реактивів на якість зображення мікроструктури твердих сплавів після травлення. Оскільки прийнято для визначення послідовності використання тільки 2-х реактивів, то послідовності може бути лише 2: реактив Муракамі + FeCl_3 (послідовність 1) чи FeCl_3 + реактив Муракамі (послідовність 2). Дослідження проводили на сплаві ВК10КС, щоб на зображенні чітко виявлялися як крупні, так і дрібні зерна WC. Час травлення було призначено, виходячи з ГОСТу 9391–80 максимальний для кожного з реактивів. Для FeCl_3 – 1 хв., для реактиву Муракамі – 5 хв., в обох випадках послідовностей.

Зображення мікроструктури сплаву ВК10КС в залежності від послідовності використання реактивів наведено на рис. 4.1 (а, б), з якого

видно, що кінцеві зображення мікроструктури при 2-х послідовностях травлення різні: більш чітким є зображення при використанні послідовності 2.



a

1. Не травлений

2. Травлений реактивом
Муракамі (5 хв.)

3. Травлений реактивом
Муракамі (5 хв.) +
 FeCl_3 (1 хв.)



б

1. Не травлений

2. Травлений FeCl_3
(1 хв.)

3. Травлений
 FeCl_3 (1 хв.) + реактив
Муракамі (5 хв.)

Рис. 4.1. Зміна зображення мікроструктури сплаву ВК10КС в залежності від послідовності застосування реактивів: 1 (*a*) та 2 (*б*)

Такі суттєві зміни можна пояснити тим, що застосування реактиву FeCl_3 на кінцевій стадії травлення призводить до утворення в результаті реакції окиснення продуктів реакції CoCl_3 та FeCl_2 , які при наступному промиванні зразків у воді погано видаляються з поверхні шліфа. В результаті між зернами WC залишається темна фаза, яка погіршує чіткість отриманого зображення мікроструктури.

Застосування реактиву Муракамі на кінцевій стадії травлення (рис. 4.1, *б*) приводить до більш повного видалення продуктів реакції (CoCl_3

та FeCl_2), що не видалилися при травленні FeCl_3 , і до окиснення границь зерен WC активним киснем, що утворюється при взаємодії компонентів реактиву Муракамі між собою. Після наступного промивання та висушування структура стає досить чіткою.

В результаті проведених досліджень встановлено, що для досягнення максимальної чіткості зображення структури сплаву необхідно дотримуватися наступної послідовності застосування реактивів:

1. Витравлення зв'язуючої фази шляхом дії на неї реактиву FeCl_3 ;
2. Виявлення границь зерен WC шляхом застосування реактиву Муракамі.

В даній роботі така послідовність використовувалась при всіх дослідженнях структури. Час травлення реактивом визначався для кожної марки сплаву окремо.

4.1.2. Визначення впливу реактиву Муракамі на границі WC–WC і обґрунтування основних типів границь

При феноменологічному аналізі формування структури спечених твердих сплавів було висловлено припущення, що границі WC–WC в твердих сплавах при дії на них реактивом Муракамі повинні поводити себе по-різному, оскільки мають різні значення поверхневої енергії, яка залежить від ступеня орієнтаційної, розмірної та хімічної відповідності. Для перевірки такої гіпотези в роботі досліджено вплив реактиву Муракамі, після травлення реактивом FeCl_3 , на ступінь травлення границь WC–WC. Травлення одного і того ж місця на шліфі проводили протягом 1–5 хв.

Встановлено, що зі збільшенням часу витримки при травленні від 1 до 5 хв. в сплаві є границі WC–WC, ширина яких значно збільшується. Тому можна вважати, що ці границі мають значну орієнтаційну, розмірну та хімічну невідповідність кристалічних ґраток. Позначимо такі границі WC–WC(н) і назвімо їх границями, що сильно травляться. Використання

програми *JMicroVision* дозволило записати профілі цих границь (рис. 4.2), з яких видно, що при травленні реактивом Мураками змінюється не тільки глибина, а і ширина профілю.

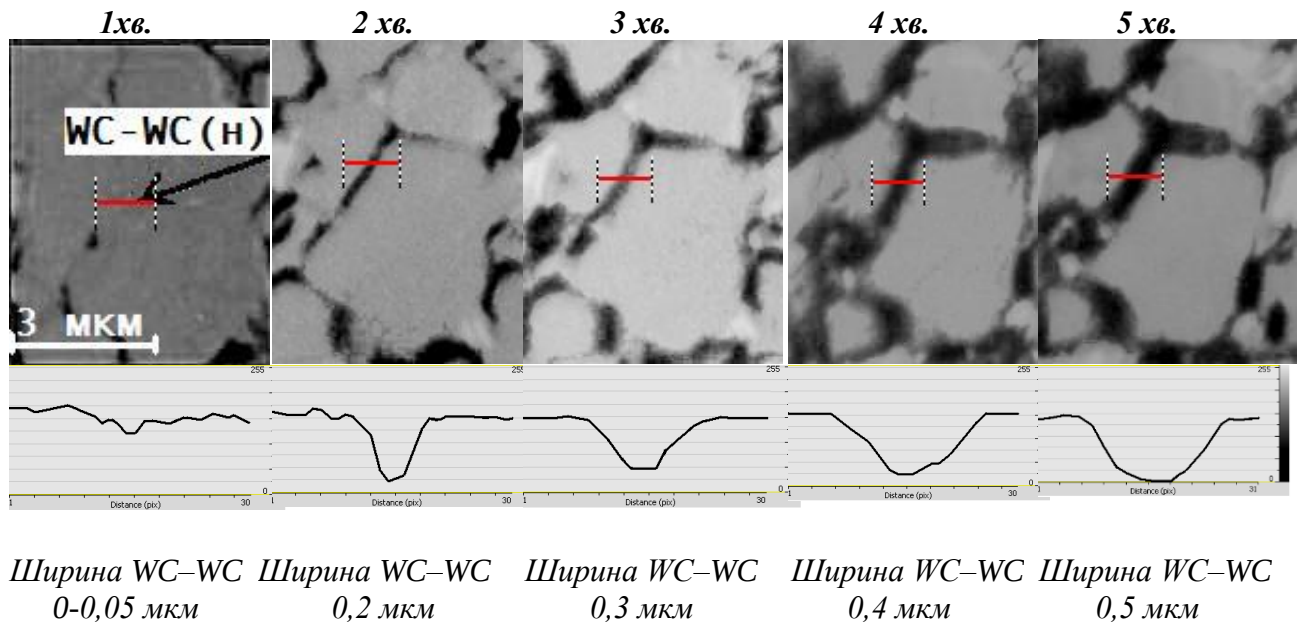


Рис. 4.2. Зображення границі WC–WC(н), що сильно травиться реактивом Мураками, отримане на оптичному мікроскопі МИМ-10 при збільшенні $\times 1000$ після різного часу травлення; і профілі тієї ж границі, отримані за допомогою програми *JMicroVision*.

Зміна ширини границі вказує на те, що в таких границях кристалічна ґратка WC сильно спотворюється і є термодинамічно нестабільною. Причому така спотвореність простягається на ширину не менше 0,5 мкм.

Використання способу травлення, при якому чітко проявляються дрібні елементи структури, дозволило встановити, що в структурі твердих сплавів при травленні їх реактивом Мураками крім границь, що сильно травляться, присутні границі, що виявляються на перших 2-х хвилинах дії реактиву, а при наступних травленнях зі збільшенням витримки вони залишаються незмінними. При витримках 3-4 хв. вони мають ширину значно меншу, ніж ті, що зі збільшенням витримки при травленні сильно травляться. Характерні зобра-

ження зміни ширини границь, що слабо травляться, відображається на їх профілограмах, рис. 4.3.

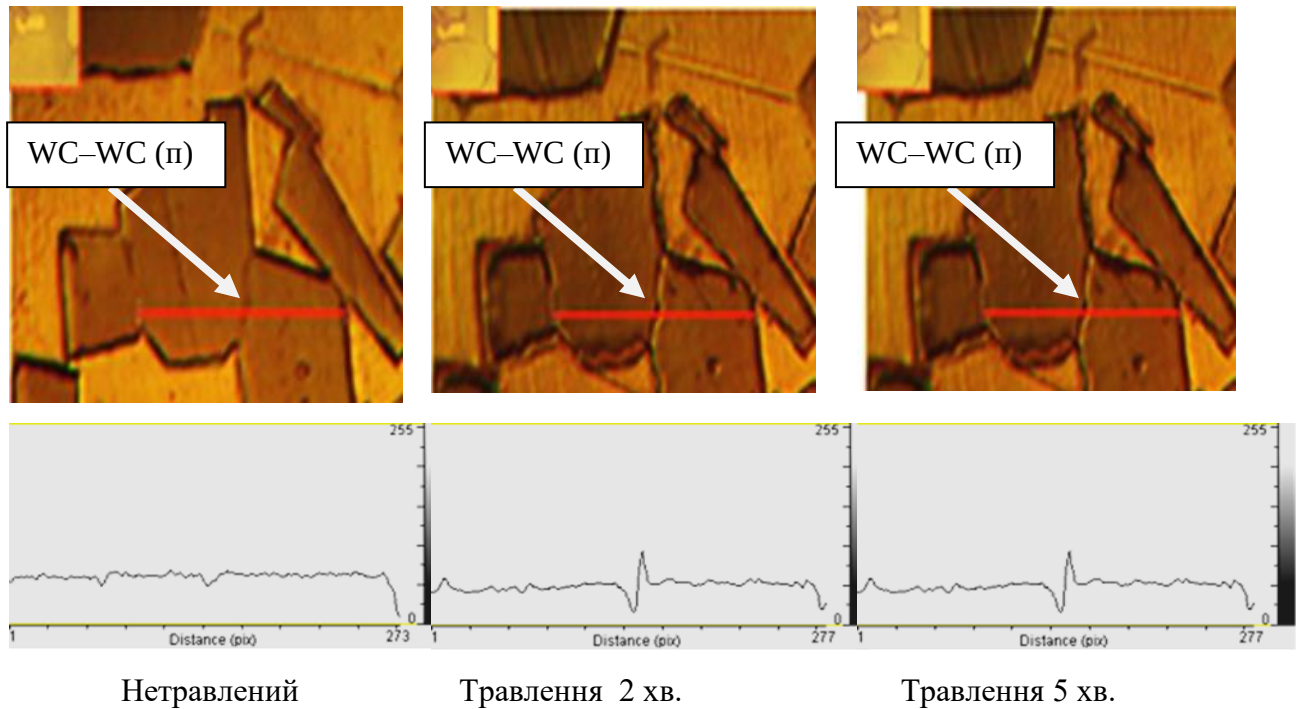


Рис.4.3. Зміна профілів границь, що слабо травляться і не змінюють свою товщину при травленні WC–WC(п)

Як видно з рис. 4.3 профілі границі, що слабо травляться, позначимо їх WC–WC(п), при травленні 2 хв. та 5 хв. реактивом Муракамі, не змінюють своєї ширини, що, ймовірно, обумовлено природою контактуючих граней кристалів, що утворюють границю WC–WC.

Експериментальним шляхом було також встановлено, що в структурі твердих сплавів при травленні їх реактивом Муракамі присутні зростки декількох зерен, границі між якими не виявляються при дії реактиву Муракамі. Назвемо таку границю умовно ідеальною і позначимо WC–WC(и). Для встановлення місця знаходження такої границі використовували теорему Вульфа, відповідно якої частинка в рівноважному стані повинна мати випуклу форму. Тому в роботі вважалося, що всі невикпуклі частинки мають границі з ідеальною розмірною, орієнтаційною і хімічною відповідністю (рис. 4.4, в, г).

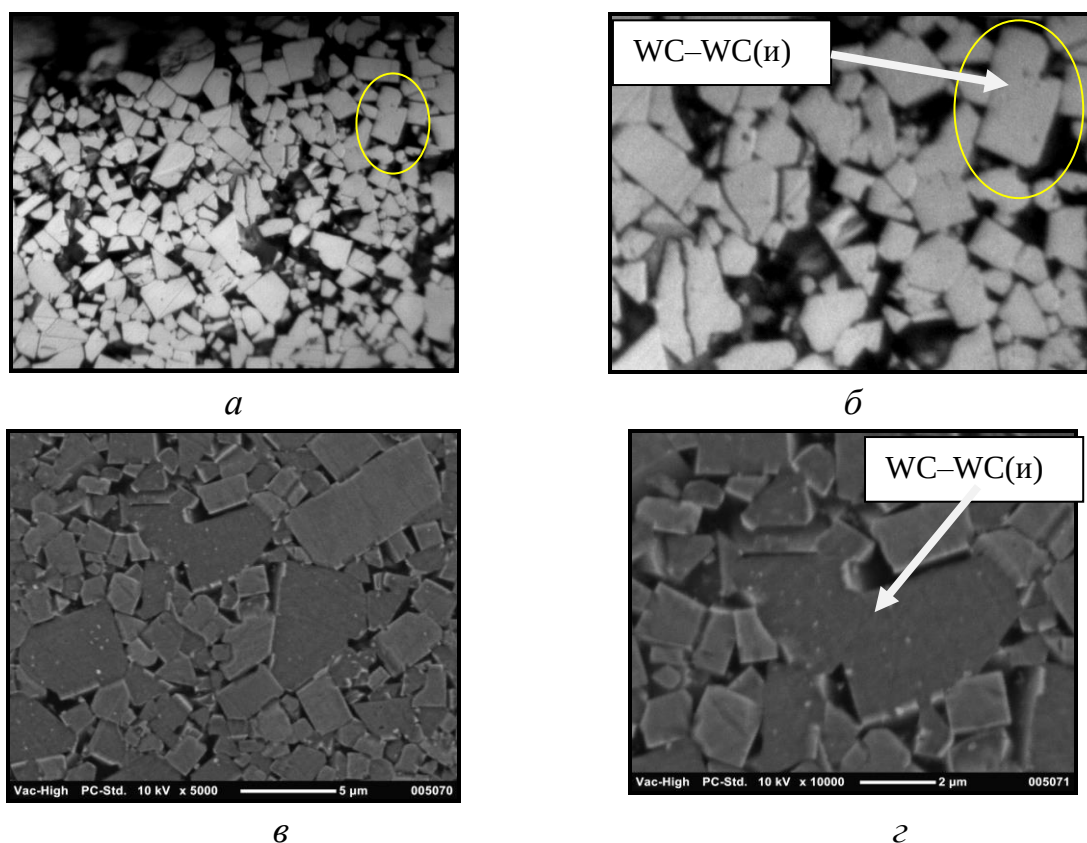


Рис. 4.4. Структура твердого сплаву ВК10КС з границями, що не виявляються при травленні реактивом Муракамі. Зображення отримано на оптичному мікроскопі МИМ-10 при збільшенні $\times 1000$ (*а*) та укрупнено в 2,5 рази (*б*) і на електронному мікроскопі JEOL JCM-5000 NeoScore при збільшеннях $\times 5000$ (*в*) та $\times 10000$ (*г*).

Як видно з рис. 4.4 такі границі можна спостерігати як в оптичний мікроскоп при збільшеннях $\times 1000$ (*а*, *б*), так і в електронний мікроскоп при збільшеннях до $\times 10000$ (*в*, *г*). Як видно з рис. 4.4 (*в*, *г*) границі, що не травляться реактивом Муракамі, не виявляються навіть в електронному мікроскопі при великих збільшеннях, що дозволяє обґрунтовано нам відносити цей тип границь до таких, що не травляться і не виявляються.

Характерні зображення профілів границь, що не травляться приведено в порівнянні з границею, що сильно травиться, для висвітлення змін, які відбуваються з границями WC–WC різних типів, що відбуваються при травленні реактивом Муракамі в структурі твердих сплавів.

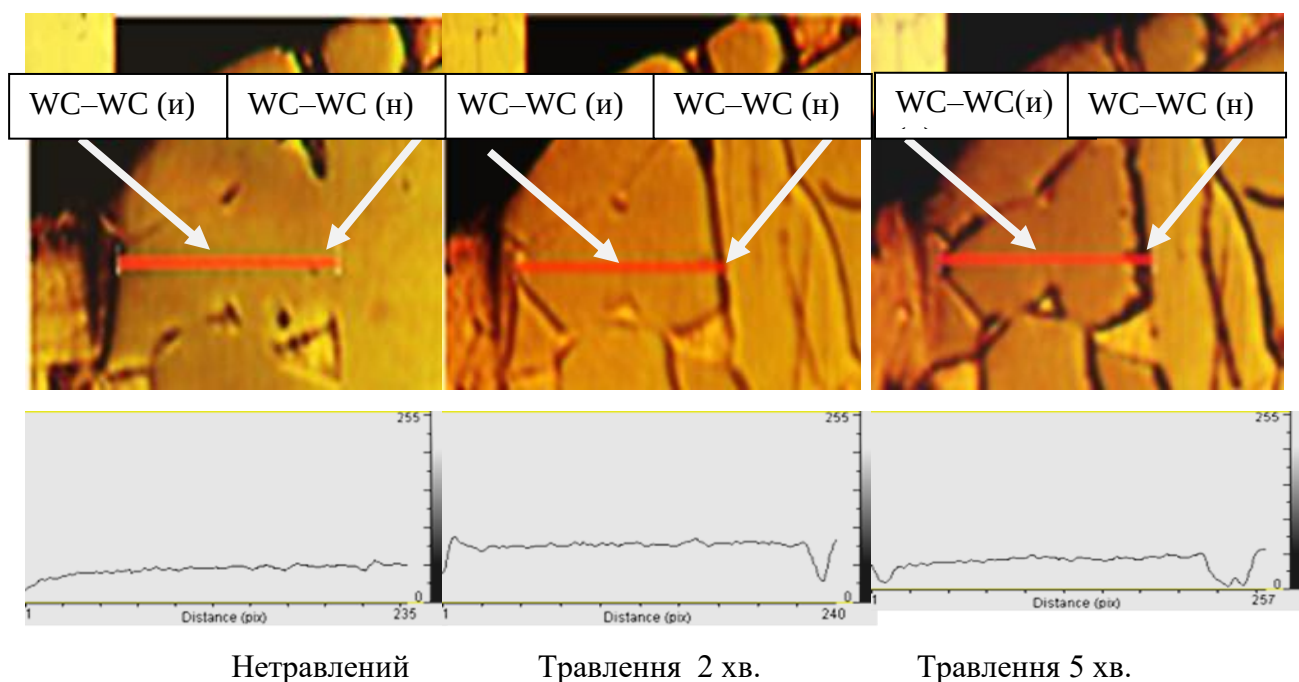


Рис.4.5. Зміна профілів границь, що не травляться WC–WC(и) та сильно травляться WC–WC(н) з часом дії реактиву Муракамі на них. Зображення отримані на оптичному мікроскопі МИМ-8М, при збільшенні $\times 700$

Як видно з рис. 4.5 при дослідженні границь різних типів, було виявлено зерно WC, що утворює по різні боки границі, що мають різний характер травлення. З одного боку це границі, що не травляться (WC–WC(и)) і з часом дії реактиву Муракамі не виявляються, а з іншого - границі, що сильно травляться (WC–WC(н)) та розширюються при травленні. Отриманий результат вказує на те, що одне й те ж зерно по різних напрямкам може мати різний ступінь реалізації принципу орієнтаційної, розмірної та хімічної відповідності. Про відсутність границі WC–WC(и) та наявність границі WC–WC(н) свідчать приведені на рис. 4.5 профілі цих границь.

Експериментальні результати наведені в параграфі 4.1.2 свідчать про те, що використання розробленої методики дозволяє чітко розділити три типи границь: що сильно травляться (WC–WC(н)), слабо травляться (WC–WC(п)) і не травляться (WC–WC(и)) реактивом Муракамі.

Тому наступним завданням в роботі було визначення ширини двох видимих типів границь: що сильно травляться (границі WC–WC, що після

травлення реактивом Мураками мають чітку границю, яка зі збільшенням тривалості травлення збільшує ширину) і, що слабо травляться (границі WC–WC, що після травлення не мають чіткої роздільності і зі збільшенням тривалості травлення практично не збільшують свою ширину).

4.2. Визначення ширини границь WC–WC з різною здатністю до травлення реактивом Мураками та границь WC–Co

З метою визначення ширини границь з різною здатністю до травлення реактивом Мураками структуру спечених зразків досліджували на оптичному мікроскопі МИМ-8М або МИМ-10 в світлому полі при збільшенні $\times 1000$ з застосуванням імерсійної олії для посилення оптичного ефекту. При цьому використовували об'єктив Апохромат імерсійний $F=2,8$; $NA=1,30$. Використання такого об'єктиву дозволяє розділити елементи структури, що мають розміри від 0,2 мкм (роздільна здатність мікроскопу D). Розраховується роздільна здатність за формулою:

$$D = \lambda / 2NA, \quad (4.1)$$

де λ - довжина хвилі світла ($\approx 0,55$ мкм), NA - числова апертура об'єктива.

Для досліджень використовували твердий сплав ВК10КС, оскільки він містить в своїй структурі, як дрібні, так і крупні зерна WC, що дозволить більш чітко визначити ширину границь WC–WC, значення якої відповідатимуть як середньозернистим, так і крупнозернистим сплавам.

Зображення мікроструктури досліджуваного зразка та шкали об'єкт-мікрометра фотографували за допомогою камери-відеоокуляра. Розмір зображення становив 1024x1280 пікселів.

За допомогою програм *Paint* або *Photoshop* визначали кількість пікселів в 1 мкм. При вказаних умовах фотографування співвідношення становить: 1 мкм вміщує 14 пікселів, або 1 піксель дорівнює 0,07 мкм.

Використання визначеного розміру пікселя в програмі *JMicroVision* дозволяє виміряти ширину границь як WC–WC, так і ширину прошарків WC–Co. Порядок визначення ширини границь WC–WC і прошарків WC–Co наведено на рис. 4.6. Спочатку в програмі Paint на зображенні мікроструктури проводимо січну, що пересікає всі елементи структури. Виміряні значення ширини кожного елемента структури, що потрапляє на січну, автоматично заносяться в пам'ять програми у вигляді таблиці даних (рис. 4.6). Потім дані аналізували в програмі *Excel*.

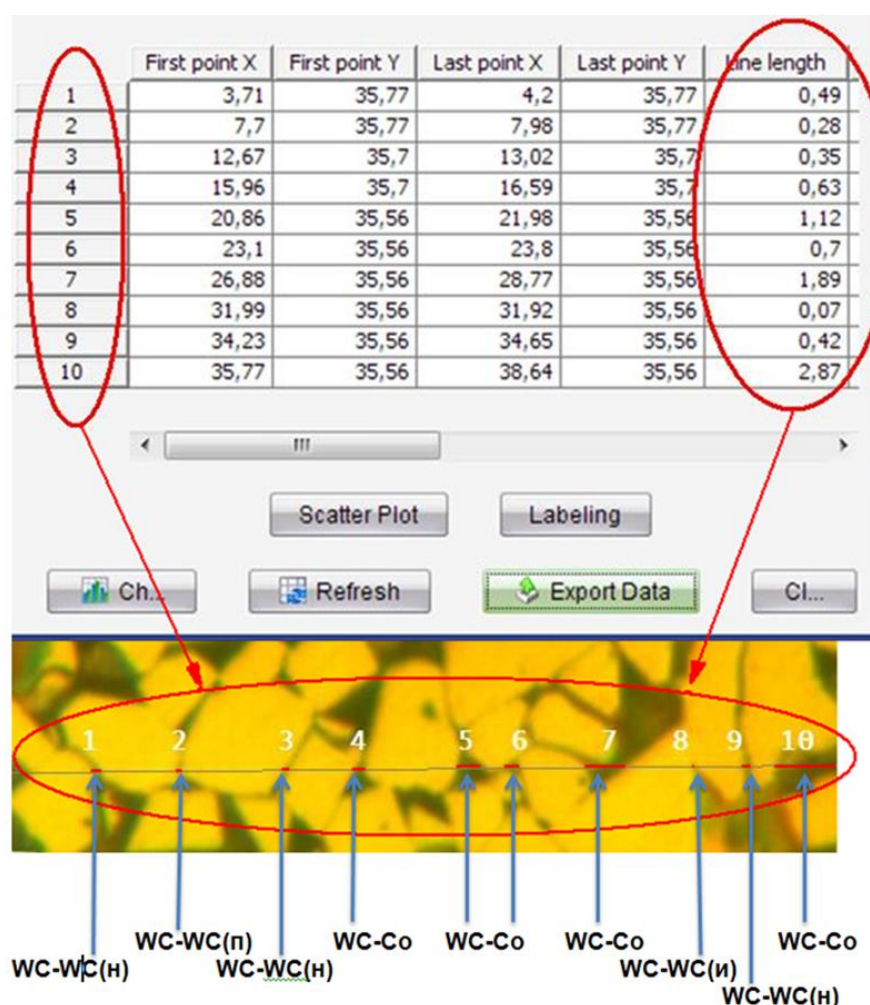


Рис. 4.6. Приклад лінійного аналізу зображення мікроструктури твердого сплаву BK10KC в програмі *JMicroVision* з визначенням ширини границь WC–WC

В результаті порівняння профілів границь та їх ширини встановлено, що границі WC–WC, що слабо травляться (номер 2 на рис. 4.6), мають ширину до 0,3 мкм, а границі WC–WC, що сильно травляться, мають ширину

0,3–0,5 мкм (номери 1, 3, 9 на рис.4.6). Границі WC–WC, з шириною, що перевищує 0,5 мкм (номери 4–7, 10 на рис. 4.6), відносили до прошарків Co. В твердих сплавах існує значний вміст прошарків Co, що мають ширину 0,5 мкм та більше, проте зафіксувати прошарки Co менше 0,5 мкм на нетравленому шліфі не вдається, а на травленому шліфі розрізнити прошарки WC–Co менші за 0,5 мкм також неможливо, оскільки і границі WC–WC можуть мати таку ширину. Тому було прийнято рішення, що на шліфі, травленому по описаному вище режиму (п. 4.2), прошарки до 0,5 мкм вважати за границі WC–WC, що сильно травляться, а всі що перевищують 0,5 мкм вважати прошарками Co.

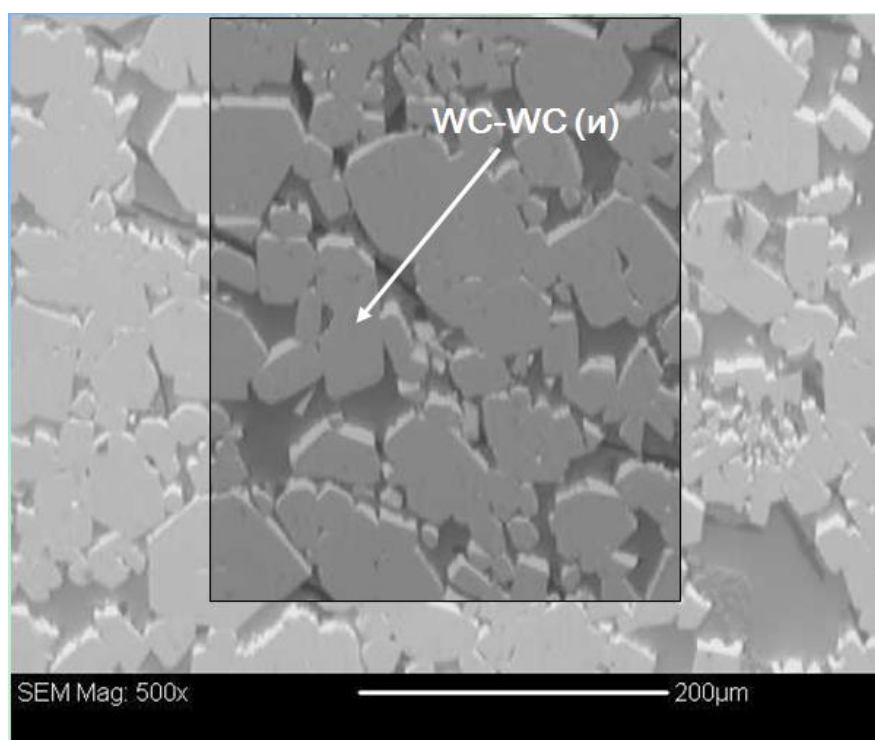
Границя 8, виходячи з форми контактуючих зерен, повинна існувати, але вона не травиться і на рис. 4.6 її позначили точкою, розміром 0,07 мкм, тому її відносимо до таких, що близькі до ідеальних.

4.3. Визначення кута розорієнтації зерен WC в структурі модельного сплаву BK28

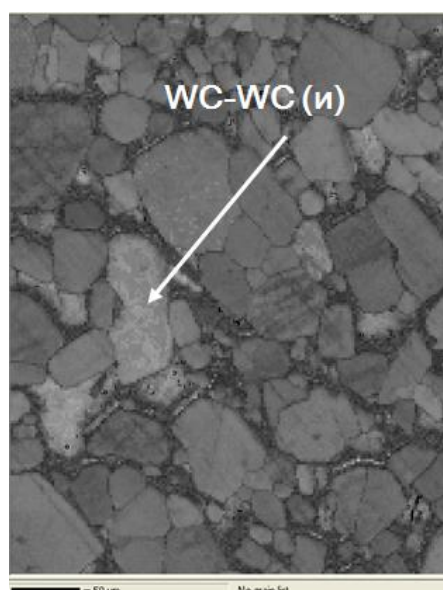
Для підтвердження правомірності віднесення границь, що сильно травляться, до границь з повною, чи значною орієнтаційною, розмірною та хімічною невідповідністю контактуючих граней кристалів WC, що дотикаються, було проведено дослідження по визначенню кутів розорієнтації зерен WC .

Кути розорієнтації карбідних зерен в структурі твердого сплаву BK28 визначалися у відповідності до п.2.6.2. розділу методів дослідження.

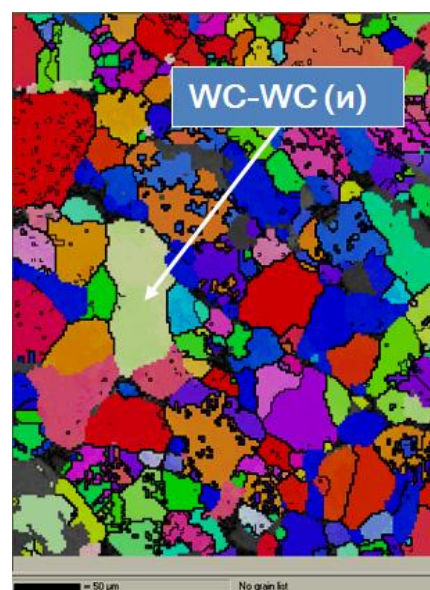
На сплаві обирали місце дослідження та фотографували його при звичайному режимі зйомки в електронному мікроскопі. Надалі обрана область досліджувалася з формуванням картин розподілу орієнтації карбідних зерен. Характерне зображення мікроструктури та побудована картина зерен за орієнтацією приведені на рис.4.7.



a



б

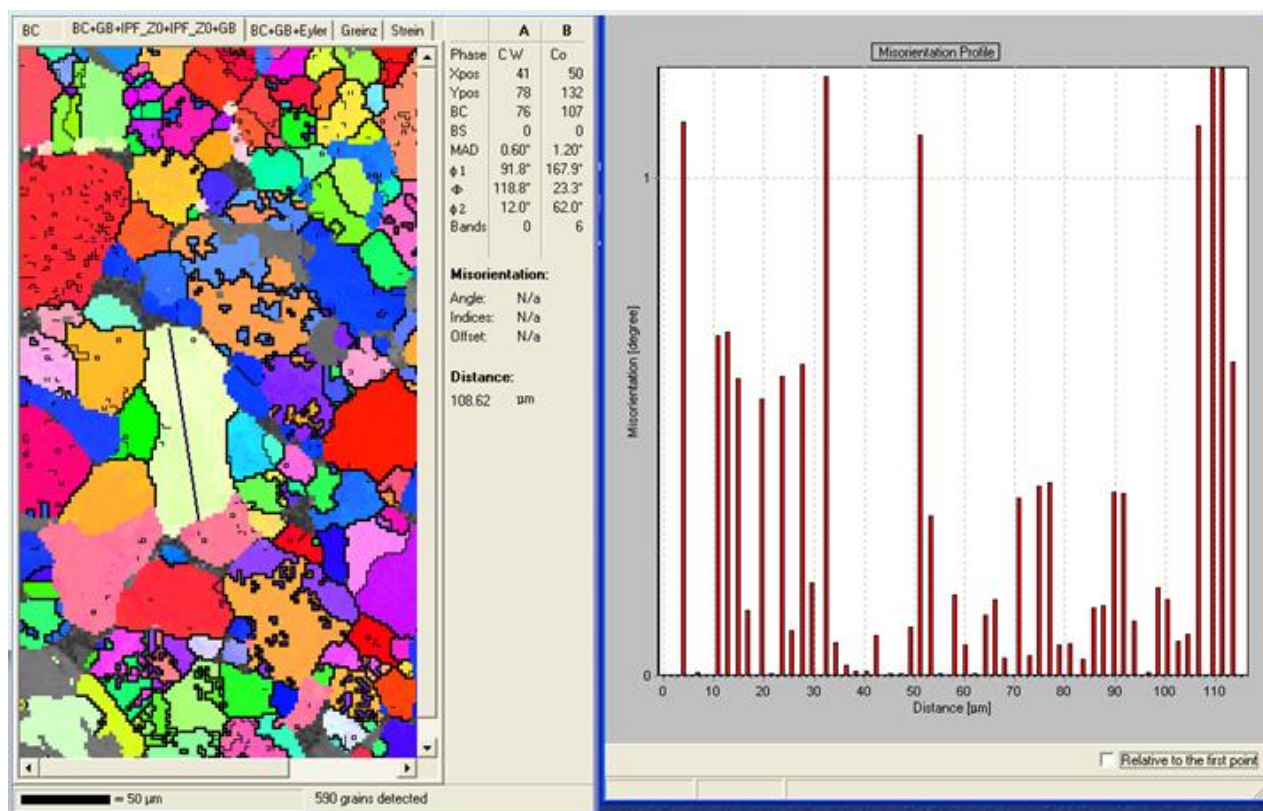


в

Рис. 4.7. Мікроструктура твердого сплаву ВК28, отримана в електронному мікроскопі при збільшенні $\times 500$ (*a*); зображення отримані методом EBSD при аналізі вибраної області мікроструктури (*б*); та карта орієнтацій зерен (*в*) з визначенням границі зерен WC–WC, що має ідеальну орієнтаційну, розмірну та хімічну відповідність (WC–WC(и))

Як видно з рис.4.7 в структурі твердого сплаву ВК28 зерна WC мають достатньо різноманітну орієнтацію, про що свідчить картина Кікучі. Без застосування методу EBSD орієнтацію зерен та їх кути розорієнтації дуже складно визначити по зображеннях, отриманих на електронному мікроскопі.

В роботі було визначено кути розорієнтації зерен WC, що контактують, а також досліджено ступінь досконалості поверхні кристалів, що формують границю, яка не виявляється в режимі EBSD (рис. 4.8).



а

б

Рис. 4.8. Визначення ступеню досконалості поверхневого шару глибиною до 20-30 нм кристалів, що формують границю, яка не виявляється в режимі EBSD (а); розподіл кутів розорієнтації в досліджуваному шарі поверхні зерен WC (б)

Як видно з зображення мікроструктури (рис. 4.7, а), границя між вказаними зернами відсутня, при дослідженні орієнтації зерен границя також не виявилася (рис. 4.7, б). При визначенні кутів розорієнтації зерен (на січній, рис. 4.8 а) встановлено, що кути розорієнтації становлять не більше 2°. Таке значення кутів вказує на те, що на поверхні кристалу WC розділяються

кристаліти, що формують площини роста кристалів. Також це може свідчити про близьку до ідеальної відповідність кристалографічних площин зерен, що утворюють контакт без формування границі.

Наступним етапом доведення правомірності використання методу травлення реактивом Муракамі границь різних типів є співставлення результатів металографічного аналізу та ступеню розорієнтації зерен в структурі твердих сплавів.

4.3.1. Співставлення кута розорієнтації зерен WC при формуванні границь різних типів з їх здатністю до травлення реактивом Муракамі

На зразках модельного твердого сплаву ВК28 визначали орієнтацію зерен WC та будували карту розподілу за напрямками площин, що виходять на поверхню шліфа при збільшеннях $\times 500$. Таке збільшення обрано з метою подальшого дослідження місця зйомки в оптичний мікроскоп при такому ж збільшенні після травлення поверхні реактивом Муракамі. Результати такого дослідження приведено на рис. 4.9.

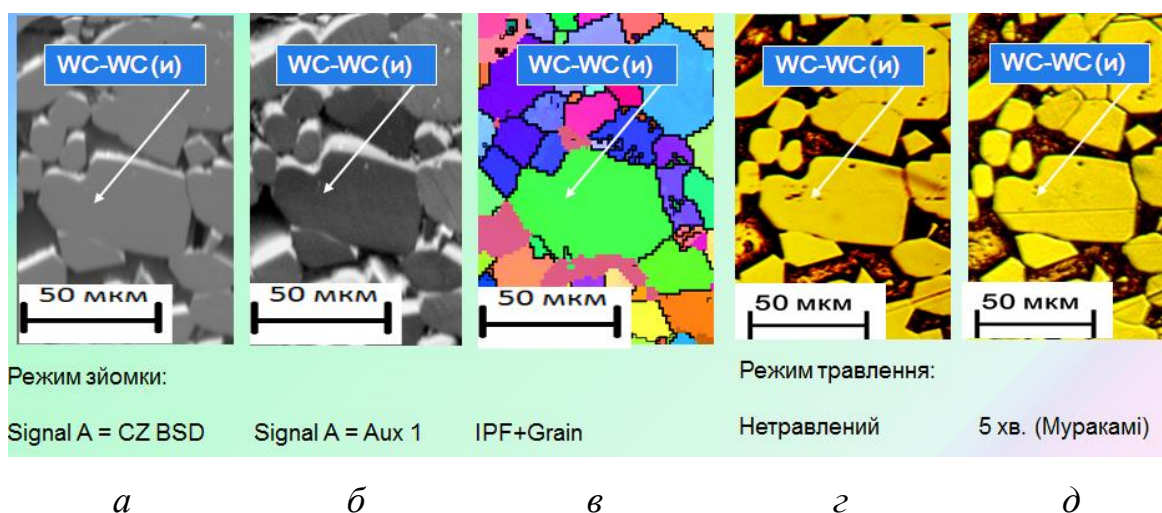


Рис. 4.9. Співставлення електронного зображення мікроструктури твердого сплаву ВК28 (*a*, *б*), розподілу зерен за орієнтацією (*в*) та оптичного зображення структури нетравленого(*г*) та травленого реактивом Муракамі шліфа (*д*)

З рисунку 4.9 видно, що при всіх методах дослідження границя між вказаними зернами відсутня. Травлення поверхні шліфа реактивом Мураками не виявило границю WC-WC (рис. 4.9 д), що експериментально підтверджує гіпотезу про те, що границі, що не травляться, мають близьку до ідеальної орієнтаційну, розмірну та хімічну відповідність кристалографічних площин кристалів, що утворюють контакт. Тобто метод хімічного травлення опосередковано дає змогу оцінити кількість низькокутових (до 2° кут розорієнтації) границь без застосування електронного мікроскопа при вивченні структури середньо- та крупнозернистих твердих сплавів.

Також були співставлені результати для границь, що сильно та слабо травляться, та визначено кути їх розорієнтації (рис. 4. 10).

Приведені на рис. 4.10 порівняння результатів двох методів досліджень дозволяють чітко вказати, що границі WC-WC, що сильно травляться WC-WC(н) мають високі кути розорієнтації. На приведеній частині шліфа це 45 і 65° , а границі, що слабо виявляються при дії реактивом Мураками (WC-WC(п)) мають кути розорієнтації від 3 до 18° .

Оскільки кількісних характеристик різних типів границь не існує, окрім якісного спостереження того, що вони різні, було запропоновано використовувати програмне забезпечення з метою аналізу цифрових зображень мікроструктури і визначення ширини границь WC-WC по ступеню їх протравлювання.

Таким чином, проведені порівняльні аналізи дозволяють обґрунтовано використовувати метод металографічного травлення з метою визначення трьох типів границь WC-WC в структурі твердих сплавів.

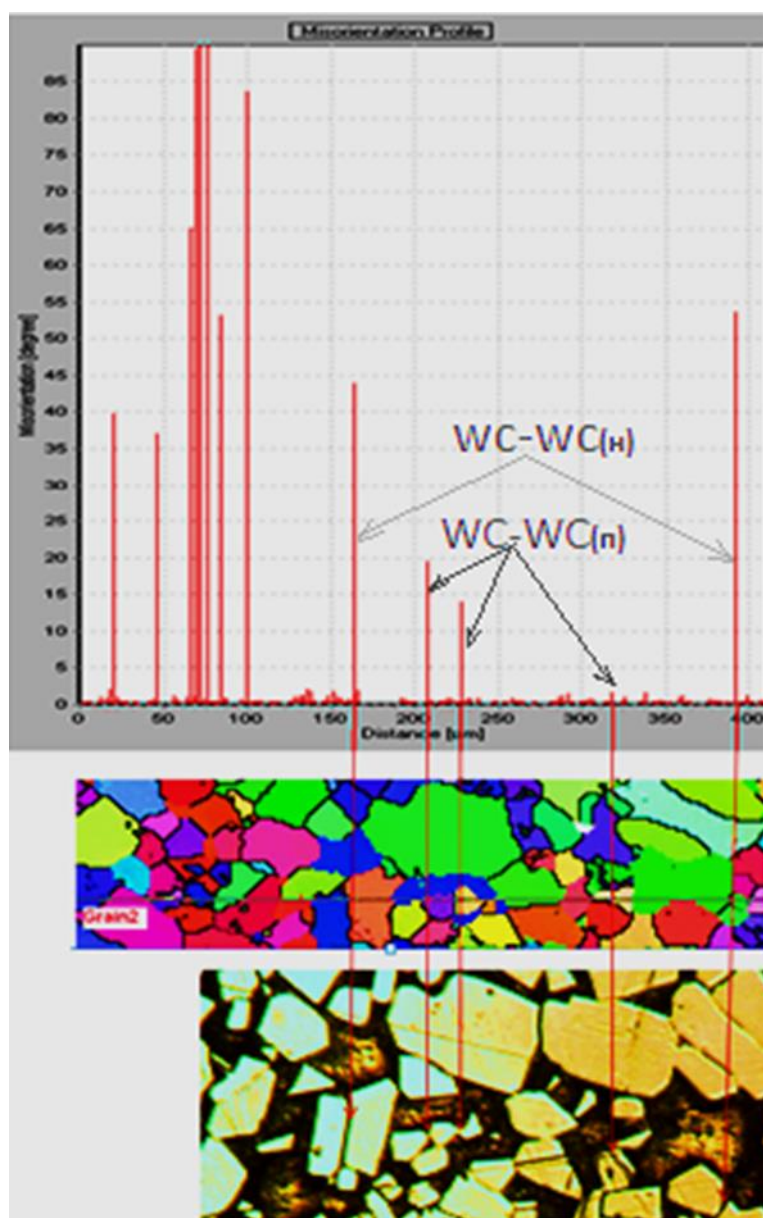


Рис. 4.10. Співставлення зображення мікроструктури твердого сплаву ВК28 після травлення його поверхні реактивом Мураками(5 хв.) та розподілом кутів розорієнтації зерен WC. Стрілками вказано границі, кути розорієнтації яких були визначені експериментально методом EBSD.

4.4. Вимірювання опору проникненню індентора в границі WC–WC різних типів

В зв'язку з тим, що фізико-механічні властивості границь WC–WC безпосередньо визначити не можливо, було прийнято рішення визначити

можливість їх розтріскування при вдавлюванні в границі трьох вказаних вище типів індентора.

Для цього визначали опір границь WC–WC проникненню в них індентора (піраміди Вікерса) по методиці, описаній в п.2.7. При цьому умовно опір границі прирівнювали значенню мікротвердості в місті нанесеного відбитка піраміди Вікерса. Відбиток наносили так, щоб 2 протилежні вершини чотирикутника відбитка розташовувалися на границі WC–WC.

В результаті було встановлено, що при навантаженні на піраміду 0,1 Н або точніше 0,098 Н жодна границя не розтріскалася, а середні значення опору границь проникненню в них індентора знаходяться в інтервалі 18,9-20,3 ГПа (рис. 4.11).

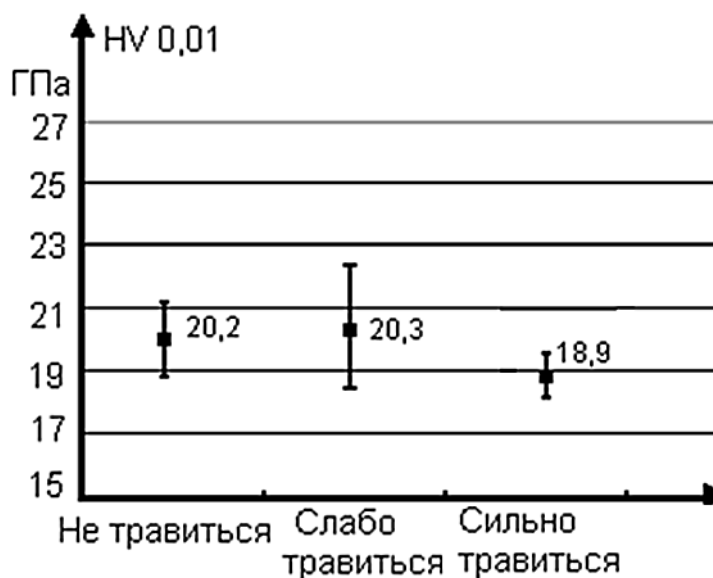


Рис. 4.11. Середні значення і розкид значень опору проникненню індентора в границі різних типів (навантаження 10 г протягом 10 с).

З рисунку 4.11 також видно, що значення опору проникненню індентора в границі, що слабо травляються – мають найбільший розкид (від 18 до 22 ГПа). При цьому середнє значення майже співпадає з середнім значенням для границь, що не травляються. Ймовірно, що границі такого типу, утворюються різними кристалографічними площинами, що призводить до знач-

ного розкиду поверхневих енергій границь. Але міцність міжатомних зв'язків в них практично така ж, як в об'ємі монокристала в місцях, що не травляться.

Значення опору проникненню індентора в границі, що сильно травляться, мають найменший розкид, але й найменшу величину. Це може свідчити про те, що такі границі, маючи найбільшу ширину і відповідно найтовщий шар неупорядкованих атомів, мають найменший вплив на зв'язок між контактуючими гранями і найменшу міцність зв'язку між ними. Середнє значення опору проникнення індентора в ці границі становить 18,9 ГПа. Це підтверджує наше припущення, що границі, що сильно травляться, мають найменшу орієнтаційну, розмірну та хімічну відповідність або найбільшу розрихленість, близьку до моделі Мотта.

Приведені дані дозволяють стверджувати, що різні границі мають різну міцність, що повинно проявлятися при роботі твердосплавних виробів в різних умовах експлуатації.

Оскільки границі різних типів мають різні значення опору проникненню індентора, то були проведені додаткові дослідження поведінки границь WC-WC при більших навантаженнях, що складали 1,96 та 3,92 Н (рис. 4.12).

З рис. 4.12 видно, що прикладення навантаження вагою 1,96 Н призводить до незначних змін в будові зерен WC (з'являються площини ковзання), але не призводить до відчутних змін границь WC-WC. Тобто границі WC-WC в твердому сплаві ВК28 досить міцні і не руйнуються при такому навантаженні. Навантаження в 3,92 Н призводить до появи значної кількості довгих полос ковзання в зернах WC та мікротріщин біля кутів відбитків (рис. 4.12., з). Тріщини впродовж границь WC-WC не з'являються. Спостерігається тільки збільшення ширини деяких границь WC-WC. Тому в подальших дослідженнях поведінки різних типів границь при індентуванні використовували навантаження 3,92 Н.

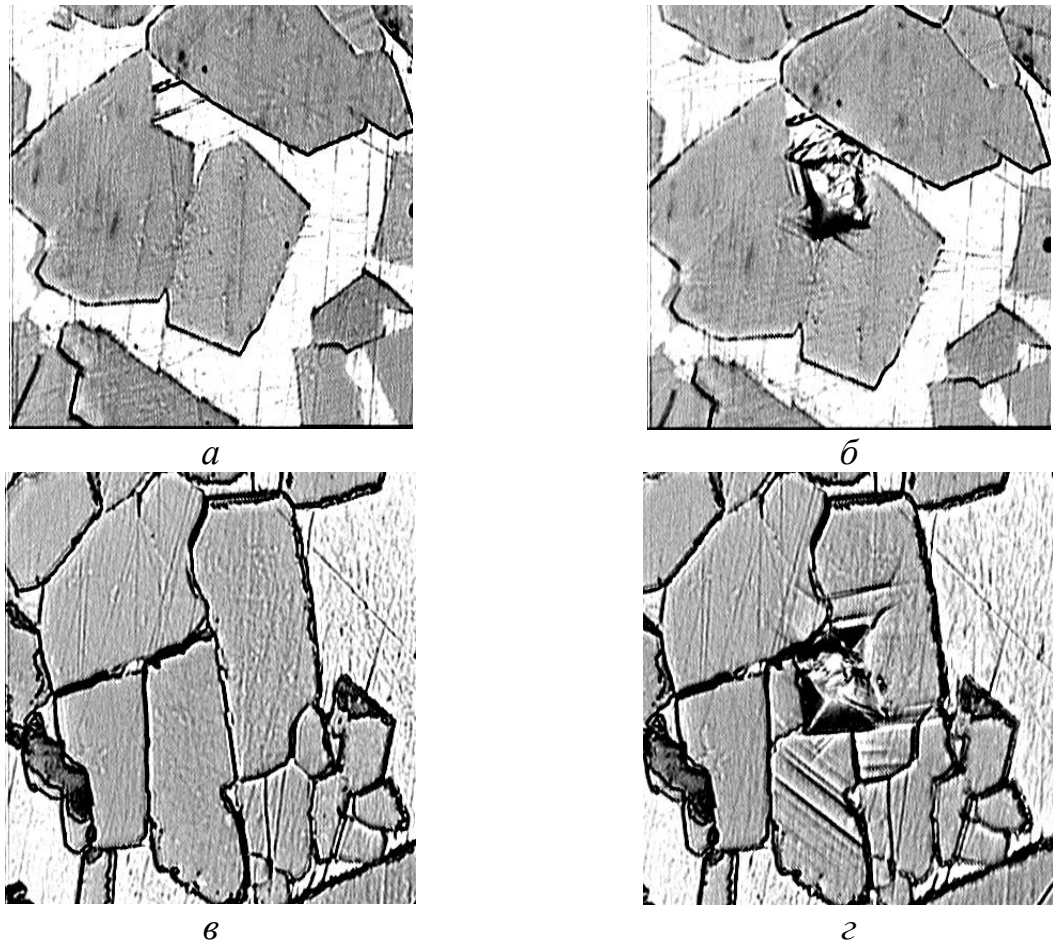


Рис. 4.12. Мікроструктури твердого сплаву BK28 до (а, в) та після індентування (б, г) при навантаженні 1,96 Н (б) та 3,92 Н (г), збільшення $\times 700$

На рис. 4.13 показана поведінка границь, що сильно травляться, та приведено характерний профіль такої границі. Як і на рисунку 4.12 (б), на рисунку 4.13 (б) в зернах WC з'явилися полоси ковзання, а біля кутів відбитка - мікротріщини. Зовні границя (№ 1 на рис. 4.13) практично не змінилася, проте її профіль після індентування (рис. 4.13, б) свідчить про те, що границя тільки розширилася, тріщина впродовж неї не з'явилася. В той же час чітко видно, що в правому і лівому крупних зернах впродовж можливих ідеальних границь №№ 2, 5, 7 (існування яких легко передбачити, виходячи із теореми Вульфа) з'явилися полоси ковзання. Більш широкими стали границі №№ 3 і 4. Інші границі практично не змінилися. В той же час виникла мікротріщина 5-7, що проходить через два протилежні кути відбитка прямо по зерну WC. Вона виникла в місцях перетину системою полос

ковзання границі № 6 і впливу напружень біля кута відбитка. Вона не проходить по ідеальних границях. Імовірно, вона виникає в зерні WC через його високу крихкість напрямку її розповсюдження.

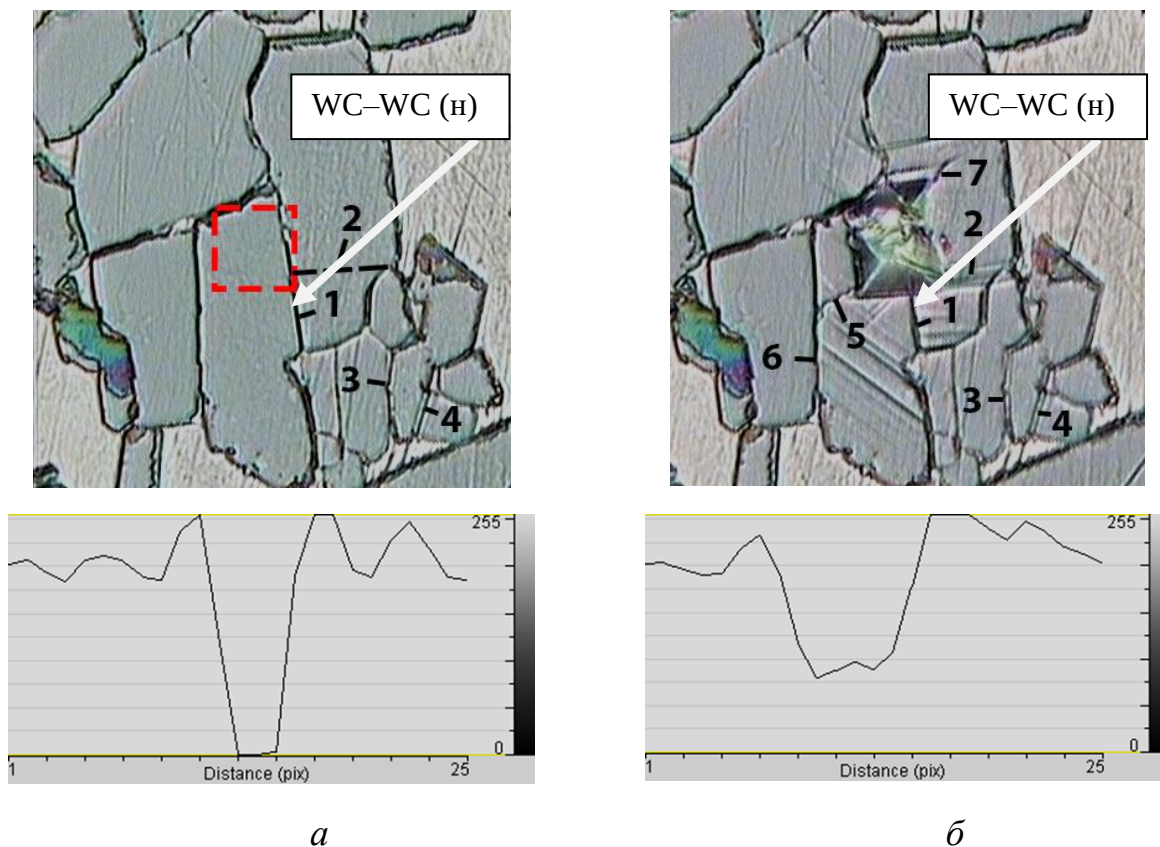


Рис. 4.13. Мікроструктура сплаву BK28 та зміна профілю границі 1, що сильно травиться (WC–WC(н)), до індентування (а) та після(б), навантаження 3,92 Н; 2, 5, 7 – невидимі(ідеальні) границі;
1, 3, 4, 6 – видимі границі зерен

З цього витікає висновок, що, якщо в зерні WC виникають такі напруження, що лінії ковзання доходять до границь зерен WC, то в місці їх перетину з границею в тілі WC можуть виникати мікротріщини, навіть не пов'язані з наявністю ідеальних границь. Для виключення можливості виникнення таких мікротріщин необхідно або значно збільшити зерно, щоб лінії ковзання не доходили до границі, або значно зменшити зерно, щоб лінії ковзання в ньому були короткими і, відповідно, біля їх вершин не утворювались великі напруження. Наявність біля передбачуваних ідеальних границь №№ 2,5,7

кількох полос ковзання свідчить про те, що ідеальні границі міцніші від поверхонь зсуву.

На рис. 4.14 показана поведінка границі WC–WC, що слабо травиться реактивом Муракамі, до інденування (а) та після (б), при навантаженні 3,92 Н.

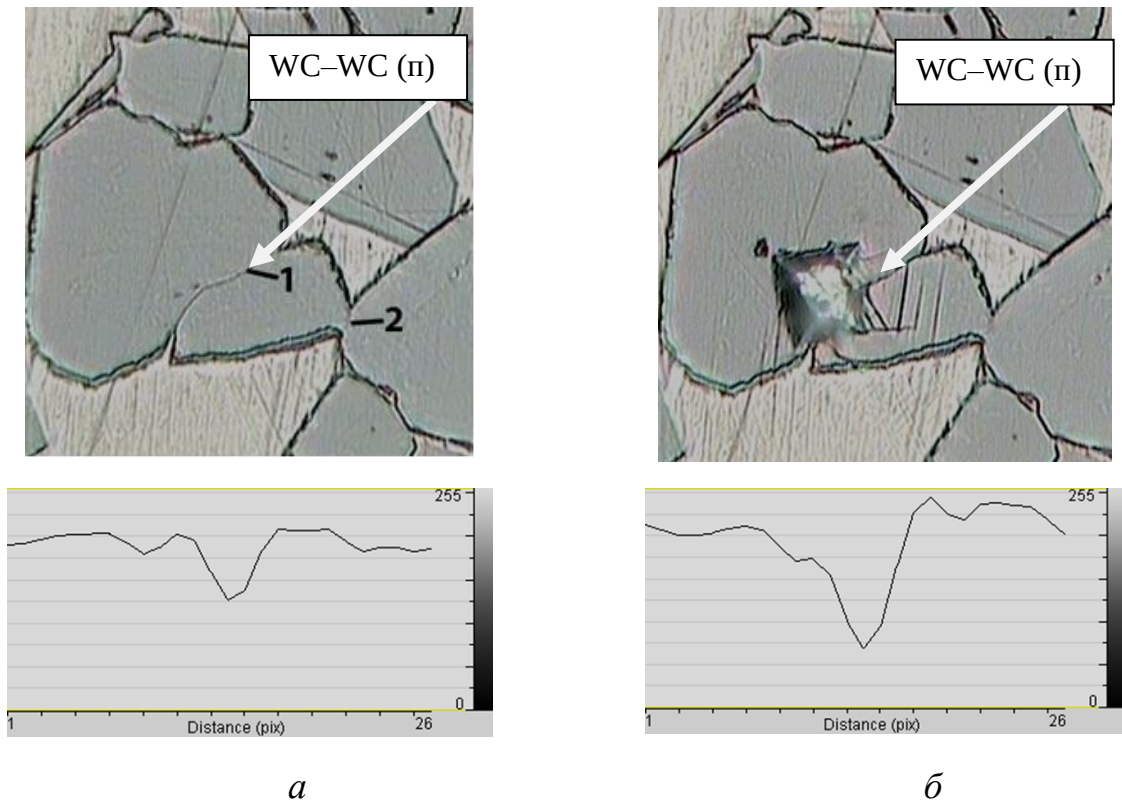


Рис. 4.14. Мікроструктура сплаву BK28 та зміна профілю границі, що слабо травиться WC–WC(II), до інденування (а) та після (б), навантаження 3,92 Н; 1, 2 – видимі границі зерен

На рис. 4.14 (а) чітко видно дві границі (№1, 2), що слабо травляться. Укол було нанесено близько границі 1 (рисунок 4.14, а). Чітко видно рівні лінії ковзання біля відбитка. Границя 1 стала більш виразною, про що свідчить суттєва зміна профілю границі, проте тріщини ні в зерні, ні на границі 1 не виникли. Границя 2 взагалі не змінилась. Отримані дані вказують на те, що границі, які сильно та слабо травляться є досить міцними або здатними релаксувати напруження, що в них виникають.

На рис. 4.15 показана поведінка границі № 1, що не травиться (WC-WC(и)) до індентування (*а*), після одного (*б*) та після двох індентувань (*в*), при навантаженні 3,92 Н.

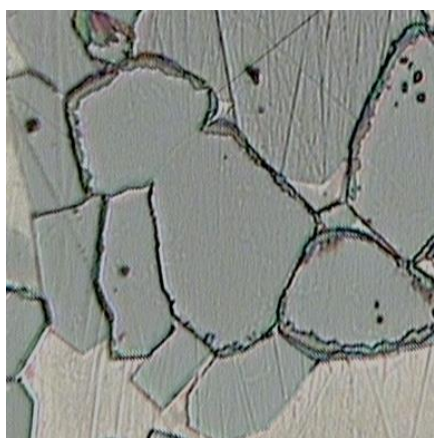
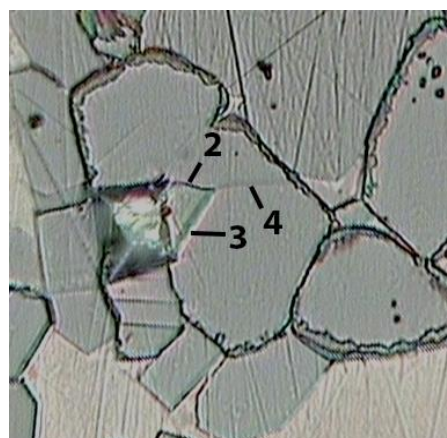
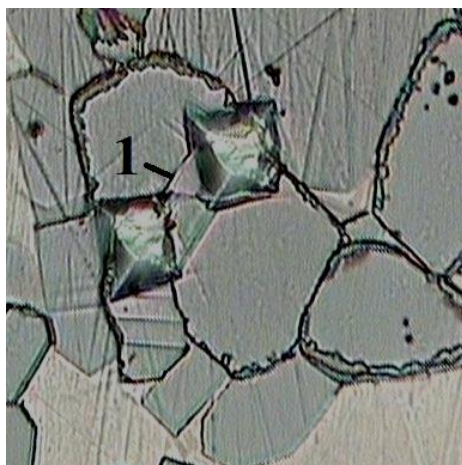
*а**б**в*

Рис. 4.15. Мікроструктура сплаву ВК28, збільшення $\times 700$: *а* – до індентування; *б* – після першого індентування; *в* – після другого індентування; навантаження 3,92 Н
1, 2, 3, 4 – невидимі (ідеальні) границі

На рисунку 4.15 (*а*, *б*, *в*) продемонстровано вплив двох уколів на границі № 1, що досить об'єктивно повинно бути ідеальною границею. Після першого індентування на вказаному зерні WC вказана границя № 1 не проявилася, хоча виявилися границі №№ 2–4, які після індентування можна віднести до типу, що слабо травляться. Границя 1 проявилася тільки після нанесення другого уколу (рис.4.15, *в*). В той же час границі №№ 2–3 після другого уколу практично не змінилися, а границя 4 проявилася більш виразно. Ці результати додатково вказують на те, що ідеальні границі є досить міцними і не тріскаються навіть при високих напруженнях.

В результаті проведених досліджень, можна зробити висновок про те, що оскільки границі всіх типів не розтріскалися, а полоси ковзання з'явилися вже при навантаженні на індентор 1,96Н, то їх міцність на зсув більша від міцності карбіду WC на зсув в деяких напрямках. Крім того, в зв'язку з тим, що при навантаженні 3,92Н з'явилися мікротріщини біля вершин відбитка і ці мікротріщини гальмуються границями WC–WC, то можна зробити висновок, що границі, що сильно травляться, витримують напруження більші від напружень біля вершин відбитка. Більш точно міцність границь WC–WC в твердому сплаві поки що визначити не вдалося.

В зв'язку з цим для більш повного врахування впливу різних типів границь на властивості твердих сплавів виникає потреба в удосконаленні формул 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.

4.5. Розробка способу визначення коефіцієнта суміжності карбідних зерен з урахуванням границь WC–WC різних типів

Оскільки кількісні характеристики просторової структури не можна визначити жодним з відомих "безпосередніх" методів, в роботі для опису просторової структури твердих сплавів і їх скелетів використовувалися методи стереології.

4.5.1. Визначення об'ємного вмісту фаз, середніх розмірів фазових складових і кількості різних типів границь в спеченому двофазному матеріалі за допомогою методу січних

Для визначення об'ємного вмісту фаз (V_{Co} , V_{WC}) потрібно на отриманій та роздрукованій фотографії мікроструктури, чи на зображенні структури на моніторі комп'ютера провести ряд паралельних прямих, відстань між якими

повинна перевищувати розмір найбільшого зерна, щоб не враховувати його двічі. Для середньозернистих і крупно-середньозернистих сплавів ця відстань повинна становити 6-8 мкм відповідно. Кількість січних (j) визначається індивідуально для кожного сплаву. Вона обумовлена розміром карбідного зерна і однорідністю структури. Кожна січна має фіксовану довжину (L_j). На кожній із січних визначали кількість карбідних зерен (N_{WC}) і розмір кожного з них (d_{WC}^i); кількість ділянок зв'язуючої фази (N_{Co}) і розмір кожної з них (L_{Co}^i); загальну довжину ділянок зв'язуючої фази, що перетинаються січною (L_{Co}); загальну довжину ділянок карбідної фази, що перетинаються січною (L_{WC}); загальну кількість контактів WC-Co (N_{WC-Co}); загальну кількість контактів WC-WC ($N_{WC-WC(0)}$); кількість контактів на границях WC-WC, що сильно травляться реактивом Мураками ($N_{WC-WC(n)}$), що слабо травляться реактивом Мураками ($N_{WC-WC(n)}$) і ті, що не травляться ($N_{WC-WC(n)}$). Схема проведення січних зображена на рис. 4.16

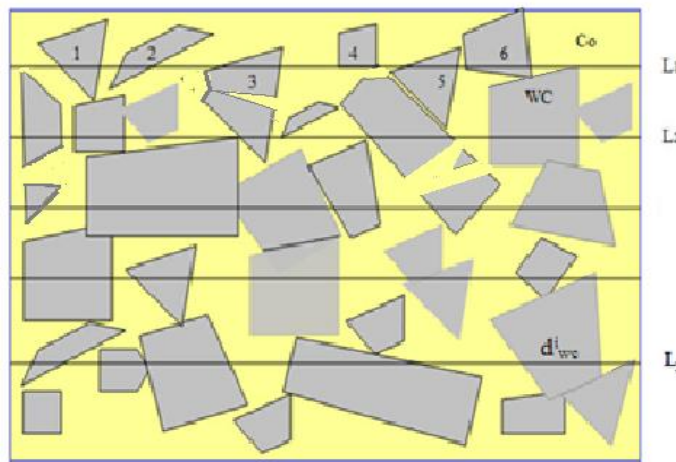


Рис. 4.16. Схематичне зображення обробки фотографії мікроструктури для визначення основних параметрів структури матеріалів

Для визначення приведених вище загальних характеристик структури потрібно провести розрахунки:

$$L_0 = \sum L_j = L_1 + L_2 + \dots + L_j ;$$

$$L_{WC} = \sum d_{WC}^i = d_{WC}^1 + d_{WC}^2 + \dots + d_{WC}^i ;$$

$$L_{Co} = L_0 - L_{WC} ;$$

$$N_{WC} = \sum N_{wc}^j = N_{wc}^1 + N_{wc}^2 + \dots + N_{wc}^j ;$$

$$\text{Приклад: } \sum N_{wc}^1 = 6 \text{ (див. рис. 4.16)}$$

$$N_{Co} = \sum N_{Co}^j = N_{Co}^1 + N_{Co}^2 + \dots + N_{Co}^j ;$$

$$\text{Приклад: } \sum N_{Co}^1 = 7 \text{ (див. рис. 4. 16)}$$

На кожній із січних підраховувалась кількість контактів WC–Co та WC–WC (різного типу), кількість та довжину ділянок Co та зерен WC та складались в загальні суми кожної з характеристик.

Після того як порахували довжину ділянок різних фаз та визначили їх кількість, визначали об'ємний вміст зв'язуючої фази (V_{Co}), %; об'ємний вміст карбідної фази (V_{WC}), %; середній розмір зерна карбідної фази (d_{WC}), мкм; середню ширину прошарків зв'язуючої фази (l_{Co}), мкм, використовуючи наступні співвідношення:

$$V_{Co} = (L_{Co} / L_O) * 100, \text{ \%};$$

$$V_{WC} = (L_{WC} / L_O) * 100, \text{ \%};$$

$$d_{WC} = L_{WC} / N_{WC};$$

$$l_{Co} = L_{Co} / N_{Co}.$$

Величина V_{Co} характеризує об'єм пустот карбідного скелета, заповнених кобальтом, а V_{WC} – об'єм сплаву, зайнятий карбідним скелетом. Величини (d_{WC} і l_{Co}) характеризують окремі елементи карбідного скелета, тобто середній розмір частинок WC, що утворюють карбідний скелет, і середній розмір пустот між ними.

Маючи значення d_{wc}^i можливо побудувати розподіли перерізів частинок WC за розмірами. Це не є середній розмір частинок, але, маючи розподіли перерізів за розмірами і приймаючи до відома форму частинок, можна побудувати розподіл частинок за розмірами. В роботі [77] показано, що в твердому сплаві BK20K, BK6 і BK15 розподіли розмірів частинок подібні. На характер розподілу форма частинок мало впливає. Це підтверджує, що прийнята в феноменологічному аналізі форма частинок WC у вигляді тригранних призм чи овалізованих є правомірною.

В сплавах ВК20К найбільш близько до розподілу реальних частинок є розподіл частинок у вигляді призми з відношенням $a/c=1,5$ та $a/b=4,5$. Тобто частинки WC в сплаві ВК20К мають форму близьку до призми, але з відношеннями сторін дещо іншими, ніж у ідеального кристала WC.

В середньозернистих сплавах ВК6 і ВК15 середні розміри частинок WC і кількість частинок з середніми розмірами близькі і становлять 1,1-1,2 мкм ($\approx 25\%$). В сплаві ВК20К середній розмір частинок дорівнює $\approx 1,8$ мкм, а кількість частинок середнього розміру також $\approx 25\%$. Розміри частинок WC в середньозернистих сплавах однакові (від 0,5 до 4,5 мкм), а в сплаві ВК20К суттєво відрізняється від середньозернистих (від 0,5 до 7,3 мкм).

Історично величини (d_{WC} і l_{Co}) для характеристики твердих сплавів використовуються давно, але наскільки вони є відповідальними за стан карбідного скелета відповіді немає, хоча ясно, що скелет збудований з крупних частинок WC, повинен мати інші властивості, ніж скелет, збудований з дрібних частинок. При одному і тому ж об'ємному вмісті зв'язки зміна середнього розміру карбідних зерен буде приводити до зміни товщини прошарків зв'язки, що в свою чергу внесе зміну в будову і властивості карбідного скелета. Тому при оцінюванні стану карбідного скелета їх необхідно визначати обов'язково.

Більш близьким до характеристики карбідного скелета є коефіцієнт суміжності зерен WC, бо він характеризує відношення контактів WC–WC питомих площ границь WC–WC до суми всіх контактів чи питомих площ WC–WC і WC–Co.

Вище було показано, що в карбідному скелеті можна визначити 3 типи контактів WC–WC, тому логічно визначити яка ж доля кожного типу контактів WC–WC присутня в сплаві взагалі і в карбідному скелеті зокрема. Тому визначимо коефіцієнт суміжності для кожного типу контактів і загальний коефіцієнт суміжності.

4.5.2. Визначення коефіцієнта суміжності в різних типах границь

В таблиці 4.1 наведено визначення характеристик, які необхідно використовувати при розрахунках коефіцієнтів суміжності для різних типів границь.

Таблиця 4.1

Стереологічні характеристики (відомі й введені нові) структури твердих сплавів

Позначення	Визначення
S_{WC-Co} , мм ²	питома площа границь WC–Co
S_{WC-WC}^o , мм ²	сумарна питома площа границь WC–WC, що сильно травляться, не травляться або слабо травляться
S_{WC-WC}'' , мм ²	питома площа границь WC–WC з повною невідповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються (сильно травляться)
S_{WC-WC}^n , мм ²	питома площа границь WC–WC з проміжною невідповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються (слабо травляться)
S_{WC-WC}^u , мм ²	питома площа границь WC–WC з ідеальною відповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються (не травляться)
C_{WC-WC}^o	суміжність зерен WC з урахуванням всіх границь WC–WC
C_{WC-WC}''	суміжність границь WC–WC з повною невідповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються
C_{WC-WC}^n	суміжність границь WC–WC з проміжною невідповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються
C_{WC-WC}^u	суміжність границь WC–WC з ідеальною відповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються

В роботі кількість границь різних типів визначали за кількістю перетинів границь WC–WC різних типів січними (надалі, місця перетинів називаємо **контактами**). Використовуючи визначене таким чином **число контактів** різних типів і підхід С.А. Салтикова [75], розраховували коефіцієнти суміжності границь WC–WC різних типів.

По визначенню C_{WC-WC}^o розраховується по формулі :

$$C_{WC-WC}^o = \frac{2S_{WC-WC}^o}{2S_{WC-WC}^o + S_{WC-Co}} , \quad (4.2)$$

По аналогії для i -го типу границь можна записати:

$$C_{WC-WC}^i = \frac{2S_{WC-WC}^i}{2S_{WC-WC}^o + S_{WC-Co}} ; \quad (4.3)$$

де C_{WC-WC}^i - коефіцієнт суміжності i -го типу границь WC-WC, відносно всіх типів границь WC-WC і WC-Co; S_{WC-WC}^i - питома площа границь i -го типу; i - один з типів границь н, п, и, наведених в таблиці 4.1, тобто в нашому випадку C_{WC-WC}^i може бути C_{WC-WC}^n, C_{WC-WC}^p та C_{WC-WC}^u , а S_{WC-WC}^i може бути S_{WC-WC}^n, S_{WC-WC}^p та S_{WC-WC}^u .

$$\text{Тоді } C_{WC-WC}^o = \sum C_{WC-WC}^i = C_{WC-WC}^n + C_{WC-WC}^p + C_{WC-WC}^u.$$

Визначаючи експериментально S_{WC-WC}^i , S_{WC-WC}^o та S_{WC-Co} і використовуючи формулу (4.3), можна визначати вплив різних технологічних факторів на коефіцієнт суміжності границь різних типів.

Величину S_{WC-WC}^i і S_{WC-Co} визначаємо, використовуючи залежності С.А. Салтикова $S_{WC-WC}^i = 2m_{WC-WC}^i$ і $S_{WC-Co} = 2m_{WC-Co}$, де m_{WC-WC}^i - питома число перетинів січними границь i -го типу, визначене як N_{WC-WC}^i / L_o ; m_{WC-Co} - питома число перетинів січними границь WC-Co, визначене як N_{WC-Co} / L_o .

Враховуючи виказане вище, вираз (4.3) для C_{WC-WC}^i можна спростити:

$$C_{WC-WC}^i = \frac{2 \cdot S_{WC-WC}^i}{2 \cdot S_{WC-WC}^o + S_{WC-Co}} = \frac{2 \cdot 2 \cdot m_{WC-WC}^i}{2 \cdot 2 \cdot m_{WC-WC}^o + 2 \cdot m_{WC-Co}} = \frac{2 \cdot m_{WC-WC}^i}{2 \cdot m_{WC-WC}^o + m_{WC-Co}}, \quad (4.4)$$

Наявність виразу (4.4) дозволяє визначати C_{WC-WC}^i безпосередньо з експериментальних даних для m_{WC-WC}^i , без розрахунку S_{WC-WC}^i . Результати визначення стандартного відхилення питомої кількості контактів різних типів m_{WC-WC}^i наведено в додатку А.

Такий підхід до визначення коефіцієнту суміжності було захищено патентом на винахід (Додаток Б).

4.5.3. Визначення оптимальної кількості полів зору при проведенні стереологічного аналізу структури твердого сплаву

Для визначення оптимальної кількості полів зору при аналізі мікроструктури твердих сплавів використовували зразок виробу з твердого сплаву ВК8, серійного виробництва, що пройшов відділ технічного контролю та має стандартні для даної марки сплаву фізико-механічні властивості. Виріб виготовлено на виробництві ТОВ «Победіт».

На досліджуваному зразку готувався шліф по стандартній технології. Режим травлення зразка застосовували у відповідності до наших попередніх досліджень (п. 4.1.)

Для аналізу мікроструктури твердого сплаву ВК8 використовували випадкові зображення, отримані на оптичному мікроскопі МИМ-8М при збільшенні $\times 1000$ з застосуванням імерсійної олії (рис.4.17). Кількість зображень, що аналізувалася становила – 8.

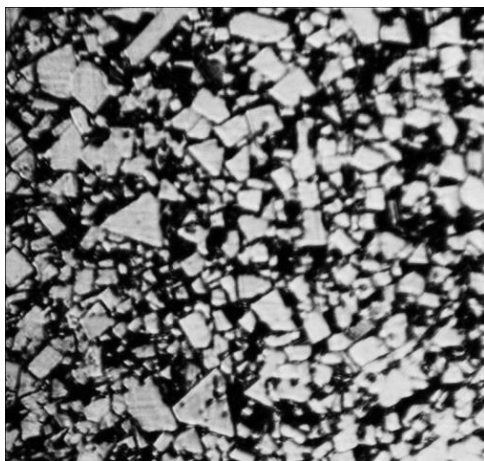


Рис. 4.17. Характерне зображення мікроструктури твердого сплаву ВК8, збільшення $\times 1000$

На кожне з зображень наносили січні довжиною 89,6 мкм, на кожному полі зору кількість січних становила 10. Загальний вигляд зображень з нанесеними січними приведено на рис. 4.18.

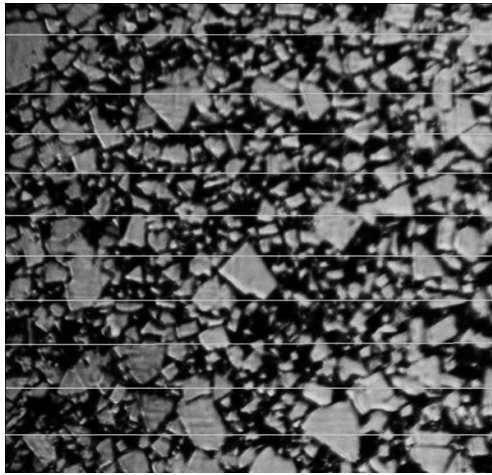
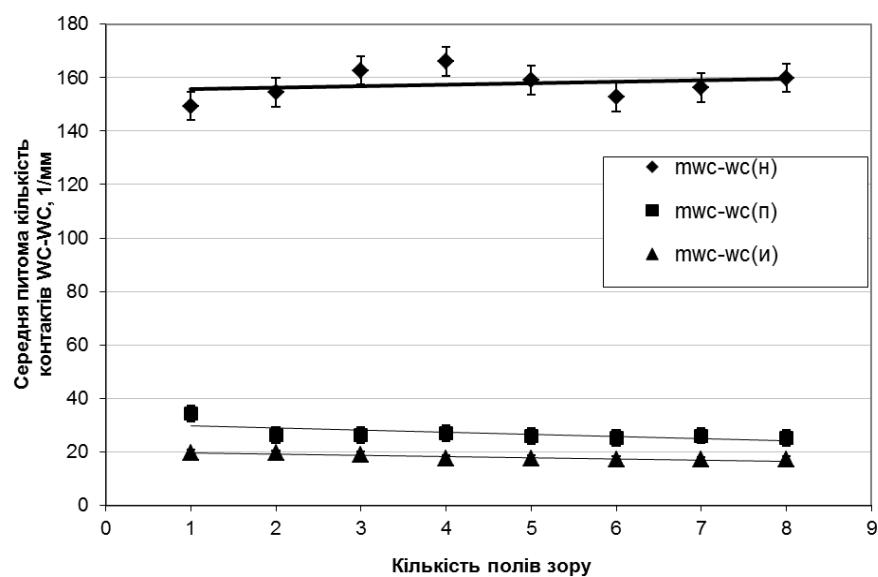


Рис. 4.18. Характерне зображення мікроструктури твердого сплаву ВК8 з нанесеними січними

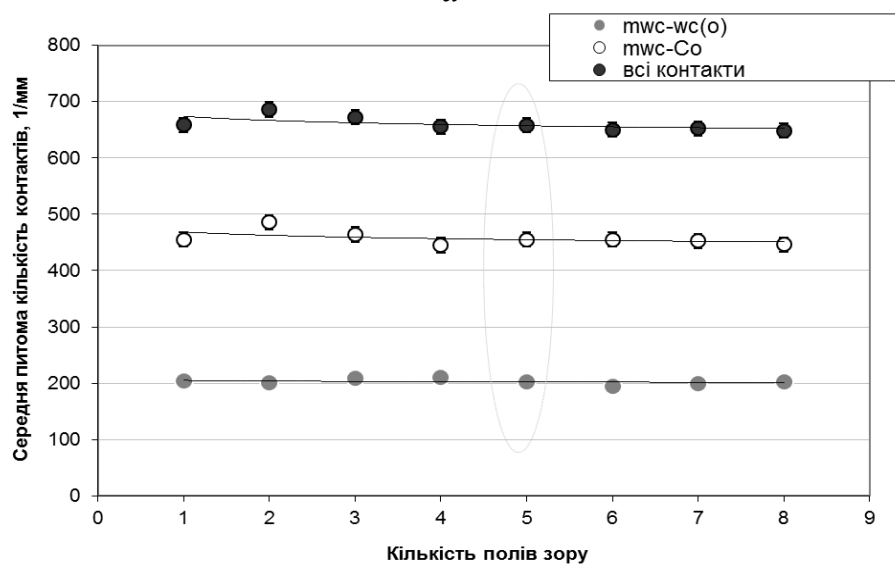
На нанесених січних за допомогою програми *JMicroVision 1.27* визначали ширину прошарків Co , кількість границь різних типів, кількість зерен WC , що перетиналися січними та зводили до таблиць в *Excel* для аналізу (див. п. 4.2).

Всі значення параметрів розраховували для кожного поля зору окремо, а також при аналізі середніх значень отриманих з суми 2,3, 4..і т.д. до 8 полів зору. В результаті проведеного статистичного аналізу було визначено вплив кількості полів зору при аналізі мікроструктури на значення параметрів мікроструктури твердих сплавів, таких як питома кількість контактів різних типів $m_{\text{WC-WC}}^i$ та $m_{\text{WC-Co}}$ (рис.4.19), в штуках на 1 мм січної. Крім того, на основі цих даних було розраховано значення коефіцієнтів суміжності карбідних зерен в залежності від типу границь, що вони утворюють (рис. 4.20).

В результаті виконаного дослідження по визначенню впливу кількості полів зору мікроструктури при розрахунках значень коефіцієнтів суміжності в різних типах границь встановлено, що для отримання стабільного значення необхідно використовувати принаймні 5 полів зору для одного зразка, тоді достовірність отриманих даних буде достатньою.



а



б

Рис. 4.19. Залежність середнього значення питомої кількості границь WC-WC різних типів (а) та загальної кількості границь WC-WC і WC-Co(б) в структурі твердих сплавів ВК8 в залежності від кількості полів зору, оброблених при аналізі структури сплаву

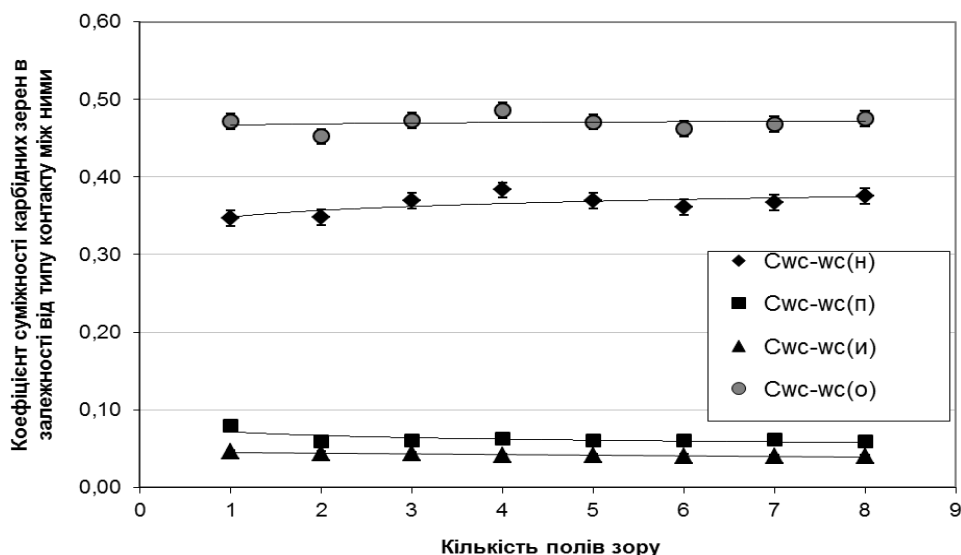


Рис.4.20. Залежність значень коефіцієнтів суміжності карбідних зерен різних типів в залежності від кількості полів зору при аналізі мікроструктури твердого сплаву ВК8

Також були отримані значення питомої кількості міжфазових та міжзеренних контактів різних типів, які використовувалися при визначенні коефіцієнту суміжності карбідних зерен.

4.6. Удосконалення методики отримання карбідного скелета з видаленою зв'язкою

Для дослідження карбідного скелета твердих сплавів потрібно було визначити способи виявлення цієї структурної складової та методи визначення її кількісної характеристики.

В якості дослідних зразків використовували стандартні вольфрамо-кобальтові тверді сплави ВК6, ВК8, ВК10КС та ВК20.

4.6.1. Поверхнєве травлення зразків для дослідження стану карбідного скелета

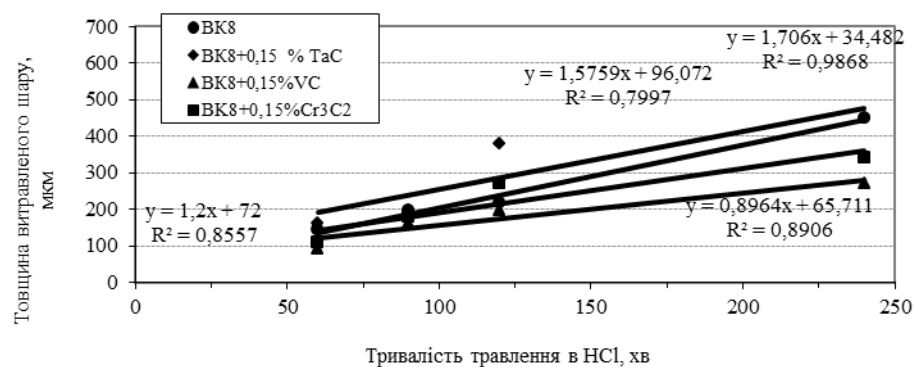
Відпрацювання методики витравлювання здійснювалося на зразках твердого сплаву ВК8, легованих різними легуючими добавками (в розмірі 0,15 % (за масою)) та на стандартному сплаві ВК8.

Виходячи із [7], спочатку було визначено, що отримати карбідний скелет в чистому вигляді можливо методом хімічного вилучення зв'язки шляхом довготривалого кип'ятіння твердосплавних зразків в соляній кислоті. Але було не відомо режими вилучення зв'язки: тобто концентрація кислоти та час витравлювання. Тому було прийнято рішення дослідити процес (інтенсивність) вилучення зв'язки в залежності від концентрації соляної кислоти та часу витримки при кип'ятінні.

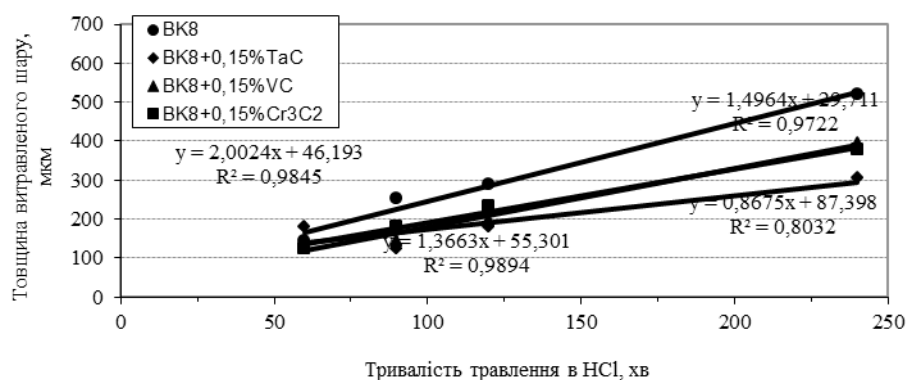
На рис. 4.21 представлені результати витравлювання сплавів ВК8 з легуючими добавками і без них у водних розчинах соляної кислоти різної концентрації (5, 7 та 12 моль/л).

З рис. 4.21 видно, що найкраще піддається травленню твердий сплав ВК8 без легуючих добавок, а найгірше з добавкою карбіду VC, хоча різниця й не дуже велика. Також можна зробити висновок, що із збільшенням концентрації соляної кислоти інтенсивність процесу витравлювання Со зростає у всіх випадках, але в деяких випадках вона протікає інтенсивніше (ВК8), а в деяких менш інтенсивно (ВК8 + 0,15% легуючої добавки).

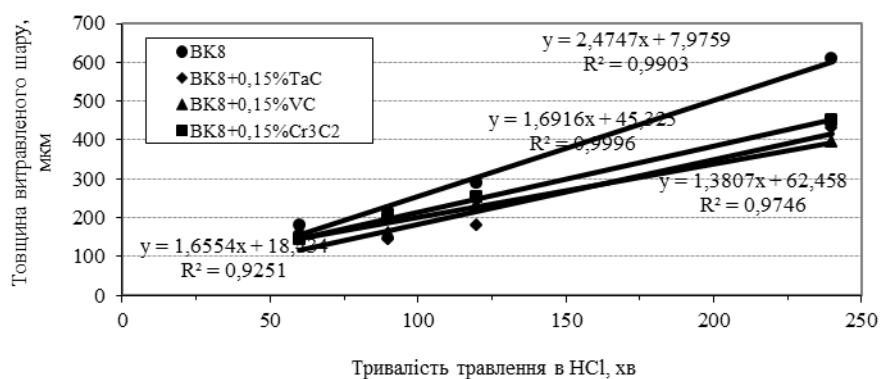
Із наведених графіків слідує, що процес витравлювання зв'язки протікає по лінійному закону корозії, у відповідності з яким, на поверхні твердого сплаву при протіканні реакції вилучення утворюється не суцільна окисна плівка, яка не перешкоджає доступу соляної кислоти до свіжої поверхні твердого сплаву.



a



б



в

Рис. 4.21. Залежність товщини витравленого шару від витримки у водному розчині HCl різної концентрації: а – 5 моль/л (50 % HCl) ; б – 7 моль/л (75 %HCl) ; в– 12 моль/л (100 % HCl)

В результаті проведених досліджень встановлено, що незалежно від складу сплаву достатньо найменшої з використаних в роботі концентрації водного розчину, який містить 50% соляної кислоти (5 моль/л), та часу витримки не більше 2 годин для отримання достатньо товстого шару

карбідного скелету (180-200 мкм), який надалі вже можна буде охарактеризувати кількісно.

З проведених дослідів по витравлюванню зв'язки встановлено, що для отримання карбідного скелету в твердих сплавах марок ВК6, ВК8 та ВК10КС достатньо 120 хв. травлення в слабкому розчині соляної кислоти. Для сплавів ВК20 були проведені додаткові дослідження по встановленню оптимального часу витримки при кип'ятінні, бо за 120 хв. зразок міг розвалитися на частини.

В результаті досліджень встановлено, що для сплавів ВК20 достатньо 30-60 хв. для отримання карбідного скелета, хоча й дуже крихкого, але який ще не руйнується при подальших дослідженнях.

Більш тривалі витримки призводять до нерівномірного руйнування поверхні зразків, в результаті чого частково втрачається поверхневий шар карбідного скелета, що вносить значні похибки в дослідження карбідного скелета доступними металографічними способами. Руйнування поверхні обумовлене тим, що при товстому шарі з витравленою зв'язкою між цим шаром і залишком зразка, що містить зв'язку виникають значні напруження зсуву, бо в шарі без зв'язки стискаючі напруження, викликані наявністю Со з більшим коефіцієнтом термічного розширення, чим у WC, значно зменшуються, а в залишку зразка залишаються такими, як були при виготовленні зразка.

Встановлення критичної товщини шару карбідного скелета без зв'язки при якій шар карбідного скелета ще не руйнується, дозволило вперше дослідити стан карбідного скелета в сплавах, що містять до 32 % (за масою) кобальту, тоді як Давіль [7] зміг дослідити карбідний скелет лише в сплавах, що містять до 11 % (за масою) кобальту.

Можливість отримання товстого шару карбідного скелета без його самочинного руйнування при вмісті Со до 32 % (за масою), дозволила вперше стверджувати, що карбідний скелет існує і в сплавах з вмістом кобальту більше 11 % (за масою), як це було встановлено раніше. Руйнувався

він самочинно у Давіля через виникнення значних напружень між шарами, а не через відсутність зв'язності між фрагментами скелета. Тому ми змогли вперше стверджувати, що скелет, хоча і сильно розрихлений, існує і в багато кобальтових сплавах. На рис. 4.22 схематично зображено карбідні скелети в різних марках твердих сплавів.

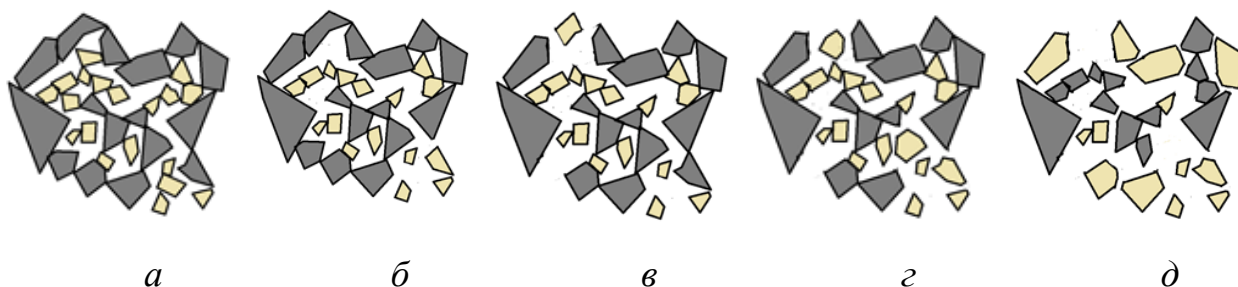


Рис. 4.22. Схема формування карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів в залежності від вмісту зв'язки в сплаві, у % за масою: *a* – 6-8 %, *б* – 10-12%, *в* – 12-18%, *г* – 18-25 %, *д* – 25-32%.

4.6.2. Визначення ефективної послідовності приготування шліфів при дослідженні карбідних скелетів твердих сплавів

Після вилучення зв'язки поверхні вилужених дослідних зразків стають крихкими, так як не містять пластичної складової. Тому приготування шліфів на таких поверхнях було достатньо складним. Отримані шліфи хоча й давали загальне уявлення про структуру карбідного скелета, але не були інформативними. Оскільки процес виготовлення шліфів не автоматичний, а переважно ручний, тому й зусилля нажиму при шліфуванні та поліруванні зразків кожен раз були різні. Отримані таким чином шліфи відрізнялися по структурі, але стверджувати, що це саме особливість структури при такому способі виготовлення шліфів - є хибним, тому що велике значення мало саме зусилля з яким виготовлено шліф, що вносить велику похибку в подальші дослідження структури карбідного скелета. Тому, було прийнято рішення – готувати шліфи на поверхні дослідних зразків не після вилучення зв'язки, а

до травлення в соляній кислоті. Таким чином ми виключили вплив людського фактору при приготуванні шліфів при дослідженнях мікроструктури карбідного скелета. Спечені зразки шліфувалися, досліджувалися за допомогою металографії, а потім тривалися в соляній кислоті, промивалися, просушувалися протягом декількох годин на печі. Надалі досліджувався отриманий таким чином карбідний скелет. Фотографії мікроструктури карбідного скелета після вилучення зв'язки з поверхневого шару з наступним шліфуванням приведено на рис.4.23.

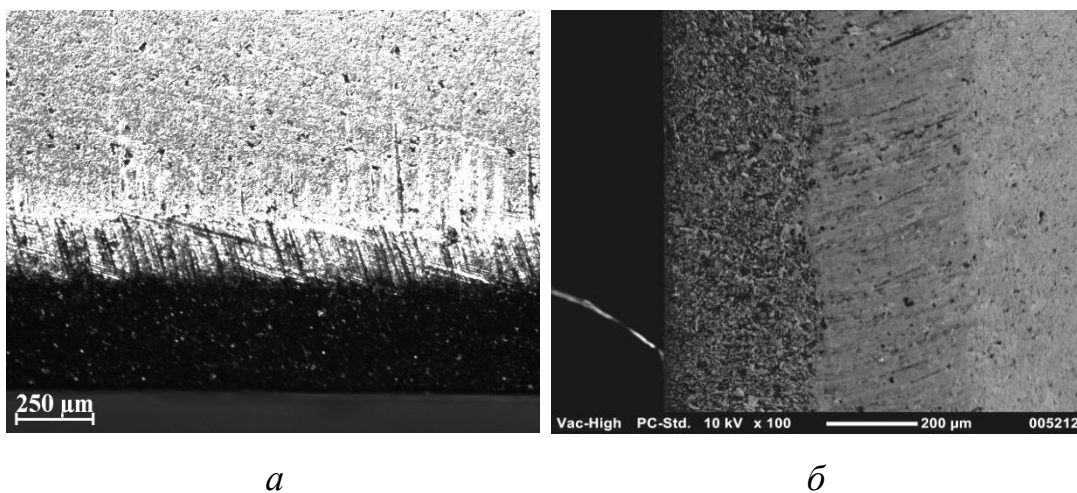


Рис. 4.23. Карбідний скелет сплаву ВК8 після вилучення зв'язки з поверхневого шару з наступним шліфуванням. Мікроструктури отримані на оптичному мікроскопі Toshiba (*a*) та растровому електронному мікроскопі NeoScope (*б*), при збільшенні $\times 100$

Як видно з рис.4.23 (*a*) шліфування після вилучення зв'язки призводить до значного випадання зерен або цілих фрагментів скелета. Якщо шліф приготувати до того, як видалили зв'язку шляхом кип'ятіння, то структура карбідного скелету збережеться.

В той же час зміни в карбідному скелеті під час шліфування зразка, з якого вилучена зв'язка, можуть характеризувати опосередковано міцність, крихкість, фрагментарність скелета. Тому шліфування зразка після видалення зв'язки, можна використовувати для визначення додаткових

характеристик скелетів різних марок твердих сплавів або зразків, що піддавалися додатковій термічній чи термомеханічній обробці.

Порівняння мікроструктур карбідного скелета, отриманого при різних послідовності приготування шліфів, приведено на рис.4.24.

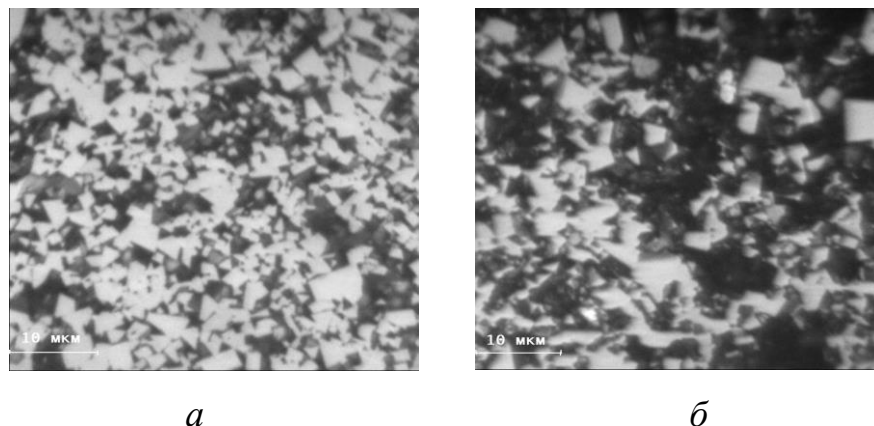
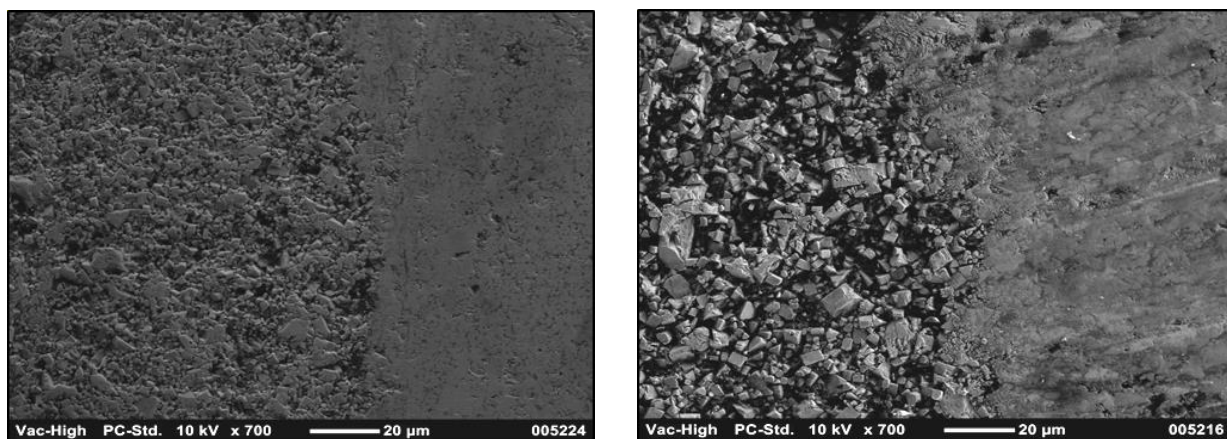


Рис. 4.24. Карбідний скелет сплаву ВК20 після вилучення зв'язки з поверхневого шару з попереднім шліфуванням (а) та з наступним шліфуванням (б), збільшення $\times 1000$

Шліф, отриманий до вилучення зв'язки не втрачав форми (рис. 4.24, а), а отриманий після вилучення зв'язки, мав викришування цілих фрагментів скелета (рис. 4.24, б). Це дозволило дослідити зміну в структурі скелета одних і тих же зразків і порівнювати основну структуру сплаву та структуру карбідного скелету того ж зразка. Наприклад, з рис. 4.24 можна зробити висновок, що карбідний скелет сплаву ВК20 є не міцним, крихким і при шліфуванні з нього викришуються цілі фрагменти скелета. Такий вплив, наступного після вилучення зв'язки, шліфування на різних сплавах може бути різним. На рис. 4.25 показано, що в твердих сплавах ВК8 високий рівень розвинутості карбідного скелета, а в твердому сплаві ВК20 крихкий карбідний скелет.



а

б

Рис. 4. 25. Карбідний скелет твердих сплавів ВК8(а) та ВК20(б) після вилучення зв'язки з наступним шліфуванням, при збільшенні $\times 700$

Ці явища пояснюються різним ступенем стабільності карбідних скелетів. В сплаві ВК20 скелет складається з дещо відокремлених фрагментів, які слабо зв'язані один з одним і можуть випадати навіть при травленні. Тому подальші наші дослідження по формуванню карбідного скелета базувалися на визначенні його стереологічних характеристик.

4.7. Визначення ступеня стабільності карбідного скелета твердих сплавів

На спечених зразках твердих сплавів, а також на отриманих з них, шляхом вилучення зв'язки (див. п. 4.6.1), карбідних скелетах визначалися стереологічні характеристики (див. п. 4.5). Відношення визначених загальних коефіцієнтів суміжності для спечених сплавів до загальних коефіцієнтів суміжності карбідних скелетів, отриманих після вилучення зв'язки, вказує на ступінь стабільності карбідних скелетів твердих сплавів при кип'ятінні і виражається у вигляді співвідношення (4.5), названого нами коефіцієнтом стабільності скелета:

$$\text{Коефіцієнт стабільності} = \frac{\text{Коефіцієнт суміжності твердих сплавів до видалення зв'язки}}{\text{Коефіцієнт суміжності твердого сплаву після видалення зв'язки}} * 100, \% \quad (4.5)$$

Результати визначення коефіцієнтів стабільності промислових середньозернистих марок твердих сплавів групи ВК, наведено в п. 5.1.3.

4.8. Узагальнення результатів експериментальної перевірки методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів

Наведені в розділі 4 результати досліджень вказують на те, що запропоновані підходи до оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів найбільш вагомим внеском до методу оцінювання стану карбідного скелета твердих сплавів можна віднести наступне:

1. Оптимізовано порядок та режими травлення з метою виявлення мікроструктури твердих сплавів та їх карбідних скелетів (послідовність застосування реактивів та час їх дії);
2. Визначено параметр, за яким можна класифікувати границі WC-WC, що травляться реактивом Муракамі (їх ширина);
3. Запропоновано спосіб оцінювання ширини границь WC-WC, що травляться реактивом Муракамі (застосування програми аналізу мікроструктури JMicroVision);
4. Запропоновано метод визначення границі WC-WC, що не травиться реактивом Муракамі;
5. Запропоновано метод оцінювання опору границь WC-WC проникненню в них індентора і порівнювання міцності границь різних типів;
6. Удосконалено формулу по розрахунку основної характеристики карбідного скелета- коефіцієнта суміжності;

7. Введено нові додаткові характеристики- коефіцієнти суміжності різних типів границь, що є складовими частинами загального значення коефіцієнта суміжності;
8. Оптимізовано режими отримання карбідного скелета твердих сплавів, як окремого фізичного об'єкта (визначено оптимальну концентрацію розчину соляної кислоти та час травлення);
9. Визначено послідовність приготування шліфа з метою збереження цілісності карбідного скелета чи визначення його стійкості при дії механічних напружень, наприклад, при шліфуванні;
10. Введено нову характеристику карбідного скелета- коефіцієнт стабільності карбідного скелета.

Перелічений ряд удосконалень (з точки зору вивчення карбідного скелета, що залишився в результаті травлення) дозволяє:

1. Оцінювати корозійну стійкість твердих сплавів;
2. Якісно оцінювати «ступінь розрихлення» карбідних скелетів;
3. Досліджувати топографію поверхні карбідного скелета;
4. Визначати розміри зерен WC, що не зв'язані між собою в карбідний скелет;
5. Кількісно оцінювати вміст різних типів границь WC-WC в структурі сплаву;
6. Опосередковано визначати міцність різних типів границь WC-WC;
7. Досліджувати поведінку границь при індентуванні;
8. Визначати коефіцієнт суміжності кожного з трьох видів границь WC-WC;
9. Визначати якісно ступінь впливу кожного з видів границь на суміжність сплаву;

10. Визначати вплив технологічних факторів на співвідношення границь різних типів в сплаві;

11. Визначати оптимальний вміст границь різних типів тим самим підвищувати ефективність роботи виробів з них.

В розвиток уявлень про формування карбідного скелета твердих сплавів з точки зору дослідження елементів структури, які видаляються при виявленні структури та впливають на формування пустот між залишками карбідного скелета, розроблений ряд заходів дозволить додатково:

1. Оцінювати об'ємний вміст фаз в залежності від умов їх виявлення;
2. Ввести нові поняття коефіцієнтів стабільності об'ємного вмісту фаз та їх лінійних розмірів;
3. Оцінювати ступінь пористості та утворення пустот при різних технологічних прийомах отримання твердосплавних зразків.

На основі виконаних досліджень було розроблено технологічну інструкцію «Визначення в структурі спечених твердих сплавів кількості різних типів контактів та відповідних коефіцієнтів суміжності» (Додаток В) і впроваджено її у практику роботи металографічних лабораторій ІНМ ім. В.М. Бакуля і Державного підприємства «Алкон-твердосплав» та ТОВ «Кермет- У» (Додатки Г, Д).

РОЗДІЛ 5

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПО ВИЗНАЧЕННЮ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА СТАН КАРБІДНОГО СКЕЛЕТА ВОЛЬФРАМОВИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

Відпрацьовані методичні підходи до визначення стану карбідного скелета в твердих сплавах було використано для встановлення ступеню впливу технологічних прийомів на формування структури твердих сплавів та їх карбідних скелетів. Нами для експериментального дослідження по визначенню впливу технологічних факторів на структуру твердих сплавів та їх карбідний скелет вибрано такі: вплив вмісту зв'язки, вплив легування, вплив статичних стискаючих чи розтягуючих навантажень під час спікання та дія сили гравітації.

5.1. Визначення впливу вмісту кобальту на стан карбідного скелета в спечених сплавах системи WC–Co

5.1.1. Визначення впливу вмісту зв'язки та середньої величини зерна WC на стан карбідного скелета в спечених твердих сплавах системи WC–Co після вилучення зв'язки

Дослідження проводили на сплавах BK6, BK8, BK8M, BK10KC і BK20, які найбільш часто використовуються при механічній обробці.

Кінцево спечені по стандартизованих технологіях зразки шліфували потім на одній боковій поверхні зразка готували шліф, на якому до кип'ятіння в HCl досліджували мікроструктуру. Після цього зразки зважували і піддавали кип'ятінню в розведеній соляній кислоті (50 % HCl+ 50% H₂O) для отримання шару карбідного скелета, що не містить зв'язки. При розробці методики виявлення карбідного скелета було встановлено (п.4.6.1), що оптимальним часом кип'ятіння для виявлення карбідного

скелета і дослідження витравленого поверхневого шару для сплавів, що містять до 10 % (за масою) зв'язки, достатньо 2 години, а для сплавів з вмістом зв'язки 20 % (за масою) вистачає 1 години.

При даному дослідженні визначали вплив вмісту Со і розміру зерна WC в твердих сплавах на відносну втрату маси та глибину протравленого шару в залежності від часу витримки при кип'ятінні. Результати наведено на рисунку 5.1.

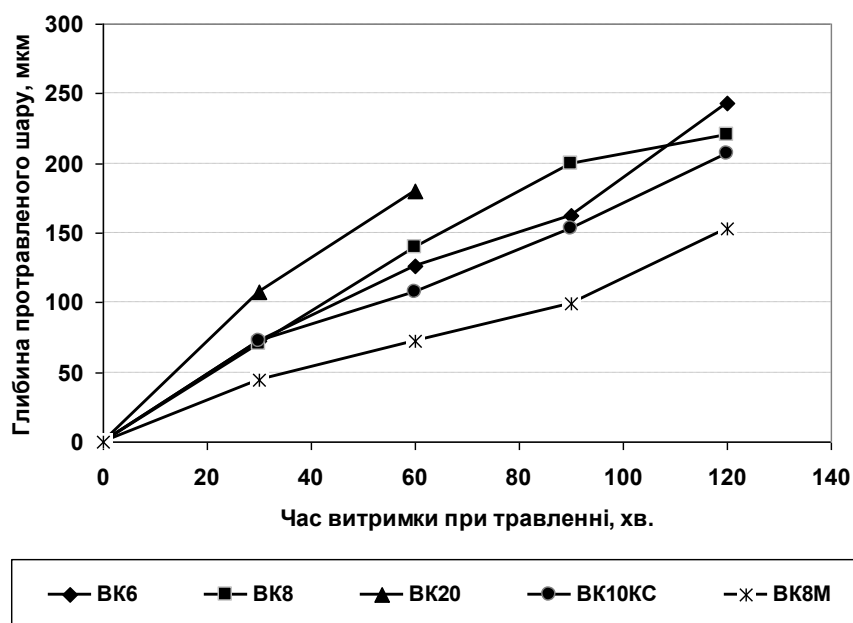


Рис. 5.1. Залежність глибини протравленого шару від вмісту Со в твердих сплавах, при кип'ятінні їх в 50 %-му водному розчині соляної кислоти протягом 2 годин

З рис. 5.1 видно, що при збільшенні вмісту зв'язки в сплавах при однаковій витримці при видаленні зв'язки протравлений шар збільшується. Для сплавів ВК20 спостерігається максимальна глибина протравлювання вже на перших 30 хв. кип'ятіння. Мінімальна глибина протравлювання у сплаву ВК8М, оскільки сплав дрібнозернистий, то протяжність границь зерен більша, а товщина прошарків зв'язуючої фази менша ніж у середньозернистого сплаву ВК8, що ускладнює процес проникнення HCl в сплав. При видаленні зв'язки зі сплаву ВК10КС, очікувалось, що глибина протравлювання буде високою, проте цього не спостерігається. Відносна

втрата маси твердих сплавів при кип'ятінні (кожні наступні 30 хв.) у 50 %-му водному розчині соляної кислоти HCl приведена на рис. 5.2. Для визначення втрати маси за наступні 30 хв. від попередньої маси віднімалось значення маси досліджуваного зразка після кип'ятіння його протягом 30 хв. в розчині соляної кислоти, й такі вимірювання втрати маси проводилися для всіх наступних 30 хвилин кип'ятіння. Таке дослідження проводилося з метою визначення рівномірності видалення зв'язки протягом тривалого часу.

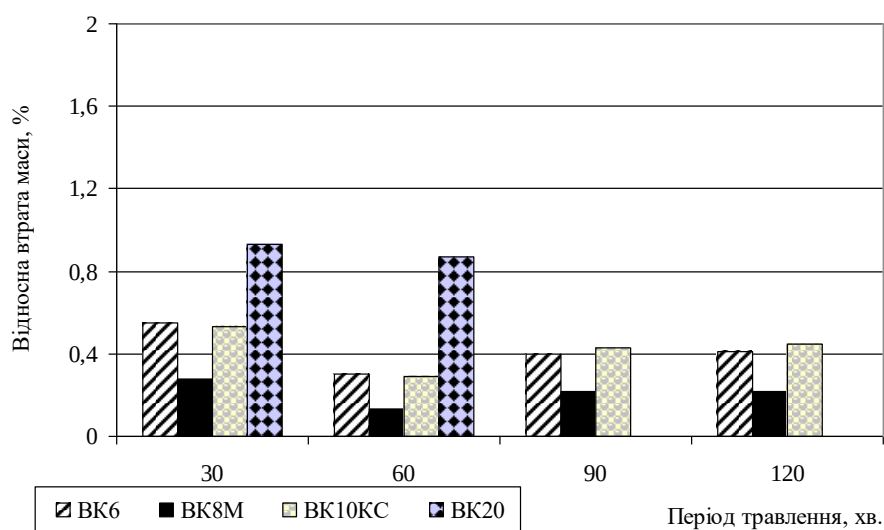


Рис. 5.2. Відносна втрата маси твердих сплавів при кип'ятінні (кожні наступні 30 хв.) у в 50 %-му водному розчині соляної кислоти

На перших 30 хвилинах травлення на всіх сплавах спостерігається підвищена втрата маси. Перші 30 хв. втрата маси становить 0,5 % для BK6 та BK10KC, та 0,3 % для BK8M. Надалі відносна втрата маси за кожні наступні 30 хв. різко зменшується, а потім підвищується й стабілізується, але не досягає втрати маси за перші 30 хв. На основі цього можна зробити висновок, що в перші 30 хв. відбуваються не тільки зміна швидкості руху HCl в капілярах, але й випадання з поверхневого шару окремих зерен WC або їх конгломератів.

Сплав з вмістом 20 % (за масою) Со більш інтенсивно втрачає вагу в порівнянні з іншими сплавами. Це відбувається за рахунок більш ширших прошарків зв'язки. При цьому зменшення питомої втрати маси за наступні 30

хв. не спостерігається, як це спостерігалися для інших сплавів. Після 90 хв. кип'ятіння карбідний скелет втрачає цілісність, тому зразки сплаву ВК20 кип'ятили тільки 60 хв.

При аналізі отриманих даних встановили, що на цілісність поверхневого шару карбідного скелета можуть впливати і внутрішні напруження, що виникають в скелеті після витравлювання Со, який стягував зерна WC і їх ланцюжки до купи. Після його витравлення скелет розширювався і в ньому виникали напруження, що приводили для сплаву ВК20 після 60 хв. кип'ятіння до відшарування фрагментів (переважно по ребрах зразків) від основного сплаву (рис. 5.3).



Рис. 5.3. Зовнішній вигляд витравленого зразку твердого сплаву ВК20 з відшаруванням фрагменту сплаву після кип'ятіння його в розведеній соляній кислоті протягом 60 хв.

Проведені металографічні дослідження карбідного скелета твердих сплавів після видалення зв'язки показали, що на поверхні зразків площа, що зайнята порами, більша площі, яку займав кобальт. Приведені на рис. 5.4 мікроструктури досліджуваних зразків до кип'ятіння їх в соляній кислоті та після свідчать про те, що з поверхні зразків відбувається не тільки видалення зв'язки, але й випадання окремих зерен WC та їх фрагментів. На фотографіях карбідних скелетів помітні більш широкі прошарки пустот в порівнянні з вихідним розподілом Со на поверхні спечених зразків. Особливо це характерно для сплаву ВК20.

Для визначення розмірів зерен, що випали, було побудовано розподіли зерен WC у вихідному стані сплавів групи ВК та в їх карбідних скелетах, отриманих в результаті видалення зв'язки. Порівняння розподілів зерен в структурі вихідного стану сплавів та їх карбідних скелетах приведені на рис. 5.5.

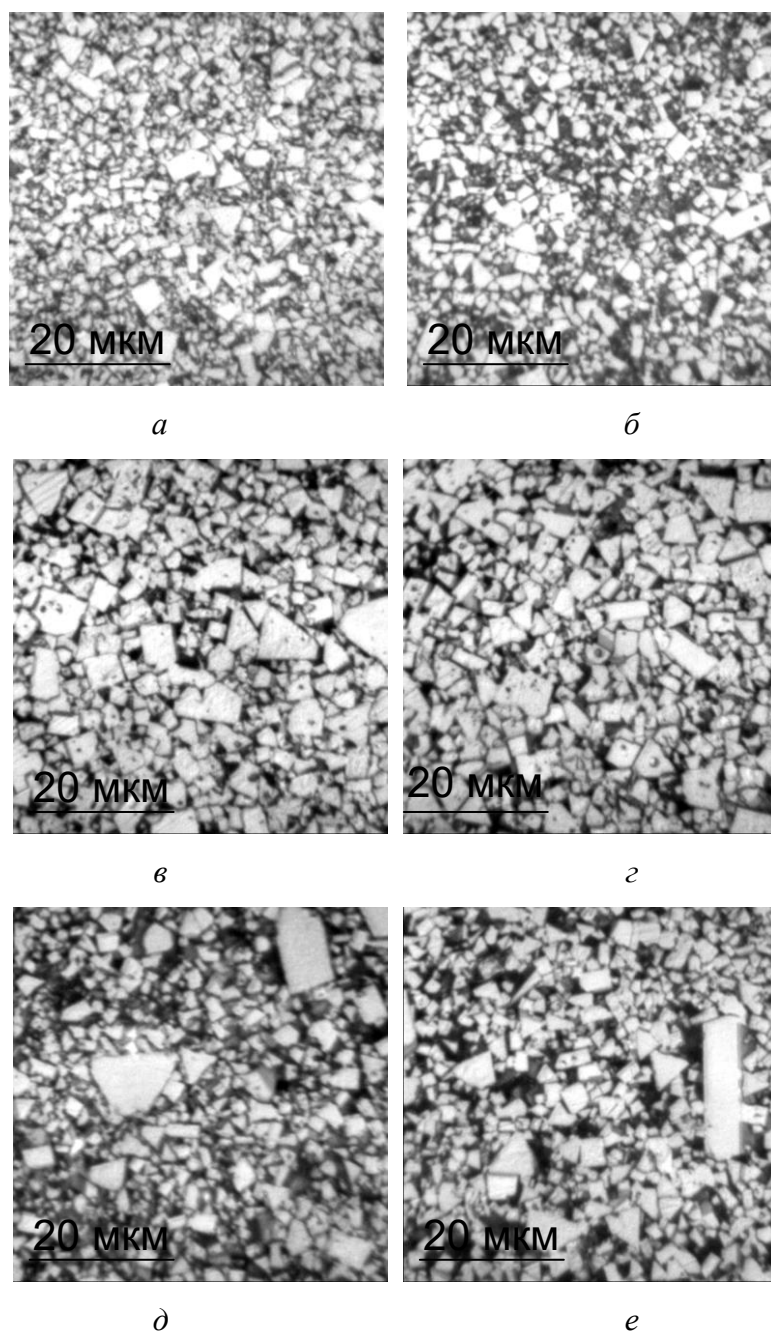


Рис. 5.4. Мікроструктури твердих сплавів групи ВК, отримані на оптичному мікроскопі МИМ-10, при збільшенні $\times 1000$:
a, в, д, – ВК8М, ВК6, ВК20 відповідно; *б, г, е* – карбідні скелети твердих сплавів ВК8М, ВК6, ВК20 після 60 хв. кип'ятіння в НСІ

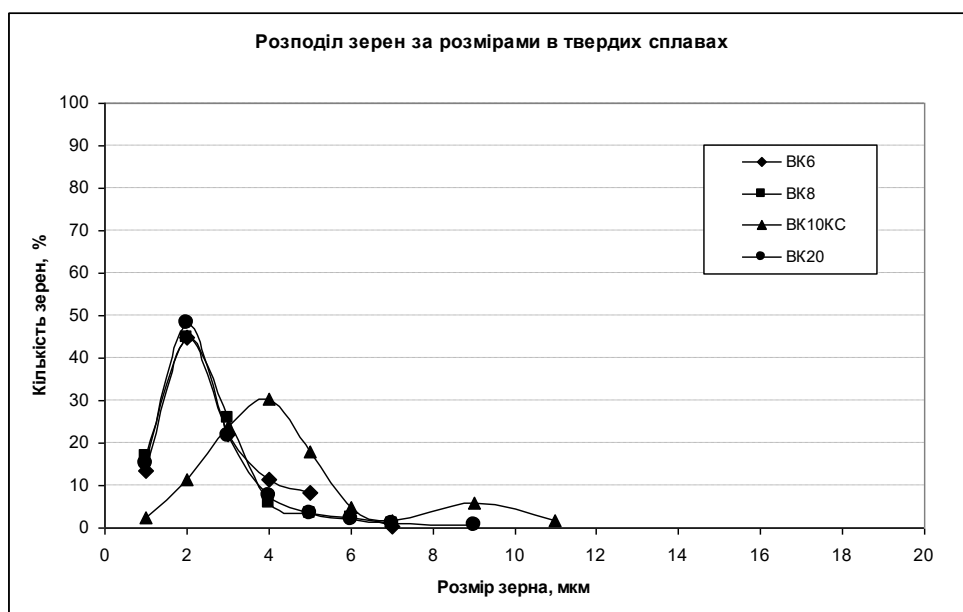
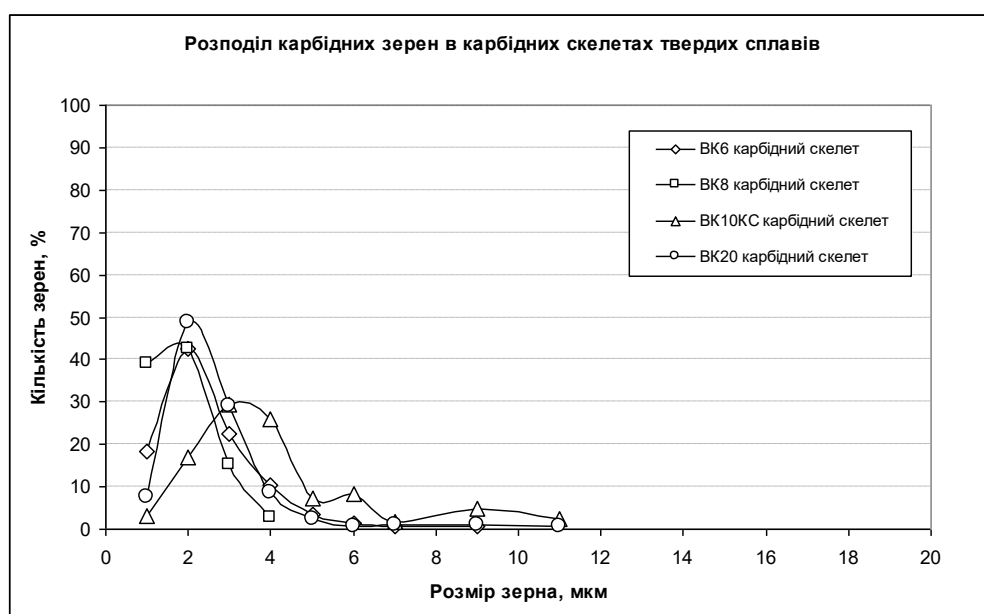
*a**б*

Рис. 5.5. Розподіл зерен за розмірами в твердих сплавах (*a*) та їх карбідних скелетах (*б*) на поверхні шліфа

З рис. 5.5 видно, що розподіл зерен в карбідному скелеті твердих сплавів ВК6, ВК8 та ВК10КС відповідає розподілу карбідних зерен в цих твердих сплавах до кип'ятіння. Помітно зменшується лише кількість дрібних зерен (до 2 мкм). Вміст інших зерен залишається практично не змінним.

Тобто, як в сплаві, в карбідному скелеті після видалення кобальту присутні зерна різних розмірів. Для середньозернистих сплавів це переважно зерна з розміром більше 1-2 мкм. В сплаві ВК10КС таких зерен небагато і вони добре зв'язані між собою в скелеті, а випадають зерна розміром 3 мкм. Тобто стан карбідного скелета потрібно характеризувати не тільки розміром зерен WC, які його формують, але і міцністю контактів карбідних зерен, які формують карбідний скелет.

В результаті виконаних досліджень впливу кип'ятіння в HCl на стан карбідного скелета встановлено, що в цілому мікроструктура спеченого твердого сплаву та його карбідного скелета після видалення зв'язки, та розподіли зерен WC в них майже ідентичні, тому в подальшій роботі з метою спрощення процедури отримання характеристик карбідного скелета без застосування складних процесів кип'ятіння та шкідливих реактивів, при визначенні ефективних способів впливу на стан карбідного скелета твердих сплавів визначали стереологічні характеристики мікроструктури спечених твердих сплавів лише після застосування стандартних реактивів $FeCl_3$ та Мураками (див. (п. 2.4)), але з визначенням вмісту різних типів границь з використанням методики, приведеної в п.4.5.

5.1.2. Визначення впливу вмісту зв'язки на стереологічні характеристики твердих сплавів та стан карбідного скелета стандартних марок твердих сплавів

Мікроструктури досліджуваних твердих сплавів представлені на рис. 5.6.

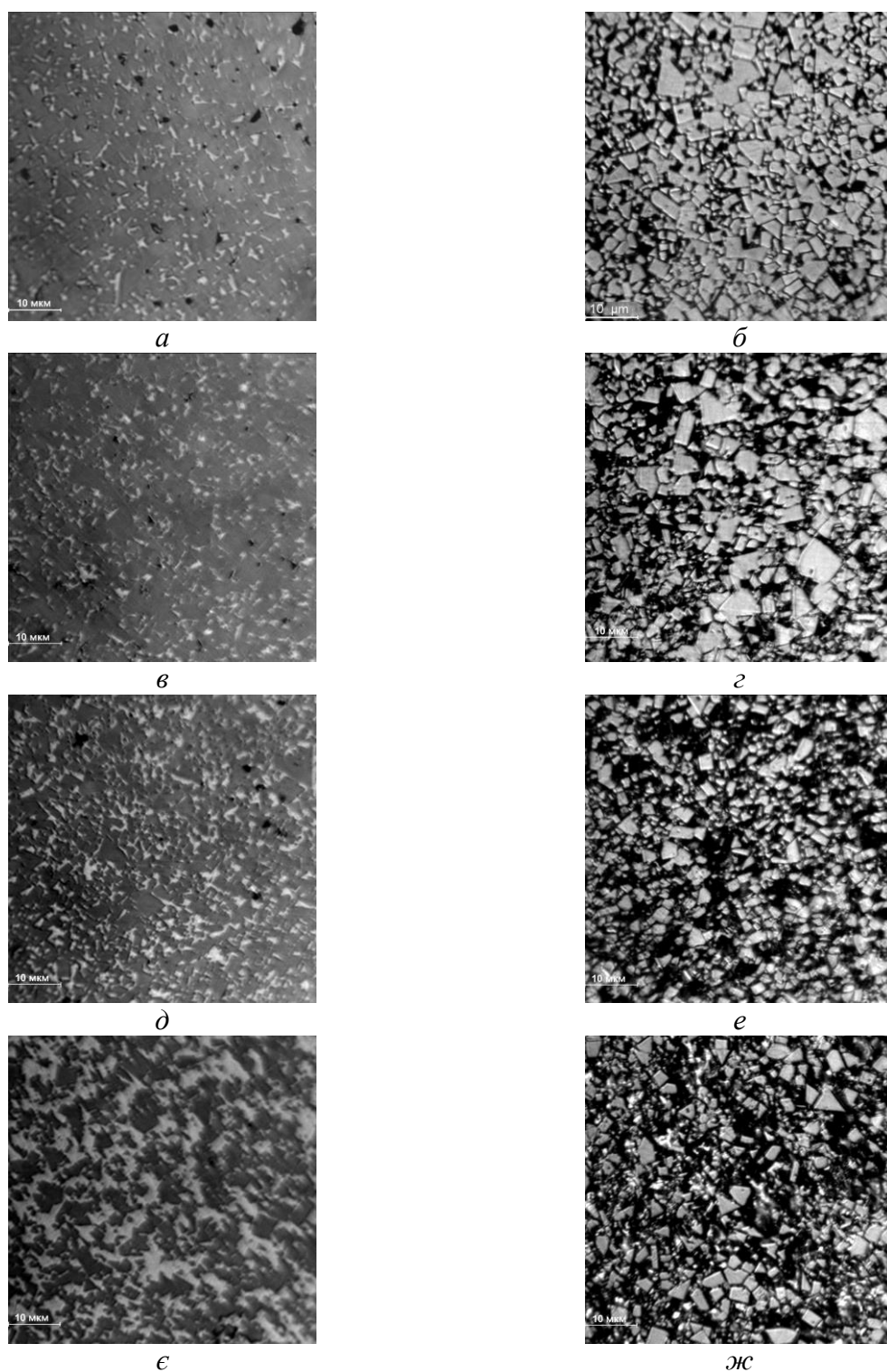


Рис. 5.6. Мікроструктури твердих сплавів групи ВК, отримані на оптичному мікроскопі МИМ-8М, при збільшенні $\times 1000$: *а, в, д, є* – нетравлені з видимим прошарками зв'язки в сплавах ВК6, ВК8, ВК15, ВК25 відповідно; *б, г, е, ж* – після травлення реактивами FeCl_3 та Мураками в твердих сплавах ВК6, ВК8, ВК15, ВК25 відповідно

На приведених фотографіях мікроструктур видно, що всі сплави є середньозернистими. В структурі сплаву ВК8 на фоні дрібних видно більш крупні (до 10 мкм) зерна карбіду WC. Після травлення реактивами FeCl_3 та Мураками кардинальних змін в структурі сплавів не відбувалося. Видимі зміни є тільки в ширині прошарків Co до травлення і пустот після травлення.

Розподіли ширини прошарків кобальтової зв'язки в структурі спечених твердих сплавів до травлення та після травлення приведені на рис. 5.7.

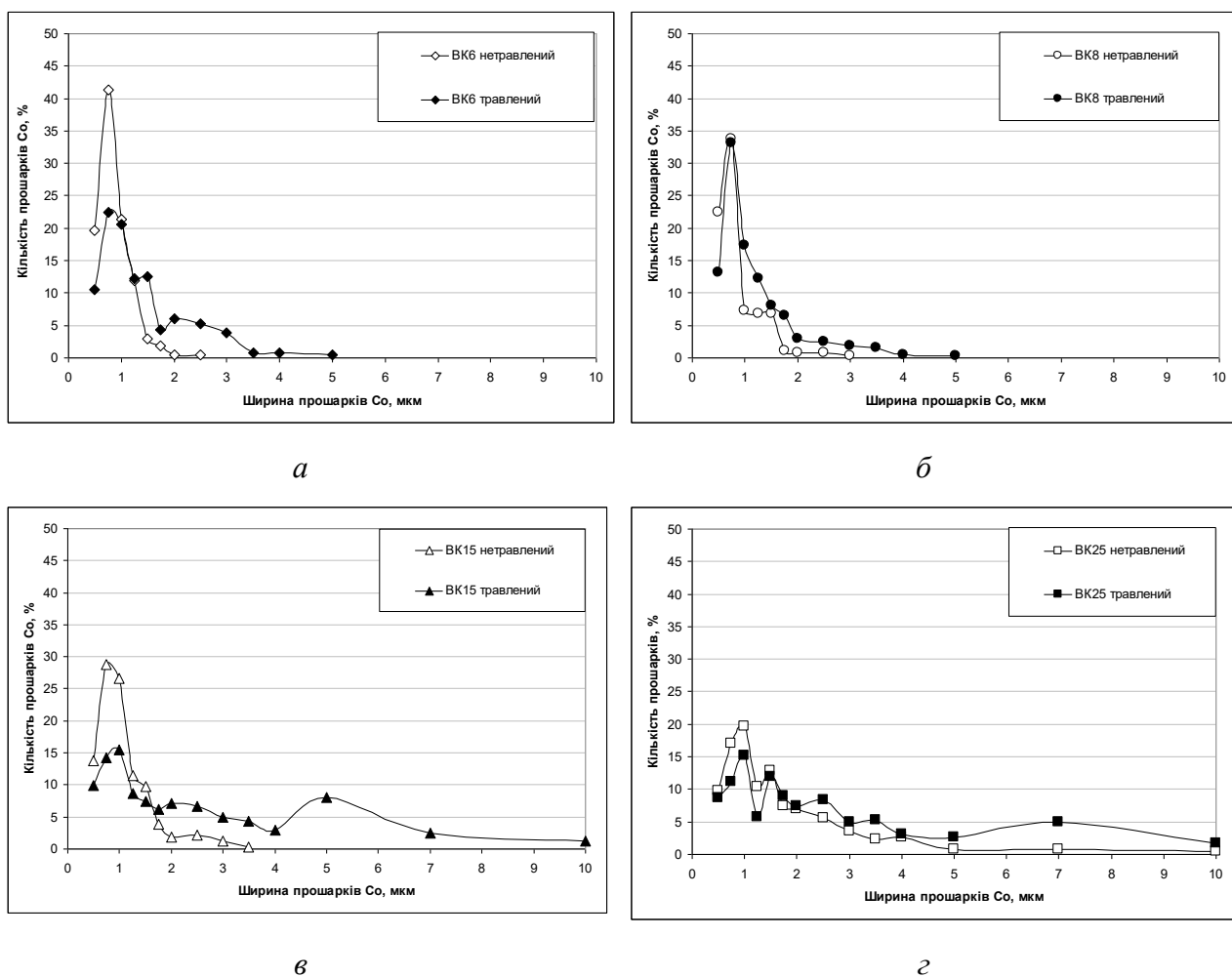


Рис. 5.7. Розподіли ширини прошарків кобальтової зв'язки в структурі спечених твердих сплавів до травлення (нетравлені) та після травлення реактивами FeCl_3 (30 сек) + реактив Мураками (4 хв.): а- ВК6, б- ВК8, в- ВК15, г – ВК25

З рис. 5.7 видно, що в сплавах ВК6 та ВК8 (а, б - відповідно) максимальна ширина прошарків кобальту в нетравлених зразках становить 3 мкм, а після видалення кобальту максимальна ширина прошарків сягає 5 мкм.

Це вказує на те, що разом із зв'язкою відбувається випадіння окремих зерен WC, що не зв'язані в карбідний скелет. Чим вище вміст Co, тим більше незв'язаних в карбідний скелет зерен WC міститься в структурі сплаву. З видаленням зв'язки вони випадають. В результаті розподіл зміщується в сторону крупних прошарків. З отриманих результатів можна зробити висновок, що і в результаті травлення реактивами також відбувається випадання деяких зерен WC. Залишаються тільки зерна WC, що зв'язані в карбідний скелет. Тому характеризуючи структуру твердих сплавів після травлення, ми фактично характеризуємо їх карбідний скелет.

З врахуванням цього наступним етапом роботи було визначення на травленій реактивами FeCl_3 та Мураками мікроструктурі кількості різних типів контактів між карбідними зернами в карбідних скелетах. Визначення проводили по розробленій в даній роботі методиці (додаток В). На основі визначення кількості різних типів контактів ($m_{WC-WC(n)}$, $m_{WC-WC(п)}$, $m_{WC-WC(и)}$) і загальної кількості типів контактів ($m_{WC-WC(o)}$) по формулах (4.4) розраховували коефіцієнти суміжності зерен WC в відповідних типах контактів ($m_{WC-WC(i)}$). Результати визначення кількості різних типів контактів і коефіцієнтів суміжності ($C_{WC-WC(i)}$) наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Стереологічні характеристики спечених твердих сплавів

	ВК6	ВК8	ВК15	ВК25
Відносна кількість контактів різних типів, мм^{-1}				
$m_{WC-WC(n)}, \text{мм}^{-1}$	190	156	109	100
$m_{WC-WC(п)}, \text{мм}^{-1}$	37	25	20	17
$m_{WC-WC(и)}, \text{мм}^{-1}$	19	17	13	12
$m_{WC-Co}, \text{мм}^{-1}$	455	470	540	570
$m_{WC-WC(o)}, \text{мм}^{-1}$	246	198	142	129
Суміжність контактів WC-WC різних типів				
$C_{WC-WC(n)}$	0,4	0,36	0,26	0,24
$C_{WC-WC(п)}$	0,08	0,06	0,05	0,04
$C_{WC-WC(и)}$	0,04	0,04	0,03	0,03
$C_{WC-WC(o)}$	0,52	0,46	0,34	0,31
$d_{WC}, \text{мкм}$	2,4	2,9	2,1	1,9
$l_{Co}, \text{мкм}$	0,6	0,8	1,0	1,9

З таблиці 5.1 і рисунку 5.8 видно, що в структурах всіх без винятку твердих сплавів присутні границі зерен різних типів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту зв'язки з 6 до 25 % (за масою) питома кількість контактів WC-Co (m_{WC-Co}) збільшується від 65 до 85 %, а загальна кількість контактів WC-WC($m_{WC-WC(o)}$) зменшується від 35 до 15%. Питома кількість контактів з ідеальною ($m_{WC-WC(i)}$) та проміжною ($m_{WC-WC(n)}$) відповідністю кристалічних ґраток зі збільшенням вмісту Со змінюється слабо. Максимально чутливими до вмісту Со виявилися контакти з повною невідповідністю ($m_{WC-WC(h)}$). Кількість таких контактів в структурі твердих сплавів в порівнянні з іншими типами контактів максимальна. Вона зменшується від 190-210 mm^{-1} для ВК6 до 110-130 mm^{-1} для ВК25, тобто на 35-40 %.

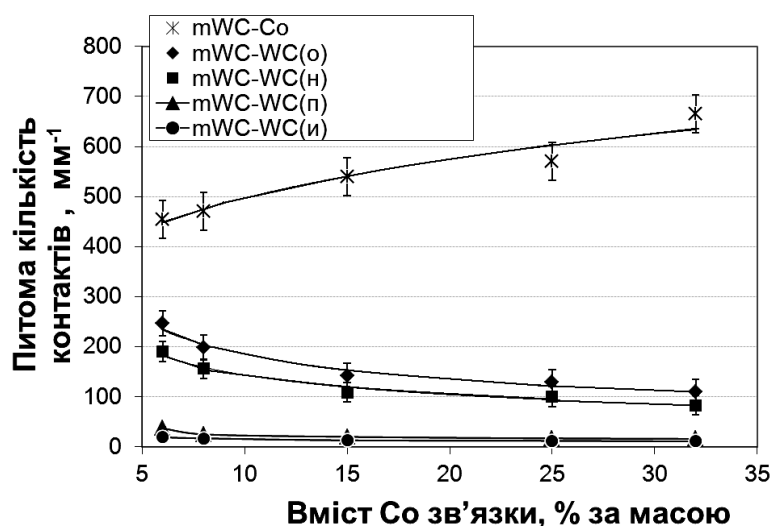


Рис. 5.8. Зміна питомої кількості контактів різних типів зі збільшенням вмісту зв'язки в спечених WC-Co твердих сплавах

Якщо розглянути вміст окремих видів контактів WC-WC у відсотковому відношенні до загальної кількості контактів WC-WC в структурі вольфрамокобальтових твердих сплавів (табл. 5.2), то можна зробити висновок, що у всіх сплавів не залежно від вмісту зв'язки загальна кількість контактів WC-WC(o) буде вміщувати 77–78 %; WC-WC(h); 13–15 % WC-WC(n) та 8–9 % WC-WC(i).

Таблиця 5.2

Відсотковий вміст контактів різних типів (WC–WC(н), WC–WC(п), WC–WC(и)) від загальної кількості контактів (WC–WC (о)) в твердих сплавах в залежності від вмісту зв'язки

$V_{Co}, \% \text{ (за об'ємом)}$	$m_{WC-WC(o)} \% \text{ (мм}^{-1}\text{)}$	$m_{WC-WC(n)}, \% \text{ (мм}^{-1}\text{)}$	$m_{WC-WC(p)}, \% \text{ (мм}^{-1}\text{)}$	$m_{WC-WC(i)}, \% \text{ (мм}^{-1}\text{)}$
9 (BK6)	100 (246)	77 (190)	15 (37)	8 (19)
12 (BK8)	100 (198)	79 (156)	13 (25)	8 (17)
22,5 (BK15)	100 (142)	77 (109)	14 (20)	9 (13)
37,5 (BK25)	100 (129)	77 (100)	13 (17)	9 (12)

Зі збільшенням вмісту зв'язки в твердих сплавах збільшується кількість контактів WC–Co і зменшується загальна кількість контактів WC–WC. Контакти з ідеальною відповідністю та проміжною невідповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток зі збільшенням вмісту Co змінюються дуже мало. Максимально чутливими до зміни складу твердих сплавів виявилися контакти з повною невідповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток. Таких контактів в структурі твердих сплавів максимальна кількість в порівнянні з іншими типами контактів. Відображенням такої зміни є і зміна відповідних коефіцієнтів суміжності твердих сплавів з вмістом зв'язки (рис. 5.9).

Встановлено, що коефіцієнт суміжності твердих сплавів змінюється в основному за рахунок зміни кількості контактів з повною невідповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток зерен WC. Коефіцієнт суміжності карбідних зерен, які складають контакт з ідеальною відповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток карбідних зерен майже не змінюється і можна вважати його величиною сталою. Суміжність карбідних зерен, які складають контакти з проміжною невідповідністю також майже не змінний. Тому вміст Co в твердому сплаві

насамперед впливає на кількість контактів з повною невідповідністю кристалічних ґраток контактуючих кристалографічних площин карбідних зерен.

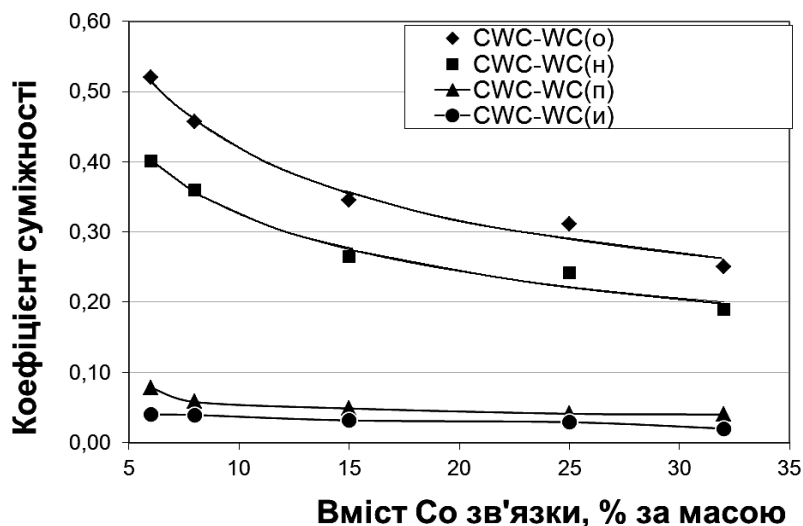


Рис. 5.9. Зміна коефіцієнтів суміжності середньозернистих вольфрамокобальтових твердих сплавів зі збільшенням вмісту зв'язки

Як і кількість границь, загальний коефіцієнт суміжності границь WC–WC ($C_{WC-WC(o)}$) змінюється в основному за рахунок зміни кількості контактів WC–WC з повною невідповідністю контактуючих кристалографічних площин зерен WC.

5.1.3. Визначення ступеня стабільності карбідного скелета твердих сплавів при кип'ятінні в соляній кислоті

В роботі було визначено ступінь стабільності промислових середньозернистих марок твердих сплавів групи ВК шляхом співставлення значень коефіцієнтів суміжності розрахованих для сплавів до кип'ятіння та їх карбідних скелетів після кип'ятіння в HCl (рис. 5.10).

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.

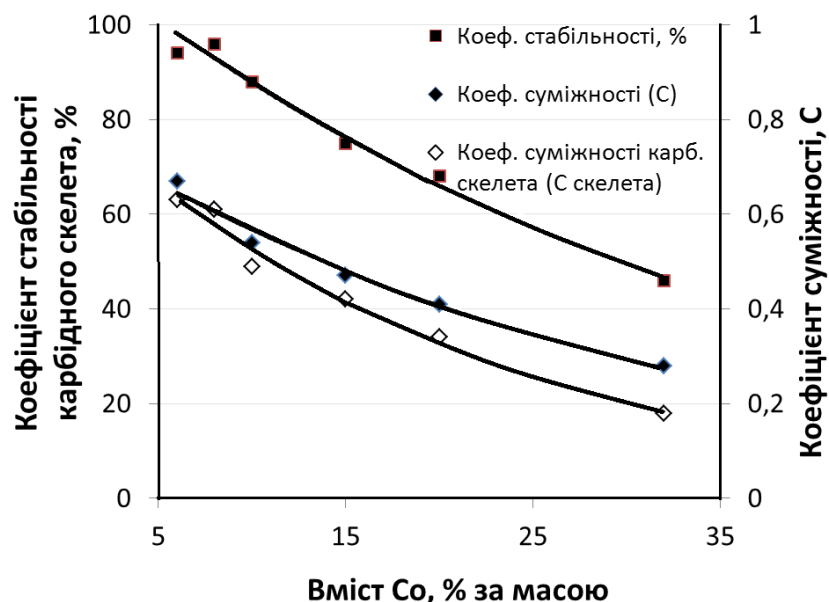


Рис. 5.10. Зміна коефіцієнта стабільності карбідного скелета зі збільшенням вмісту зв'язки в вольфрамокобальтових твердих сплавах

З рис. 5.10 слідує, що коефіцієнти стабільності зі збільшенням вмісту Co зменшуються і становлять: 95–100 % для сплавів BK6 і BK8, 85–95 % для сплавів BK10 і BK15, 60–70 % для BK20, 40–50 % для BK32.

Враховуючи високі значення (85–100%) коефіцієнта стабільності в сплавах з вмістом зв'язки 6–10 % (за масою) відзначимо, що в карбідному скелеті таких сплавів значення коефіцієнта суміжності можна визначати лише на спеченому сплаві без видалення зв'язки. Для сплавів з вмістом зв'язки більше 15 % (за масою) рекомендовано визначати обидві характеристики скелета: коефіцієнт суміжності і стабільності.

5.2. Визначення впливу легування на стан карбідного скелета в спеченому середньозернистому сплаві ВК8

Незважаючи на те, що вивченню впливу легуючих добавок (TaC , VC , Cr_3C_2) на структуру твердих сплавів присвячена велика кількість публікацій, роль добавок у зміні стану карбідного скелета твердих сплавів поки що не вивчалася.

В зв'язку з тим, що названі домішки можуть локалізуватися в карбідному скелеті або розчинятися в зв'язці, необхідно встановити як це вплине на стан карбідного скелета.

В роботі досліджували поведінку легованого і нелегованого твердого сплаву ВК8 при кип'ятінні в розчинах соляної кислоти. Для дослідження впливу легування на формування карбідного скелета виготовлені зразки по методиці п.2.2.2, склад яких відповідає твердому сплаву ВК8 з добавками 0,15 % TaC , VC , Cr_3C_2 кожної окремо.

При розробці методики виявлення карбідного скелета були визначені оптимальні концентрація соляної кислоти та час витримки при кип'ятінні на прикладі легованих твердих сплавів з різними добавками. Визначені інтенсивності травлення приведені вище (див. п. 4.6.1.). Шліфування і полірування зразків проводили після кип'ятіння протягом 2-х годин.

В результаті досліджень були отримані фотографії структур (рис. 5.11.) карбідного скелета.

З наведених мікроструктур можна зробити висновок про те, що в легованих твердих сплавах, які містять в своєму складі 8 % Co , присутній суцільний карбідний скелет, але його стан після шліфування і полірування суттєво залежить від виду легуючої добавки.

Виявлено, що карбідний скелет твердого сплаву ВК8 з добавками Cr_3C_2 виявляється з утворенням перехідного шару. В сплавах з добавками TaC , VC такої особливості не спостерігається. Можна також відмітити, що у сплавах ВК8 без добавок та в сплавах, легованих Cr_3C_2 , на відміну від твердих

сплавів, які містять VC та TaC в карбідному скелеті не помічено крупних зерен карбідів.

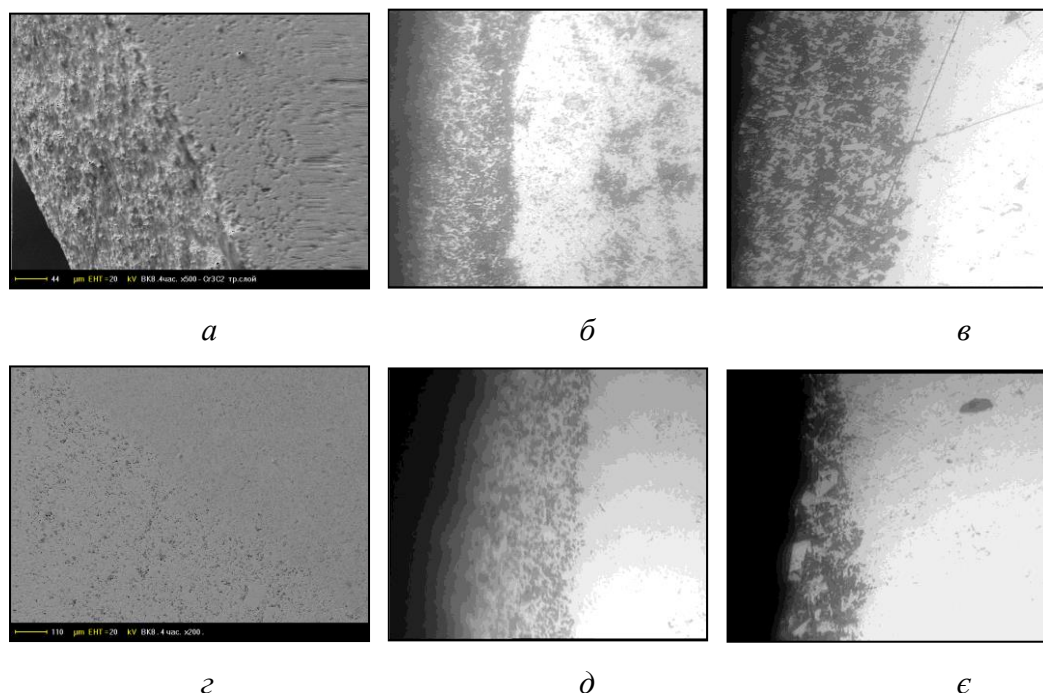


Рис. 5.11. Мікроструктури витравленого шару твердих сплавів BK8+0,15 %Cr₃C₂ (а, б), BK8+0,15 % VC (в), BK8 (г, д), BK8+0,15 % TaC(е), отримані на растровому електронному (а, г) та на оптичному (б, в, д, е) мікроскопах при збільшеннях $\times 200$ (б, в, д, е) та $\times 250$ (а, г)

В сплавах, легованих Cr₃C₂, карбідний скелет складається з дрібних частинок карбиду WC порівняно з вихідним нелегованим сплавом BK8.

При виготовленні шліфа на поверхні шару скелета, що отримано після витравлювання Co, виникають викришування цілих фрагментів, величина яких збільшується в ряду: BK8, BK8+ 0,15 % VC, BK8+0,15 %TaC, BK8 + 0,15 % Cr₃C₂.

На рис. 5.12 представлені фотографії таких мікроструктур твердих сплавів та їх карбідних скелетів, отримані на растровому електронному мікроскопі CamScan. З приведених на рис. 5.12 даних можна констатувати, що після витравлювання Co і наступного приготування шліфа скелети сплавів, легованих TaC і VC, зберігають свою суцільність, а скелет сплаву, легованого Cr₃C₂ складається з окремих фрагментів, які слабо зв'язані між

собою і в значній мірі викришуються при шліфуванні і поліруванні. Така поведінка скелетів легованих сплавів при шліфуванні і поліруванні є додатковою характеристикою скелета. Вона вказує на здатність скелета опиратися зсувним напруженням, що виникають при шліфуванні.

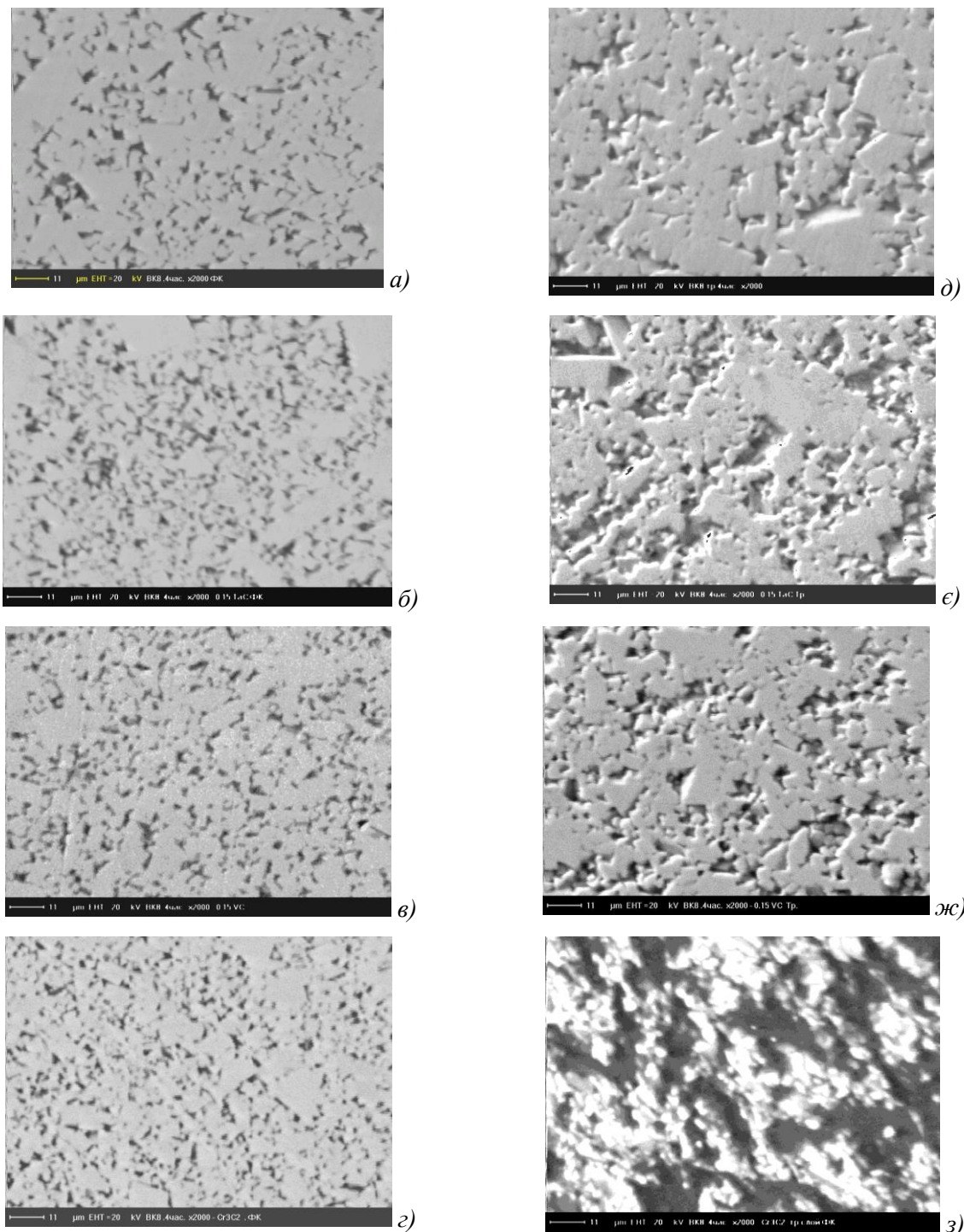


Рис. 5.12. Мікроструктури досліджуваних зразків: *а, б, в, г* – не травлений шар; *д, е, ж, з* – шар з витравленим кобальтом; *а, д* – BK8; *б, е* – BK8 + 0,15 % TaC; *в, ж* – BK8 + 0,15 % VC; *г, з* – BK8 + 0,15 % Cr₃C₂, при збільшенні $\times 2000$

Такий ефект, на наш погляд, обумовлений тим, що легування карбідами призводить до збільшення в структурі легованого сплаву кількості дрібних зерен, міцність зв'язків між якими значно менша, ніж між крупними зернами. Тому групи дрібних зерен при приготуванні мікрошліфа випадають і утворюють більш крупні заглиблення, ніж у вихідному сплаві.

По зростанню розміру і кількості заглиблень сплави можна розташувати в ряд: ВК8, ВК8+0,15 % VC, ВК8+0,15 % TaC, ВК8+0,15 % Cr₃C₂. При цьому найбільші заглиблення спостерігаються на витравленому шарі ВК8+0,15 % Cr₃C₂, який має найбільш дрібнозернисту структуру.

Виходячи з вище сказаного, стереометричні характеристики скелета визначалися по шліфу спеченого сплаву, а не по шліфу отриманому на витравленому шарі, що, як вказувалося вище, для сплаву ВК8 допускається. Результати зведено до таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Стереологічні характеристики твердих сплавів ВК8 легованих різними добавками

	ВК8	ВК8+ 0,15 % VC	ВК8+ 0, 15 % TaC	ВК8+ 0,15 % Cr ₃ C ₂
Відносна кількість контактів різних типів, мм⁻¹				
m_{WC-WC(н)}, мм⁻¹	220	198	210	340
m_{WC-WC(п)}, мм⁻¹	28	30	27	50
m_{WC-WC(и)}, мм⁻¹	20	22	19	36
m_{WC-Co}, мм⁻¹	350	375	360	400
m_{WC-WC(о)}, мм⁻¹	268	250	256	426
Коефіцієнт суміжності контактів WC-WC різних типів				
C_{WC-WC(н)}	0,5	0,45	0,48	0,54
C_{WC-WC(п)}	0,06	0,07	0,07	0,08
C_{WC-WC(и)}	0,05	0,05	0,04	0,06
C_{WC-WC(о)}	0,60	0,57	0,59	0,68
d_{WC}, мкм	2,8	2,6	2,1	1,7
l_{Co}, мкм	0,9	0,9	0,8	0,7

З таблиці 5.3 видно, що легуючі добавки суттєво впливають на структуру твердого сплаву ВК8. Розмір і ширина прошарків Со зменшується в ряду з 0,9 мкм(нелегований сплав) до 0,7 мкм (легований карбідом хрому).

Питома кількість контактів WC-Co також збільшується при введенні легуючих добавок. Коефіцієнт суміжності карбідних зерен в сплавах проходить через невеликий мінімум. Розподіл суміжностей сплавів а також окремих типів контактів WC-WC в залежності від виду легуючої добавки приведено на рисунку 5.13.

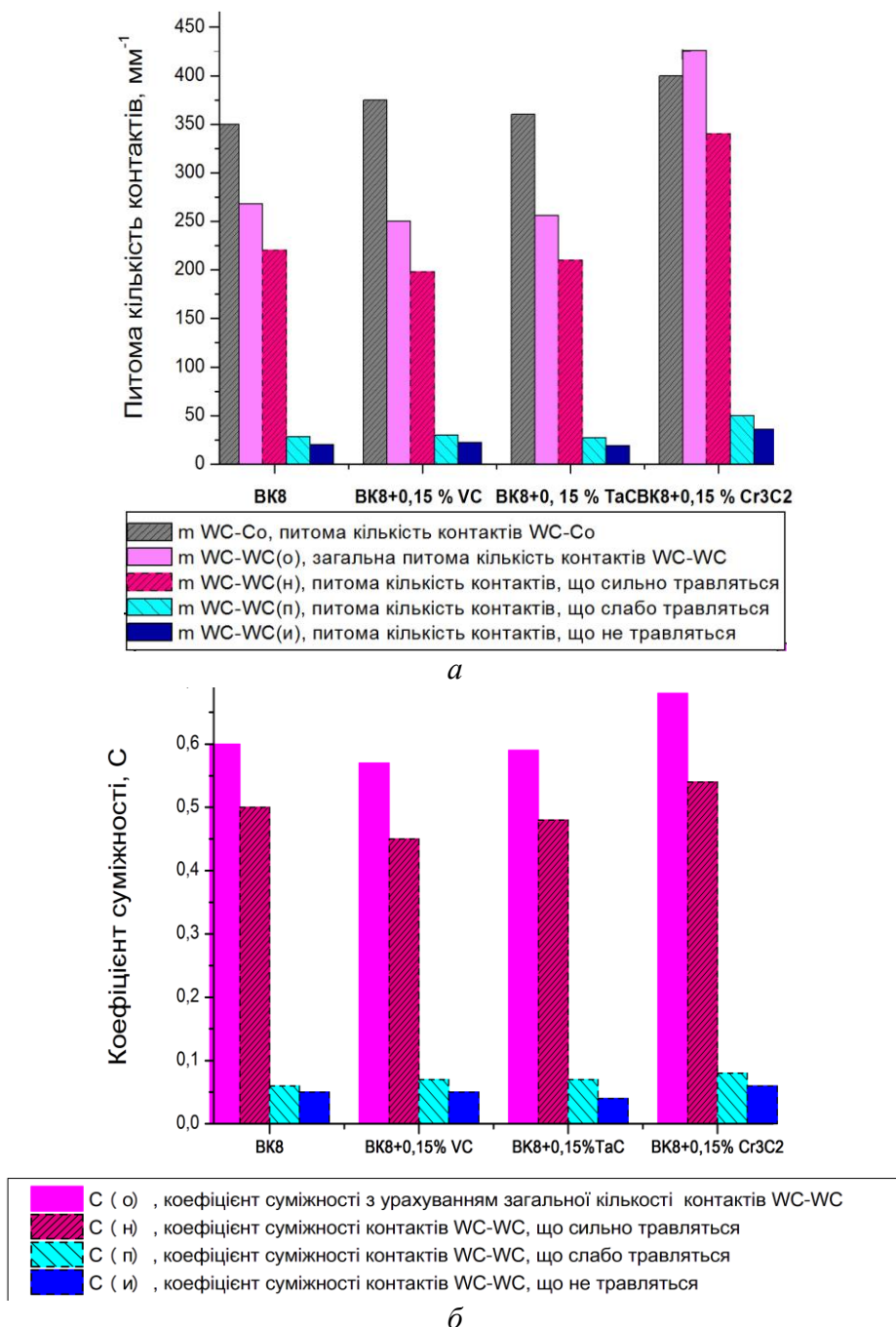


Рис. 5.13. Зміна питомої кількості контактів різних типів (а) та відповідних коефіцієнтів суміжності (б) від виду легуючої добавки в спечених твердих сплавах BK8

Як видно з рис. 5.13 (б), коефіцієнт суміжності карбідних зерен, які утворюють границі з проміжною невідповідністю (слабо травляться) або ідеальною (не травляться) орієнтаційної, розмірною та хімічною відповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток 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 (сильно травляться) залежить від виду легуючої добавки. Карбіди TaC і VC дещо зменшують коефіцієнт суміжності, а Cr_3C_2 – підвищує. Зміна загального коефіцієнта суміжності $C_{wc-wc(o)}$ обумовлюється, як при збільшенні вмісту кобальту, зміною коефіцієнта суміжності в границях з повною невідповідністю. Характерним для легування карбідами 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 (рис. 5.13., з). В той же час скелет, що залишився після шліфування, є більш злитим. Коефіцієнти суміжності границь з повною невідповідністю є меншими, ніж у 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.

Природа такого впливу легуючих добавок буде визначатися в наступних роботах, бо легування значно ускладнює процес формування скелета і за рахунок зміни поверхневого натягу на границях WC – Co, і за рахунок впливу на розчинність і перекристалізацію через рідку фазу і за

рахунок адсорбції на поверхнях WC – WC і за рахунок зміни форми зерен WC.

Основним же висновком в даній роботі є те, що легування вносить такі зміни в карбідний скелет, які можна кількісно визначити розробленим в даній роботі методом.

5.3. Визначення впливу дії одноосьових розтягуючих напружень при спіканні на стан карбідного скелета в сплавах системи WC – Co

Досліджували зразки, виготовлені із суміші твердого сплаву WC–15% Co спеціальної форми у вигляді гантелей, які спікали у вакуумній печі при температурі 1350 °C і зовнішньому напруженні, що розтягує, 1,03 МПа. При такому напруженні зразок після значного подовження з утворенням шийки зруйнувався (рис. 5.14).



Рис. 5.14. Зовнішній вигляд зразка після спікання в умовах одноосьового розтягування: хрестиками відзначені місця фотографування структури

На оптичному мікроскопі МИМ-10 за допомогою цифрової камери-окуляра при збільшенні $\times 1000$ отримані фотографії мікроструктур сплаву у двох характерних точках зразка: біля місця розриву зразка (точка розриву - А) і місця його кріплення в затискачах (точка фіксації - Б) (рис. 5.15).

Як бачимо, навіть по фотографіях нетравленого шліфа (рис. 5.15 (а, б)) можна констатувати збільшення об'ємного вмісту Co-фази в точці розриву. Така різниця вмісту фаз свідчить про те, що при додаванні навантажень, що

розтягують, фазові складові в твердому сплаві перерозподіляються. Цей результат також свідчить про легку трансформація карбідного скелета і міграцію рідкої фази в розтягнуту зону з об'єму зразка в процесі в'язко-пластичного плину сплаву в цілому.

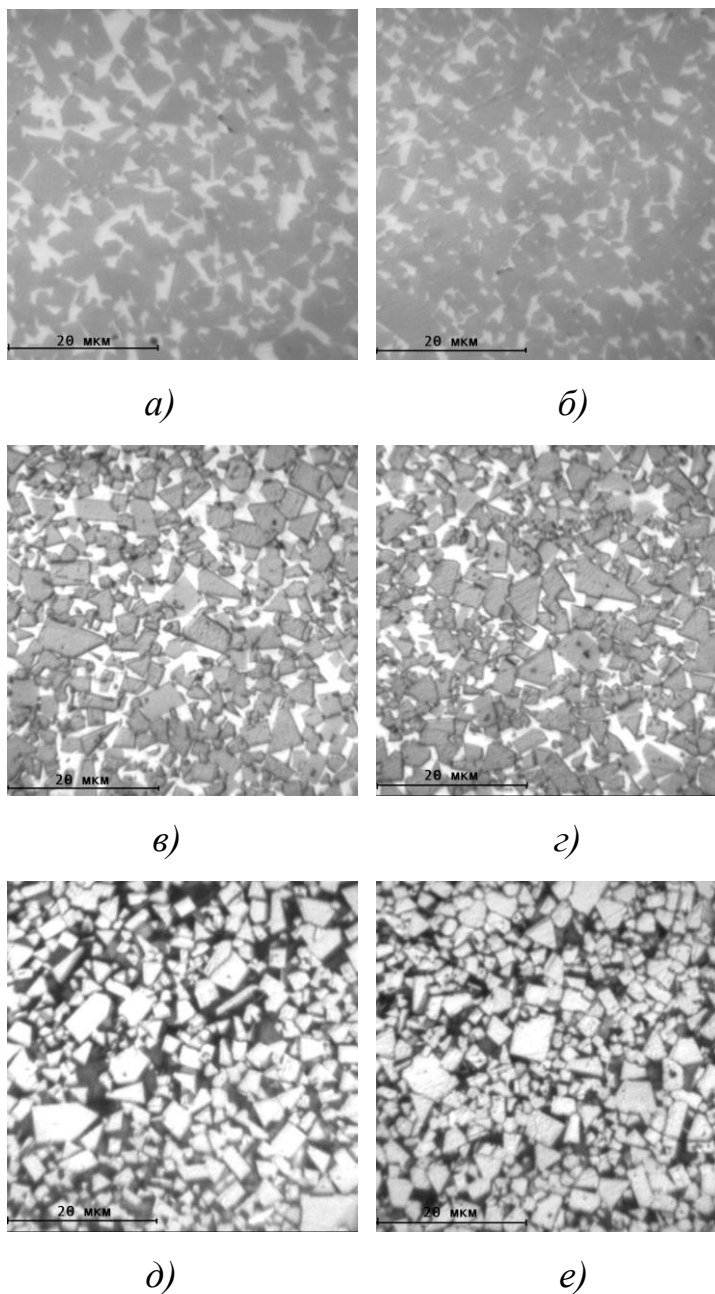


Рис. 5.15. Фотографії мікроструктур твердого сплаву ВК8 у точках розриву (*а, в, д*) і фіксації (*б, г, е*): нетравлені (*а, б*), травлені протягом 4 хв реактивом Муракамі (*в, г*), травлені протягом 4 хв реактивом Муракамі й 30 сек. FeCl_3 (*д, е*), при збільшенні $\times 1000$

Після травлення зразка реактивом Муракамі в мікроструктурі сплаву описана закономірність розподілу фаз по довжині зразка також досить добре простежується (рис. 5.15, в, г). Після такого травлення можна чітко визначати такі характеристики твердого сплаву, як кількість контактів WC–WC різного типу, кількість контактів WC–Co, середній розмір карбідних зерен і середню товщину прошарків зв'язуючої фази. При видаленні зв'язки хлорним залізом (рис. 5.12, д, е) перерозподіл зв'язки по довжині заготовки стає менш вираженим, хоча більший вміст зв'язуючої фази в точці біля місця розриву залишається помітним.

З урахуванням останнього, дослідження проводили тільки по перших двох типах фотографій, отриманих для нетравленого шліфа (рис. 5.15, а, б) і травленого реактивом Муракамі (рис. 5.15, в, г). В результаті досліджень були побудовані діаграми розподілу різних типів контактів в твердих сплавах BK15 при їх спіканні під розтягуючими навантаженнями (рис. 5.16) і без них (вільне спікання).

З прикладенням під час спікання розтягуючих навантажень в точці розриву зразка кількість контактів з проміжною невідповідністю суттєво зменшилася як в точці розриву, так і в точці фіксації. Кількість контактів з ідеальною відповідністю кристалографічних площин також зменшується, тоді як кількість контактів WC–Co і WC–WC(н) (з повною невідповідністю) суттєво збільшується (рис. 5.16).

Ці дані вказують на те, що при прикладенні розтягуючих напружень відбувається суттєва зміна всіх типів контактів, що вказує на широкі можливості впливу розтягуючими напруженнями на стан карбідного скелета.

Особливістю є те, що кількість міжфазних границь m_{WC-Co} зменшується, навіть в точці розриву зразка (з 460 мм^{-1} до 432 мм^{-1}). Цей ефект вказує на те, що перерозподіл Co іде за рахунок розширення прошарків Co, а не тільки за рахунок його проникнення в границі з ідеальною відповідністю або проміжною невідповідністю.

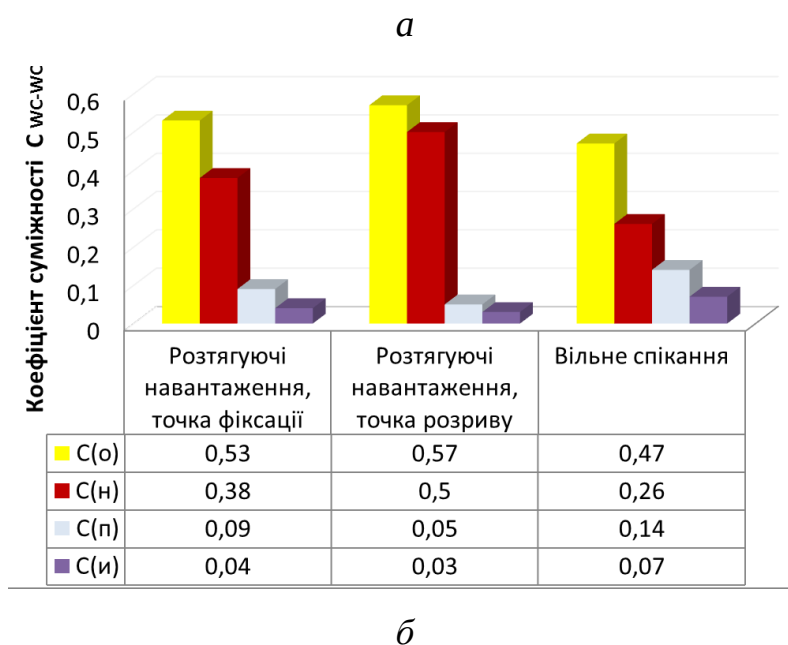
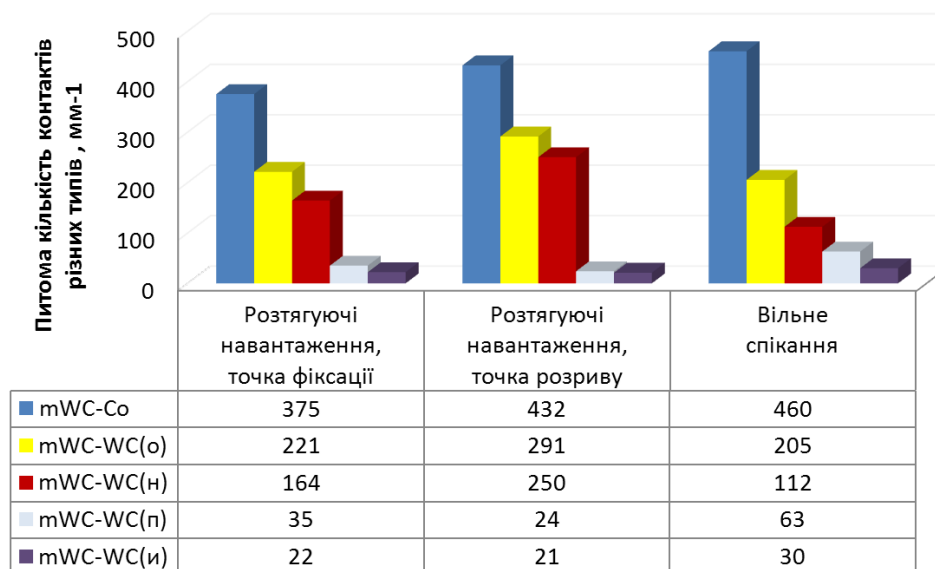


Рис. 5.16. Зміна вмісту різних типів контактів(*a*) та відповідних коефіцієнтів суміжності (*б*) в твердих сплавах ВК15 при їх спіканні під напруженнями розтягу

Кількість контактів з проміжною невідповідністю могла зменшитися через те, що вони перетворилися в контакти з повною невідповідністю, а кількість контактів з ідеальною відповідністю – в контакти з проміжною невідповідністю. В результаті загальне питома число контактів WC–WC зросло з 220 мм^{-1} до 290 мм^{-1} , а контактів WC–Co також зросло з 370 мм^{-1} до

430 мм⁻¹. Тобто не тільки збільшився вміст Со, а зросла кількість контактів з повною невідповідністю, які мабуть, найбільш піддаються трансформації. Можна припустити, що пластичність сплаву, що утворився в зоні шийки, повинна при збільшенні величини деформації в районі шийки зростати. Але для використання цього ефекту на границі необхідно виключити утворення шийки, чи змінити схему розтягуючих навантажень.

5.4. Визначення впливу дії одноосьових стискаючих напружень при спіканні на стан карбідного скелета в сплавах системи WC – Со

Досліджували зразки, виготовлені із суміші твердого сплаву WC–15% Со циліндричної форми, які спікали у вакуумній печі при температурі 1350 °С і зовнішньому напруженні, що стискає, 0,4 МПа. При цьому зразок дещо деформувався з утворенням «бочки», приведено на рис. 5.17.

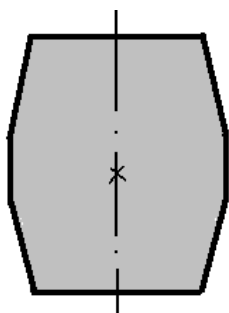


Рис. 5.17. Схематичний вигляд перерізу зразка після спікання при температурі 1350 °С в вакуумному середовищі під навантаженням стиску

На оптичному мікроскопі МИМ-10 за допомогою цифрової камери-окуляра при збільшенні $\times 1000$ отримані фотографії мікроструктур сплаву в центрі зразка (на рис. 5.17 помічено хрестиком). Мікроструктури приведені на рисунку 5.18.

На приведених фото мікроструктур сплавів спечених під тиском та стандартних спечених сплавів ВК15 суттєвих відмінностей немає. Для них були також розраховані стереологічні характеристики та побудовано діаграми зміни питомої кількості контактів різних типів та відповідних коефіцієнтів суміжності (рис. 5.19).

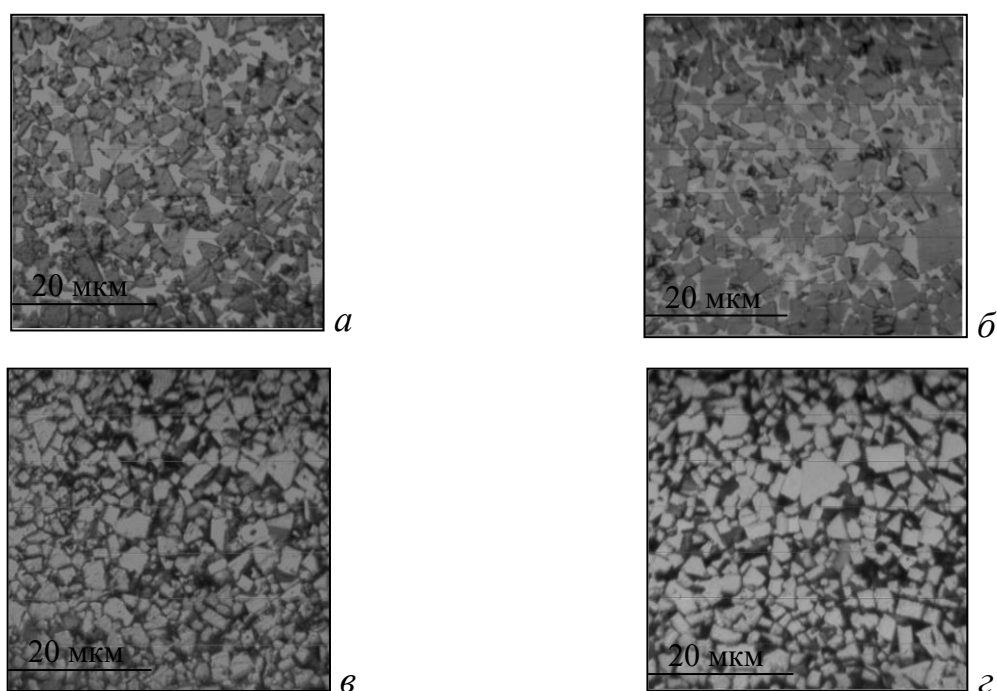


Рис. 5.18. Фотографії мікроструктури твердого сплаву ВК15, стандартного (а, в) та спеченого під стискаючими навантаженнями (б, г). Травлення протягом 4 хв реактивом Муракамі (а, б), травлення протягом 4 хв. реактивом Муракамі й 30 сек. FeCl_3 (в, г), збільшення $\times 1000$

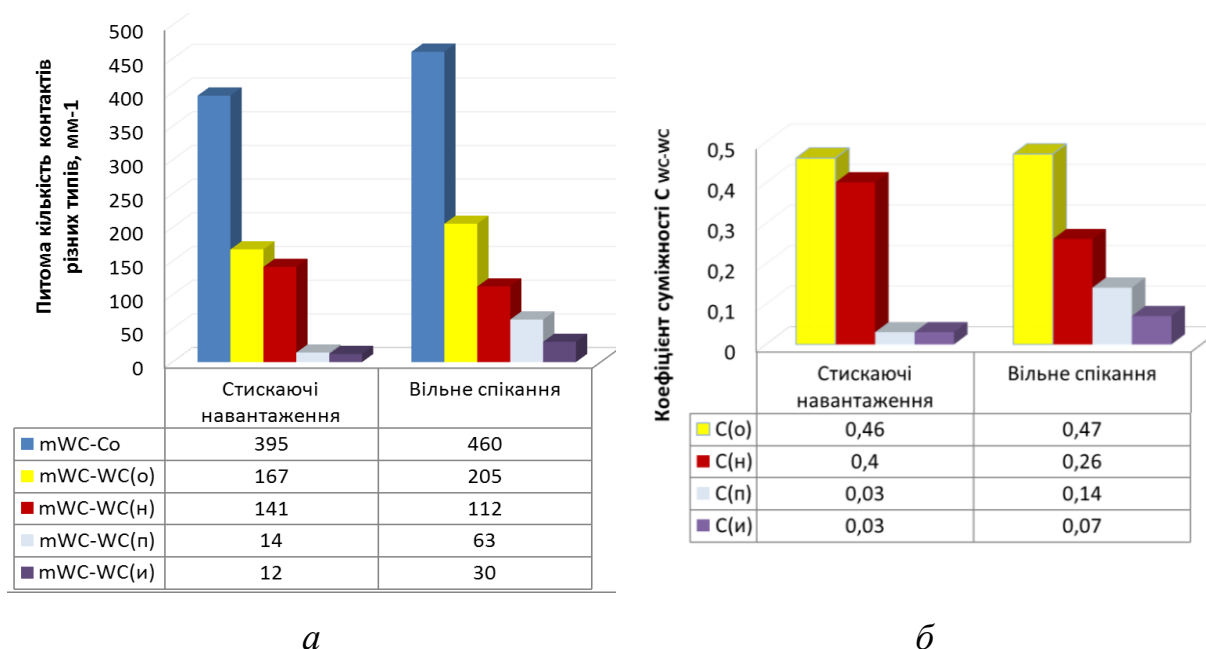


Рис. 5.19. Зміна питомої кількості контактів різних типів (а) та відповідних коефіцієнтів суміжності (б) при спіканні твердого сплаву ВК15 під стискаючими напруженнями

При визначенні впливу дії осьових стискаючих навантажень при спіканні на стан карбідного 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 мм⁻¹ до 140–150 мм⁻¹, тобто на 20-25 %. Загальна кількість контактів 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.

5.5. Визначення впливу сил гравітації на стан карбідного скелета в довгомірних заготовках зі сплаву ВН25

Конструкційні вироби зі сплавів типу ВН мають в більшості випадків значні габарити, що суттєво ускладнює технологію їх виготовлення. Особливо складно виготовляти вироби, які необхідно спікати в вертикальному положенні (втулки, довгомірні прокатні валки, осі, трубки і т.п.), бо в горизонтальному положенні вони або втрачають форму отвору, або не можуть розміститися в робочому просторі печі.

Метою роботи є дослідження зміни структури довгомірної заготовки по всій її довжині при умові, що процес в'язко-пластичної течії вже інтенсивний й формозміна заготовки з твердого сплаву ВН25 суттєва.

Досліджували зразки, виготовлені із суміші твердого сплаву WC–25% Ni спеціальної форми, які спікали у вакуумній печі при температурах 1350 °C та 1450 °C. Для дослідження структури заготовки були розрізані на темплети (рис. 5.20). На оптичному мікроскопі МИМ-10 за допомогою цифрової камери-окуляра при збільшенні $\times 1000$ отримані фотографії мікроструктур сплаву у двох характерних точках зразка (рис. 5.17): верх спеченої заготовки (точка 1) та низ спеченої заготовки (точка 2).

Кількісні параметри мікроструктури твердого сплаву ВН25 та його скелета в залежності від розміру вихідного зерна WC, температури спікання і вмісту зв'язки приведені на рисунку 5.21.

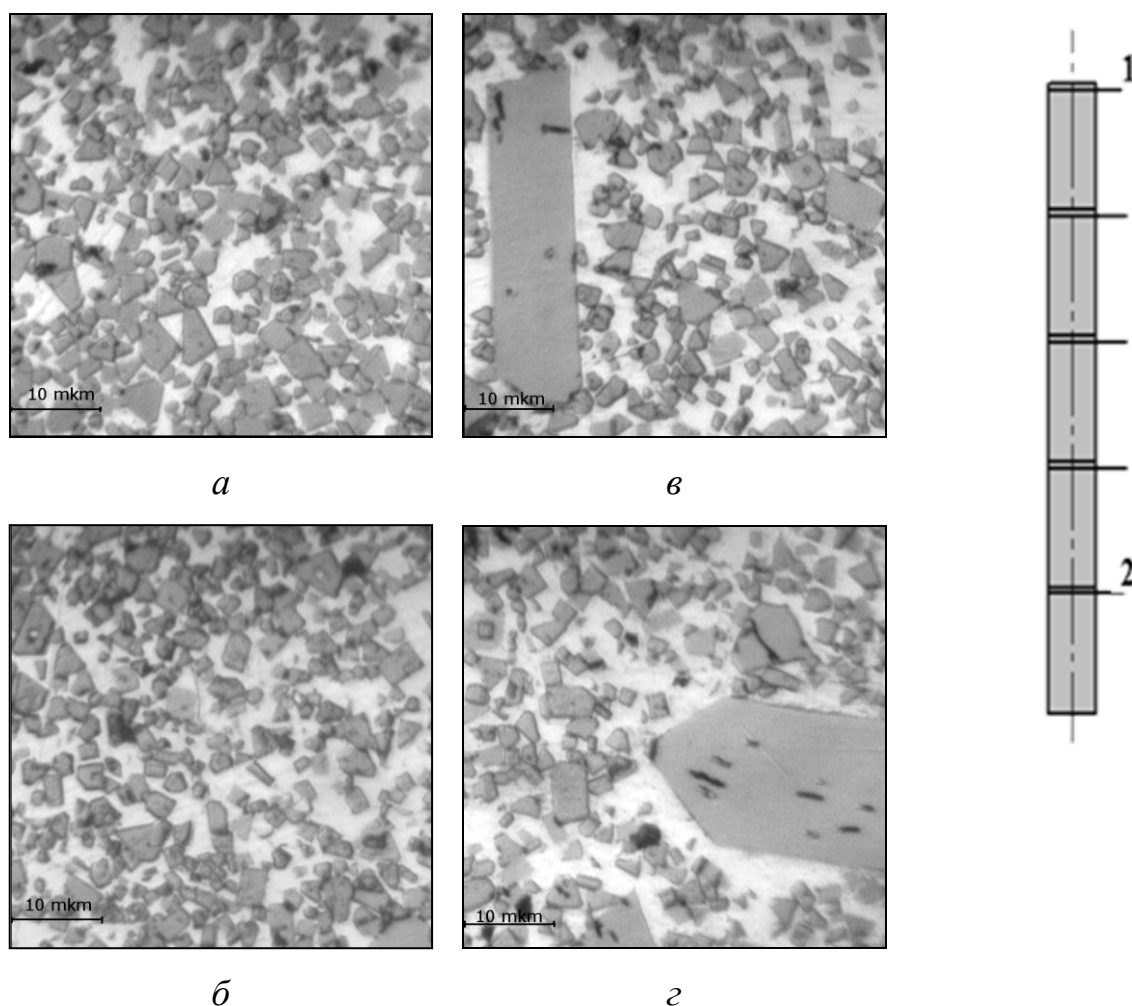
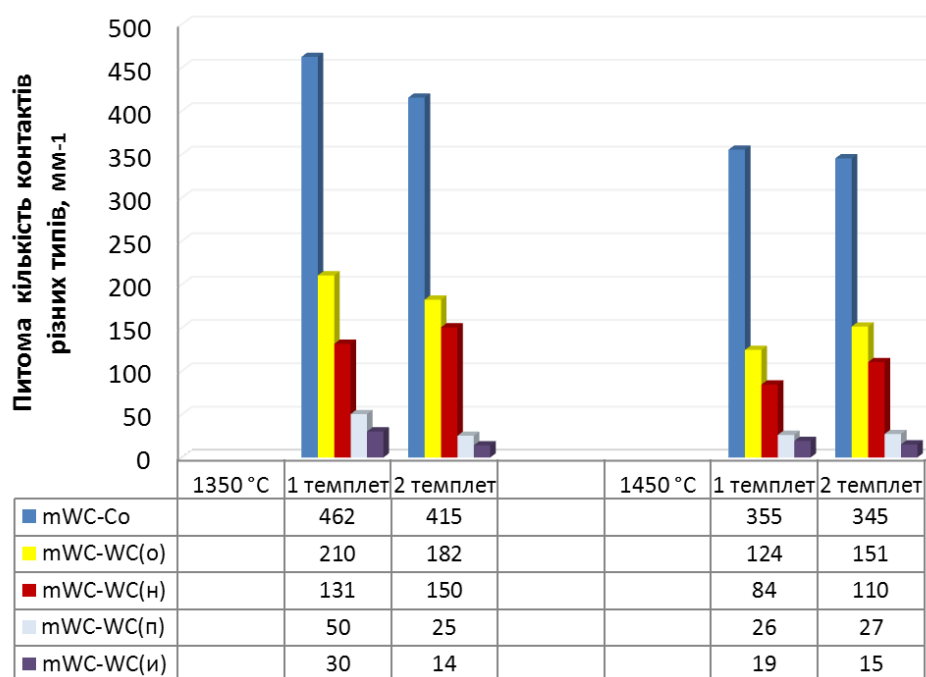


Рис. 5. 20. Мікроструктури темплетів (*a*, *в* – верх зразка в т.1, *б*, *г* – низ зразка в т. 2 довгомірних заготовок з твердого сплаву ВН25, спечених при 1350 °C (*a*, *б*) та при 1450 °C (*в*, *г*), отримані на оптичному мікроскопі МИМ-10 при збільшенні $\times 1000$, травлені 5 хв. реактивом Мураками

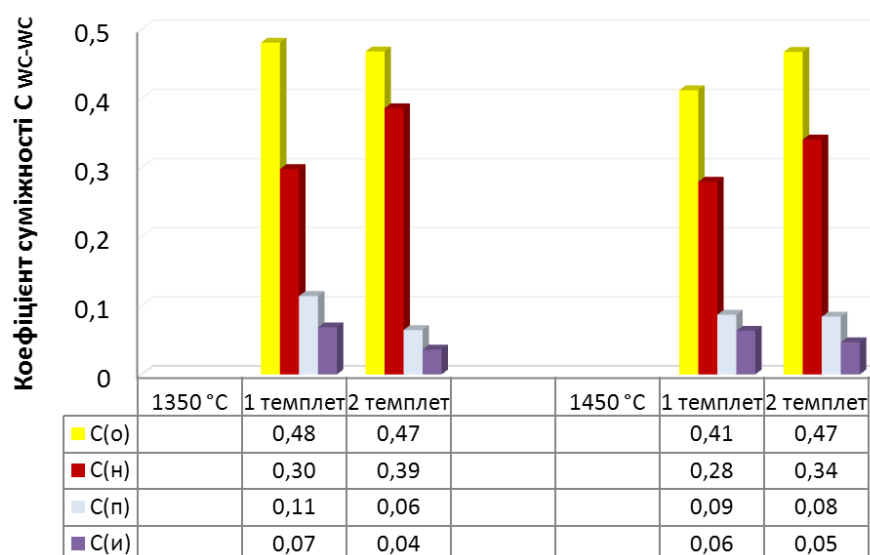
Помітно, що в структурі твердого сплаву ВН25 в довгомірних заготовках, спечених при різних температурах, спостерігається нерівномірний розподіл карбідної фази по всій довжині заготовки. В темплетях отриманих в точці 1 (рис. 5.20 а, б) карбідні зерна однорідні за розмірами, а в темплетях, отриманих в точці 2 (рис. 5.20 в, г), в структурі присутні крупні зерна WC розмірами більше 30 мкм. Такий нерівномірний ріст зерен можна пояснити процесами перерозподілу фазових складових під час спікання довгомірних виробів, в результаті чого відбувається збільшення вмісту зв'язуючої фази і як наслідок ріст окремих зерен WC в ній як під час спікання, так і під час охолодження. Для більш повного уявлення про структуру темплетів, отриманих з довгомірних заготовок були визначені та співставленні стереологічні характеристики матеріалу в обох точках (рис. 5.21).

Після спікання при 1350 °C зміна структури в темплеті 2 повинна бути аналогічна сплаву, що спікався під дією невеликого (0,03 МПа) вантажу. Як видно із рисунка 5.21 відбувається незначне зменшення кількості контактів WC–Co і збільшення контактів WC–WC(н) із значною невідповідністю кристалічних ґраток контактуючих площин.

Зменшується загальна кількість контактів WC–WC(o) (з 210 мм⁻¹ до 182 мм⁻¹), WC–WC(п) (з 50 мм⁻¹ до 25 мм⁻¹) і WC–WC(и) (з 30 мм⁻¹ до 14 мм⁻¹). Ймовірно кількість контактів WC–WC(н) збільшується за рахунок зменшення контактів WC–WC(п) і WC–WC(и), але через те, що частина контактів WC–WC(н) перетворюється в більш широкі контакти WC–Co приріст контактів WC–WC(н) менша, ніж сумарне зменшення контактів WC–WC(п) і WC–WC(и). Зменшення числа контактів WC–Co обумовлено тим, що за рахунок дії зсувних напружень частина прошарків Co зливається в один більш товстий. В такому разі вміст Co не змінюється, а кількість контактів WC–Co зменшується.



а



б

Рис. 5.21. Зміна різних типів контактів (а) та відповідних коефіцієнтів суміжності (б) в темплетах 1 та 2 довгомірних заготовок із сплаву ВН25

Після спікання при 1450 °C відбулася суттєва формозміна зразка. В районі ділянки темплета № 2 діаметр зразка суттєво (на 35 %) збільшився. Число контактів з повною невідповідністю (WC–WC(n)) зросло за рахунок контактів з ідеальною відповідністю (WC–WC(i)), бо зростки при розширенні зразка розламуються. Число контактів WC–Co змінилося дуже

мало, ймовірно через суттєвий ріст зерен WC. Ріст числа контактів з повною невідповідністю, ймовірно, обумовлений дією дотичних напружень що призводить до зсуву одних зерен відносно інших і частковим заповненням цих границь кобальтом. В результаті можемо зробити наступні висновки:

- дія гравітації може суттєво впливати на перерозподіл типів контактів тільки при низьких температурах спікання (1350 °C), коли ріст зерен WC незначний;

- ріст крупних зерен WC при 1450 °C призводить до суттєвого зменшення числа контактів WC–Co і збільшення числа контактів WC–WC в основному за рахунок збільшення контактів з повною невідповідністю (WC–WC(н)).

Оскільки ці зміни не значні і зміна властивостей по висоті зразка не значна, то значного перерозподілу рідкої фази по висоті не було. Зразок деформувався за рахунок загальної формозміни. Це відкриває можливість квазілиття заготовок зі сплаву BN25 в форму.

5.6. Дослідно-промислова перевірка експлуатаційної стійкості виробів зі зміненим станом карбідного скелета

З вказаних вище результатів досліджень можна зробити загальний висновок, що стан карбідного скелета спечених вольфрамових твердих сплавів можна суттєво змінювати, змінюючи кількість трьох типів контактів WC–WC, які мають різний ступінь реалізації принципу орієнтаційної, розмірної та хімічної відповідності кристалографічних площин кристалів WC, що дотикаються. Показано, що на вміст в карбідному скелеті вольфрамових твердих сплавів різних типів контактів можна впливати кількома способами в тому числі легуванням. На даний час найбільш технологічним способом впливу на кількість різних типів контактів є легування матриць апаратів високого тиску (АВТ) карбідами. Тому було прийнято рішення провести дослідно-виробничу перевірку ефективності

зміни стану карбідного скелета на легованих матрицях АВТ зі зміненим станом карбідного скелета.

Для випробувань в умовах виробництва дільниці спікання твердих сплавів ДНВП "Алкон-твердосплав" була виготовлена дослідно-промислова партія матриць АВТ(креслення Л7.2623) зі сплаву ВК8 зі зміненою структурою карбідного скелета за рахунок введення легуючих добавок Cr_3C_2 , TaC та VC в кількості 0,15 % (за масою) та передана на випробування у лабораторію №7/1 Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Перелік матриць АВТ, переданих на випробування

№	Марка твердого сплаву	Кількість, шт.
1	ВК8	8
2	ВК8 + 0,15 %VC	14
3	ВК8 + 0,15 % Cr_3C_2	5
4	ВК8 + 0,15 %TaC	9

Випробування АВТ проводили при синтезі алмазних порошків марок АС4 та АС6 відповідно до ДСТУ 3292–95. Зусилля навантаження при випробовуванні АВТ складало 5,0–5,2 МН, час витримки під тиском – 30 с, час охолодження АВТ після завершення процесу синтезу – 15 с. Середній вихід алмазу за 1 робочий цикл складав 3,5–4,0 карата, що відповідало технологічному процесу.

При випробовуваннях використовували АВТ, розроблені в ІНМ ім. В. М. Бакуля, до складу яких входили блок-матриці Л7. 6084.0.0.00 з матрицями Л7.2623 та споряджені контейнери Л7.6094.0.0.00.

В процесі випробовувань блок-матриць при синтезі алмазу фіксували характер та причини їх виходу із ладу, серед яких основними були:

- руйнування матриць в результаті утворення в них тріщин;

- ерозія матриць в зонах їх контакту з нагрівачами;
- пластична деформація матриць;
- пошкодження поверхні матриць в результаті розгерметизації порожнини високого тиску;
- руйнування скріплюючих кілець блок-матриць.

В результаті проведених експлуатаційних випробувань по кількості навантажень на одну матрицю до виходу її з ладу було одержано наступні результати (табл. 5.4):

Таблиця 5.4

Результати випробування матриць Л7.2623

Марка сплаву	Середня кількість навантажень на одну матрицю до виходу її з ладу
ВК8	248±50
ВК8 + 0,15 %VC	710±100
ВК8 + 0,15 %TaC	699±100
ВК8 + 0,15 %Cr ₃ C ₂	174±50

Результати визначення фізико-механічних властивостей (рис. 5.22) і експлуатаційних характеристик (рис. 5.23) були співставленні з результатами металографічного аналізу та розрахованими стереологічними характеристиками для трьох типів границь.

З введенням в твердий сплав легуючих добавок знижується середній розмір зерна сплавів ВК8. Пропорційно з цим знижується границя міцності при згині (рис. 5.22, а). При цьому кореляції між зміною середнього розміру зерна сплавів та коефіцієнтом суміжності досліджуваних твердих сплавів ВК8 та ВК8 з легуючими добавками не спостерігається (рис. 5.22, б), що вказує на вплив на суміжність зерен WC, крім розміру зерна, інших факторів, в тому числі сукупності різних типів границь WC - WC. Суміжність сплавів не відображає їх міцність виміряної при згинанні $R_{\text{зм}}$. По результатам досліджень М.Г. Лошака, експлуатаційна стійкість АВТ також не корелює з

$R_{\text{ст}}$. На думку автора стійкість матриць корелює лише міцністю при циклічних навантаженнях.

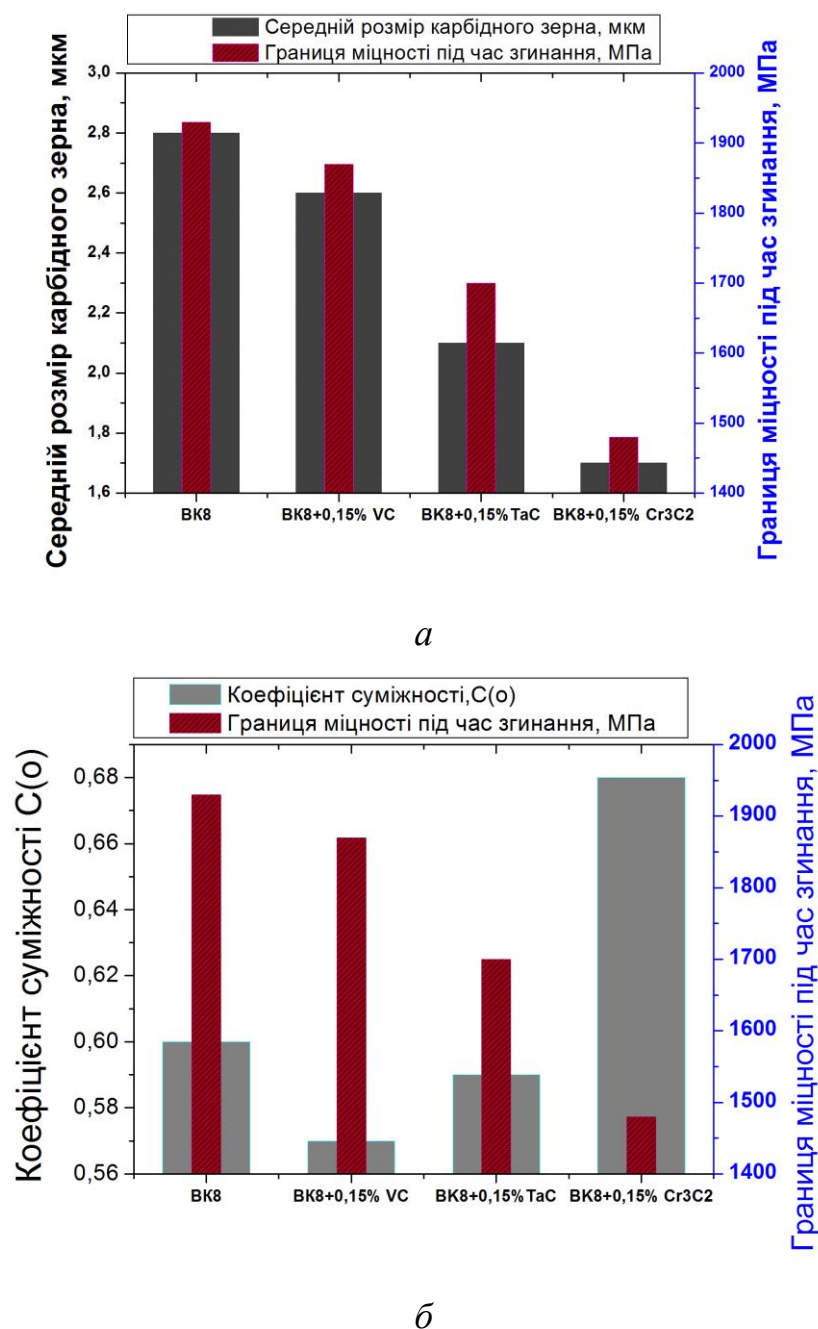


Рис. 5.22. Результати визначення границі міцності під час згинання (а, б) в співставленні з середнім розміром зерна в сплавах (а) та загальним коефіцієнтом суміжності легованих сплавів (б)

На наш погляд, стійкість матриць не корелює з $R_{\text{ст}}$, через принципову різницю напружено-деформованого стану зразка при згинанні і матриці при

її експлуатації, тому що на стійкість АВТ впливає стан структури в великому об'ємі сплаву, а при згинанні тільки в площині з найбільшими розтягуючими напруженнями.

Виходячи з цього, можна було припустити, що експлуатаційна стійкість матриць повинна корелювати зі станом границь WC-WC у всьому об'ємі сплаву, який виражається коефіцієнтом суміжності границь WC-WC.

Отримані експлуатаційні характеристики, при випробуванні матриць з досліджуваних марок твердих сплавів (довговічність по кількості навантажень на матрицю) підтвердили це припущення, бо вона дійсно корелює з отриманими показниками суміжності твердих сплавів (рис. 5.23).

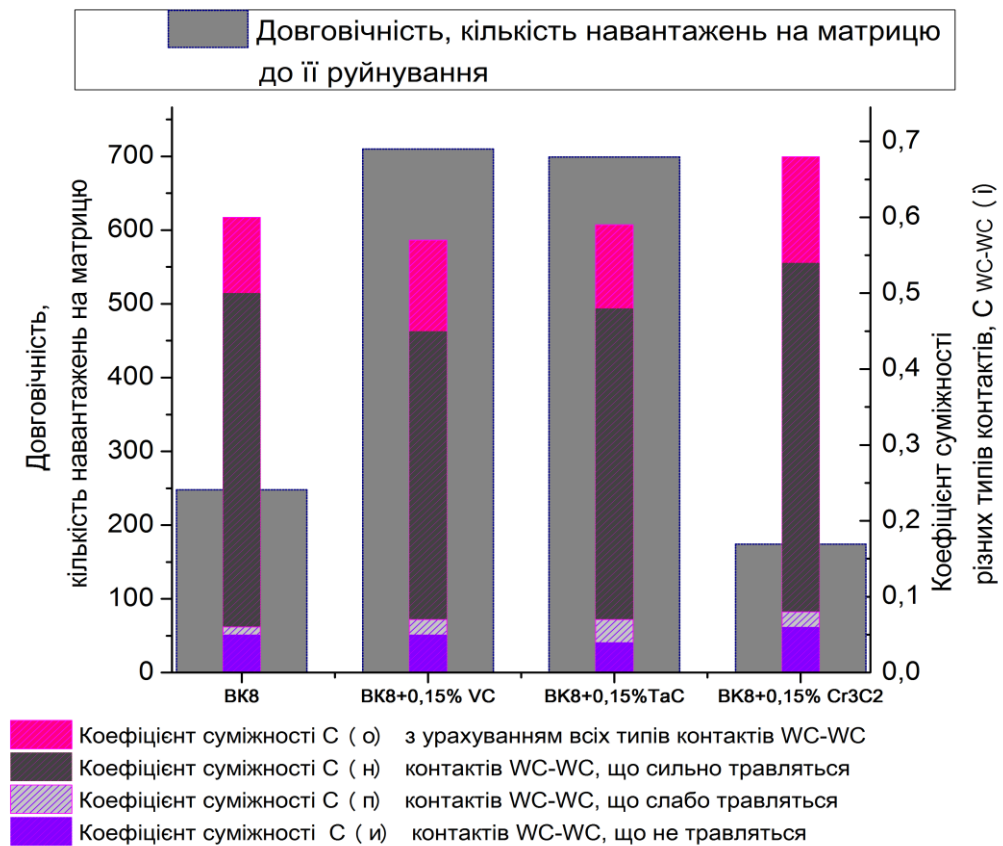


Рис. 5.23. Результати визначення експлуатаційної стійкості АВТ в співставленні з коефіцієнтами суміжності границь WC–WC трьох типів

В той же час 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 $C_{WC-WC(n)}$.

Необхідно підкреслити, що з рис. 5.23 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 $C_{WC-WC(n)}$.

Максимальну стійкість мають матриці з мінімальним для даного набору сплавів коефіцієнтом суміжності карбідних зерен. А оскільки суміжність в загальному випадку описується кількістю границь з повною невідповідністю контактуючих площин кристалічних ґраток, то можна зробити висновок про те, що із зменшенням в твердому сплаві ВК8 кількості таких контактів, що гарно травляться довговічність сплаву зростає.

Максимальну стійкість (699 та 710 навантажень відповідно) мають матриці зі сплаву ВК8 зі зменшеною на 20 % кількістю контактів WC-WC з повною розмірною, орієнтаційною та хімічною невідповідністю кристалографічних площин кристалів, що дотикаються, за рахунок легування карбідами TaC або VC. Матриці зі сплаву ВК8, леговані Cr_3C_2 , мають експлуатаційну стійкість меншу від матриць з вихідного сплаву ВК8. Відповідно максимальну стійкість мають матриці з мінімальним для даного набору сплавів і загальним коефіцієнтом суміжності карбідних зерен $C_{WC-WC(o)}$. Така залежність, ймовірно, обумовлена підвищеною чутливістю границь з повною невідповідністю кристалографічних площин до циклічних навантажень матриць, 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.

На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що, впливаючи на кількість границь WC-WC(n), можна суттєво впливати на стійкість матриць АВТ.

В результаті роботи випробувано дослідну партію матриць з твердого сплаву для синтезу порошків алмазу із пониженою кількістю границь WC–WC(н) (сильно травляться), і показано, що їх стійкість зросла в 2 рази.

5.7. Висновки до розділу

1. Експериментально показано, що, використовуючи різні технологічні фактори впливу на формування карбідного скелета в твердих сплавах, можна суттєво 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 змінюється кількість границь з повною орієнтаційною, розмірною та хімічною невідповідністю. 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 поверхні скелета, отриманого 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 границі з ідеальною відповідністю та проміжною невідповідністю значно зменшуються, 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;

– дія гравітації може впливати на перерозподіл типів контактів тільки при низьких температурах спікання, коли ріст зерен WC незначний; ріст крупних зерен WC при 1450 °C призводить до суттєвого зменшення числа контактів WC-Co і збільшення числа контактів WC-WC в основному за рахунок збільшення контактів WC-WC з повною невідповідністю.

2. 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 текучості твердих сплавів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

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 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. На основі аналізу 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 ($\alpha_{т-т} \approx 0$), значною ($\alpha_{т-т} \approx 2 \alpha_{т-р}$) і проміжною ($0 < \alpha_{т-т} < 2 \alpha_{т-р}$) невідповідністю.

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

4. 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.

5. 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.

6. 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.

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

8. 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

Cr_3C_2 скелет стає дрібнозернистим і крихким. При введенні легуючих добавок відбувається зміна співвідношення кількості типів границь і відповідних коефіцієнтів суміжності порівняно зі стандартним сплавом ВК8.

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.

9. Експериментальна перевірка на дослідних зразках і дослідній партії матриць АВТ (типу ковадлю 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 текучості твердих сплавів.

10. 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.

11. 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» (Додатки В, Г, Д).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Schroter Karl, US Patent US1549615 A (application Oct. 31, 1923; patented Aug. 11, 1925 Gen Electric/ Hard-metal alloy and the process of making same/
2. Фальковский В. А. Тенденции совершенствования твёрдых сплавов карбид вольфрама – кобальт / В. А. Фальковский, Л. И. Клячко, А. М. Хохлов. // Цветные металлы. – 2000. – №5. – С. 112–114.
3. Schubert W. D. General Aspects and Limits of Conventional Ultrafine WC Powder Manufacture and Hard Metal Production / W. D. Schubert, A. Bock, D. Lux. // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 1995. – №13. – P. 281–296.
4. Пономарев С. С. Неравновесность состава связующей фазы и механические свойства вольфрамовых твёрдых сплавов : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.07 "Фізика твердого тіла" / Пономарев С. С. – Киев, 1992. – 19 с.
5. Третьяков В. И. Металлокерамические твердые сплавы / В. И. Третьяков. – Москва: Металлургия, 1962. – 588 с.
6. Прайс, Сміттелс, Вільямс –J. Inst. Met., 1938. – Vol. 62. – P. 239–269.
7. Dawihl W. On the Structure of Hardmetal alloys / W. Dawihl, J. Hinnuber. // Kolloid Zeitschrift. – 1943. – №104. – P. 233–241.
8. Бальшин М. Ю. Основы порошковой металлургии / М. Ю. Бальшин, С. С. Кипарисов. – Москва: Металлургия, 1978. – 184 с.
9. Lenel F. Sintering in the Presence of a Liquid Phase / F. Lenel. // Trans. Amer. Inst. Mm. Met. Eng.. – 1948. –Vol. 175. – P. 878–896.
10. Smith C. Grain, phases and interfaces: An interpretation of microstructure / C. Smith. // Trans. Amer. Inst. Mining and Met. Eng.. – 1948. – Vol. 175. – P. 15–51.
11. Lenel F. V. Sintering with a liquid phase. /F. Lenel. // The physics of powder metallurgy. N.Y. – 1951. – Vol. 14. – P. 238–255.

12. Gurland J. Role of the binder phase in cemented tungsten carbide – cobalt alloys. / J. Gurland, J. Norton. // J. Metals. – 1952. – Vol. 10. - №4. – C. 1051–1056.
13. Cannon H.S., Lenel F.V. Some observations on the mechanism of liquid phase sintering/ H.S. Cannon, F.V. Lenel. // Pulvermetallurgie. I. Plansee seminar " De re metallica".– 1953. – P.106–121
14. Gurland J. // *Trans. AIME*. – 1954. – Vol. 2 – P. 285
15. Gurland J., Norton J.T.// Reute Tyrd II. Plansee seminar " De re metallica". Metallwerk plansee. – 1959. – P. 99–100.
16. Bernard R.// *Plansel Procttdinqs*. – 1955. – P. 41–49.
17. Cech B. // *Hutn. Lisry*. – 1956. – Vol. 7. – P. 419-424.
18. Kingery W. D. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory/ W. D. Kingery // *J. Appl. Phys.* – 1959. – Vol. 30. – № 3. – P. 301–306.
19. Gurland J. Observation on the structure and sintering mechanism of cemented carbides. / J. Gurland . // *Trans. Met. Soc. AIME*. – 1959. – Vol.215.– № 4. – P. 601–608.
20. Kingery W. Densification during sintering in the presence of a liquid phase (II)/ W. Kingery, M. Narasimhan . // *J. Appl. Phys.* – 1959. – Vol. 30, № 3. – P. 307–310.
21. Gurland J.// *Jernkonnt*. – 1963. – Vol. 147. – P. 1.
22. Cech B.// *Konfeneja metallurgies Proszkow* , Polska Academia Nayk, Krakow. – 1963.
23. Gurland J. The Fracture Strength of Sintered WC-Co Alloys in Relation to Composition and Particle Spacing./ J. Gurland. // *Trans. Met. Soc. AIME*. – 1963. – Vol. 227. – № 10.– P. 1146 – 1150.
24. Lay S. High temperature creep of WC–Co alloys/ S. Lay, J. Vicens, F. Osterstock // *J. Mater. Sci.*– 1987.– Vol. 22.–№ 4.– P. 1310–1322.
25. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов/ М. Г. Лошак. – Киев: Наукова думка, 1984. – 328 с.
26. Fry P. R. Fatigue crack growth behaviour of tungsten carbide – cobalt hardmetals / P. R. Fry, G. G. Garrett. // *J. Materials Science*. – 1988. – №23. – C. 2325–2338.

27. Schleinkofer U. Fatigue of hard metals and cermets – new results and a better understanding. / U. Schleinkofer, H. Sockel, K. Gurting, W. Heinrich // Int. J. Refrac. Met. Hard Mater. – 1997. – Vol. 15, № 1–3. – P. 103 – 112.

28. Микромеханизмы деформации и разрушения на последовательных стадиях нагружения сжатием твердых сплавов WC–Co / К. С. Чернявский, Г. Г. Травушкин, З. Н. Сапронова, А. А. Александрович. // Проблемы прочности. – 1993. – №10. – С. 53–62.

29. Sigl L. S. Experimental study of the mechanics of fracture in WC–Co alloys. / L. S. Sigl, H. E. Exner. // Metall. Trans. A. – 1987. – № 7–12. – P. 1299 – 1308.

30. The mechanical behavior of cemented carbides at high temperatures. / H. Schmid, D. Mari, W. Benoit, C. Bonjour. // Mater. Sci. and Eng. A. – 1988. – Vol. 106, № 1–2. – P. 3453–351.

31. Ивенсен В.А. О некоторых вопросах прочности металлокерамических твердых сплавов. / В. А. Ивенсен. // Порошковая металлургия. – 1961. – №5. – С. 26 – 30.

32. Ивенсен В.А. Структура двухфазных металлокерамических твердых сплавов. / В.А. Ивенсен, О.И. Эйдук. // Порошковая металлургия. – 1964. – №1. – С. 30–36.

33. Краус И. Термические напряжения в металлокерамических твердых сплавах WC–Co со средней величиной зерна WC 2,2 мкм и 3 мкм. / И. Краус. // Чехословацкий физический журнал. – 1965. – Т.15, №5. – С. 367 – 371.

34. Ивенсен В.А. О некоторых особенностях строения карбидных фаз металлокерамических твердых сплавов. // Сборник материалов по материаловедению и технологии изготовления металлокерамических твердых сплавов, тугоплавких металлов и соединений на их основе / – Москва, 1962. – С. 56–61.

35. Dawihl W. The Sintering of WC–Co Hardmetals as a Surface Reaction. / W. Dawihl. // Zeitschrift for Metallkunde. – 1952. – Vol 43. – P. 20–29.

36. Влияние состава и термической обработки сплавов WC–Co на их структуру и свойства / [В. Ф. Функе, А. Н. Шуршаков, С. И. Юдковский та ін.]. // Сб. трудов ВНИИТС. Твердые сплавы. – 1962. – №4. – С. 184–190.

37. Креймер Г. С. Прочность, твердость и вязкость металлокерамических твердых сплавов в зависимости от их состава, структуры и температуры испытания / Г. С. Креймер, А. И. Баранов, И. А. Алексеева. // Сб. трудов ВНИИТС. Твердые сплавы. – 1960. – №2. – С. 28–38.

38. Алексеева И. А. Прочность, твердость и вязкость металлокерамических твердых сплавов вольфрам – кобальт в зависимости от их состава, структуры и температуры испытания / И. А. Алексеева, А. И. Баранов, Г. С. Креймер. // Известия АН СССР, ОТН, Metallurgy and fuel.. – 1959. – №3. – С. 92–100.

39. Humenik M. Cermets: 1. Fundamental concepts related to microstructure and physical properties of cermet systems./ M. Humenik, N. Parikh.// J. Amer. Ceram. Soc. – 1956. – Vol.9.– № 2. – P. 60–65.

40. Jayaram V. Defection of Thin Intergranular Cobalt Layers in WC–Co Composites by Lattice Imaging./ V. Jayaram, R. Sinclar.// J. Amer. Ceram. Soc. – 1983. – Vol.66, № 8. – P.131–139.

41. The presence of cobalt at WC/WC interfaces / A.Henjered, M. Hellsing, H. O. Andren, S. Norgren – Bristol: Boston, 1986. – ("Sci. Hard Mater. Proc. Int. Conf., Rhodes, 23–28 Sept. 1984"). – С. 303–309.

42. Quantitative microanalysis of carbide/carbide interfaces in WC–Co-base cemented carbides / A.Henjered, M. Hellsing, H. O. Andren, S. Norgren. // Mater. Sci. Technol.. – 1986. – №2. – С. 847–855.

43. Taniuchi T. Sintering behavior of VC-doped micro-grained cemented carbide./ T. Taniuchi, K. Okada, T. Tanase. // In: G. Kneringer, P. Radhammer and P. Wilhartitz, Editors, Proceedings of the 14th International Plansee Seminar 1997, Plansee AG, Wattens, Austria.– 1997.– Vol. 2.– P. 644–657.

44. Effect of TaC on plastic deformation of WC–Co and Ti (C, N)–WC–Co / [G. Ostberg, K. Buss, M. Christensen та ін.]. // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2006. – №24. – С. 145–154.
45. Weidow J. Grain and phase boundary segregation in WC–Co with small V, Cr or Mn additions./ J. Weidow , H.O. Andren. // Acta Mater.– 2010.– Vol. 58.– P. 3888–3894.
46. German R. M. The Contiguity of Liquid Phase Sintered Microstructures./ R. M. German. // Metallurgical Transactions A.– 1985.– Vol.16A.– P. 1247–1252.
47. Park H-H. Effect of Dihedral Angle on the Morphology of Grains in a Matrix Phase./ H-H. Park, D. N. Yoon. // Metallurgical Transactions A.– 1985.– Vol.16A.– P. 923–928.
48. Lisovsky A. F. Thermodynamics of processes of consolidation of an assembly of dispersed particles and deconsolidation of a polycrystalline body./ A. F. Lisovsky.// Science of Sintering.– 2002. – Vol.34.– No.2.– P. 135–142.
49. Lisovsky A. F. Thermodynamic Interpretation of a Dihedral Angler in Composite Materials./ A. F. Lisovsky.// Science of Sintering.– 2004.– Vol.36.– No.2.– P. 81–86.
50. Лисовский А.Ф. Термодинамика консолидации частиц в трехфазной системе./ А. Ф. Лисовский. // Сверхтвердые материалы.– 2007.– № 4.– С. 35–39.
51. Lisovsky A. F. The migration of metal melts in sintered composite materials./ A. F. Lisovsky. // Int. J. Heat Mass Transfer. – 1990. – Vol.33. – No 8. –P. 1599–1603.
52. Лисовский А. Ф. Термодинамика спекания композиционных материалов с участием жидкой фазы./ А. Ф. Лисовский.// Сверхтвердые материалы. – 2011. – №3 – С. 30–38.
53. Лисовский А. Ф. Свойства спеченных твердых сплавов, легированных по технологии обработки металлическими расплавами./ А. Ф. Лисовский.// Сверхтвердые материалы.– 1999. – №4.– С. 3–15.

54. Лаптев А. В. Особенности структуры и свойства 84 % WC – 16 % Co, полученного горячим прессованием в твердой и жидкой фазах./ А. В. Лаптев, С. С. Пономарев, Л. Ф. Очкас. // Порошковая металлургия. –2000.– № 11-12.– С. 103–116.
55. Kolaska H. Use of the Combined Sintering HIP Process in the Production of Hardmetals and ceramics./ H. Kolaska, K. Dreyer, G. Schaf. // Powder Met. Int. –1989. – № 1.– P. 22–28.
56. Креймер Г. С. Прочность твердых сплавов./ Г.С. Креймер. – Москва: Металлургия, 1971. – 248 с.
57. Чапорова И. Н. Структура спеченных твердых сплавов/ И. Н. Чапорова, К. С. Чернявский. – Москва: Металлургия, 1975. – 248 с.
58. Exner H. E. Phisical and chemical nature of cemented carbides./ H. E. Exner// International Metals Reviews. – 1979. – № 4. – P. 149–173.
59. Панов В. С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них/ В. С. Панов, А. М. Чувилин, В. А. Фальковский. – Москва: МИСИС, 2004. – 464 с.
60. Katharina Buss / High temperature deformation mechanisms of cemented carbides and cermets / Thesis EPFL № 3095. Chalmers University of Technology, 2004.
61. Лаптев А.В. Уплотнение сплавов WC-Co при твердофазном спекании (обзор)/ А.В. Лаптев.// Порошковая металлургия.– 2007.– № 7/8.–С. 8–18.
62. Лаптев А.В. Особенности формирования структуры и свойств сплавов WC-Co при твердофазном спекании. 1. Эволюция геометрической структуры/ А.В. Лаптев.// Порошковая металлургия .– 2007.– № 9/10.– С. 3–13.
63. Лаптев А.В. Особенности формирования структуры и свойств сплавов WC-Co при твердофазном спекании. 2. Механические свойства образцов/ А.В. Лаптев.// Порошковая металлургия. – 2007.– № 11/11.– С. 3–11.
64. P. da Silva A.G. The Role of the Binder Phase in the WC-Co Sintering/ A.G.P. da Silva, W.D. Schubertb, B. Lux. //Materials Research. – 2001. – Vol. 4. – № 2. – P. 59–62.

65. Luyckx S. Empirical quantitative relationships among grain size, mean free path, contiguity and cobalt content in WC–Co hardmetal/ S. Luyckx, A. Love.// Trans Royal Soc of South Africa. – 2003. – № 58. – P. 145–8.
66. Kim C-S. Microstructural–mechanical property relationships in WC–Co composites. Ph.D. thesis, CarnegieMellon University, 2004.
67. Christensen M. Effects of Co intergranular segregation on interface energetics in WC-Co / M. Christensen, G. Wahnstrom. // Acta Materialia. – 2004. – №52. – P. 2199.
68. Cobalt segregation in carbide grain boundaries in WC-Co composites / [J. Vicens, A. Dubon, J. Y. Laval та ін.]. // Colloque De Physique, Colloque C1, supplement au n°1, Tome 51, Janvier 1990,. – 1990. – P. 347–351.
69. An Analysis of Grain Boundaries and Grain Growth in Cemented Tungsten Carbide using Orientation Imaging Microscopy / V. Kumar, Z.Z. Fang, S. I. Wright, M. M. Nowell. // Metall. Mater. Trans. A. – 2006. – №37(3). – P. 599–607.
70. Kim C. S. . Interface character distributions in WC–Co composites / C. S. Kim, T. R. , Massa, G. S. Rohrer. // J Am Ceram Soc. – 2008. – №91. – P. 996–1001.
71. Бондаренко В. П. Спечені тверді сплави – високоефективні інструментальні та конструкційні матеріали// Прогресивні матеріали і технології: У 2-х т. – Київ: Академперіодика, 2003. – Т. 2. – С. 219–251.
72. G. Gille, et al. 15th Int. Plansee Seminar, 2, edited by G. Kneringer, P. Redhammer and H. Wildner (Reutte, 2001).- 782 p.
73. Лисовский А. Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлургическими расплавами / А. Ф. Лисовский. – Киев: Наукова думка, 2008. – 198 с.
74. Golovchan V. T. On the contiguity of carbide phase in WC–Co hardmetal / V. T. Golovchan, N. V. Litoshenko. // Int J Refract Met Hard Mater. – 2003. – №21. – С. 241–244.

75. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – Москва: Металлургия, 1970. – 375 с.
76. The contiguity of carbide crystals of different shapes in cemented carbides» Dedicated to the memory of Joseph Gurland / A. V. Shatov, S. S. Ponomarev, S. A. Firstov, R. Warren. // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2006. – №24. – С. 61–74.
77. Современные спеченные твердые сплавы: сб. науч.тр./ Под общ. Ред. Н.В. Новикова; НАН Украины. – Киев: Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля.– 2008.– 344 с.
78. Golovchan V. T. Some analytical consequences of experimental data on properties of WC-Co hard metals / V. Golovchan. // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2008. – №26, 4. – P. 301–305.
79. Дворник М. И. Исследование прочности твердого сплава ВК8 методом конечных элементов / М. И. Дворник, Е. А. Михайленко. // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – №4, т.11. – С. 433–440.
80. Dvornik M. I. Research of surfaces and interfaces increasing during planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder / M. I. Dvornik, A. V. Zaytsev. // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2013. – №36. – P. 271–277.
81. Structural analysis and properties of grain boundaries in hexagonal carbides / J.Vicense, E. Laurent-Pinson, J. L. Chermrant, J. Nouet. // J. Phys. Colloques. – 1988. – №49. – P. 271–276.
82. STEM Analysis of Grain Boundaries in Cemented Carbides / N. K.Sharma, I. D. Ward, H. L. Fraser, W. S. Williams. // Journal of the American Ceramic Society. – 1980. – №63. – С. 194–196.
83. Laval J. Y. Microanalyse des joints carbure-carbure dans les composites carbure de tungstène-cobalt / J. Y. Laval, J. Vicens, G. Nouet. // J. Phys. Colloques. – 1984. – №45. – С. 695–700.
84. Viswanadam R.K., Sun, T.S., Drake E.F. and Peck J.A.// J. Mat. Sci., 1981. – №16. –P. 1029.

85. Lea C. and Roebuck B. // J. Mat. Sci., 1981–№15– P. 262.
86. Christensen M, Wahnström G. Co-phase penetration of WC (1010)/WC(1010) grain boundaries from first principles. Phys Rev B 2003; 67:115415-11.
87. M. Christensen, Strength and Stability of Interfaces in Cemented Carbides, Thesis №2133 (ISBN 91-7291-451-3), Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2004.
88. Lisovsky A.F., Tkachenko N.V. On the Use of the MMI-phenomenon for the Formation of Nanostructures in WC-Co Cemented Carbides./ A.F. Lisovsky, N.V. Tkachenko. // Int. J. Refract. Metals and Hard Materials.– 1997.– Vol.15, № 4.– P. 227–235.
89. Lisovsky A. F. On the Imbibition of Metal Melts by Sintered Carbides./ A.F. Lisovsky // Powder Metallurgy Int. – 1987. –Vol.19, № 5.– P. 18–21.
90. Лисовский А.Ф. Явление ПМР: научное обоснование и практическое применение./ А.Ф. Лисовский // Сверхтвердые материалы.– 2001.– № 1.– С. 3–10.
91. Лисовский А.Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами./ А.Ф. Лисовский – Киев: Наукова Думка. – 2008. – 196 с.
92. Lisovsky A. F. Formation of gradient structures in cemented carbides: theory and practice.// Proc. European Conference on Advances in Hard Material Production, Turin, EPMA(ed.).– 1999.– P. 301 – 306.
93. Lisovsky A. F. Properties of Cemented Carbides Alloyed by Metal Melt Treatment.// Proc. 15-th Int. Plansee Seminar, Eds G. Kneringer, P.Rodhammer and H. Wildner. Plansee Holding AG, Reutte (2001), P/M Hard Materials. 2001.– Vol.2.–P.168-179.
94. Lisovsky A.F., Tkachenko N.V. Composition and structure of Cemented Carbides Produced by MMT – process. / A.F. Lisovsky, N.V. Tkachenko. // Powder Met. Int. – 1991. –V.23, №3. – P. 157–161.

95. Binder deformation in WC–(Co, Ni) cemented carbide composites./ [C. H. Vassel, A. D. Krawitz, E. F. Drake та ін.]. // Metallurgical Transactions. A.– 1985.– V.16A.– P. 2309 – 2317.
96. Lisovsky A. F., Gracheva T. E. Some peculiarities of structure formation of (Ti,W)C-WC-Co sintered carbides./ A. F. Lisovsky, T. E. Gracheva // Int. J. Refract. Metals and Hard Materials.– 1992. – V.11, № 2. – P. 83–87.
97. ГОСТ 38003.79—74. Каучук синтетический. Технические условия.
98. ГОСТ 1012—72. Бензины авиационные. Технические условия.
99. АН УССР, Институт сверхтвердых материалов, опытный завод. Технологическая инструкция. Приготовление раствора синтетического каучука в бензине. 25000. 20063, 1979, 11 с.
100. АН УССР, Институт сверхтвердых материалов, опытный завод. Технологическая инструкция. Замешивание твердосплавных смесей. 25000. 20072, 1980, 10 с.
101. ГОСТ 3882-74 Сплавы твердые спеченные. Марки.
102. Зарубин Н. М. Заводская лаборатория / Н. М. Зарубин. – 1948. – №12. – С. 1234.
103. ГОСТ 24916—81. Сплавы твердые спеченные. Метод определения коэрцитивной силы.
104. ГОСТ 20018—74. Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности.
105. ГОСТ 20017—74. Сплавы твердые спеченные. Метод определения твердости по Роквеллу.
106. ГОСТ 20019—74. Сплавы твердые спеченные. Определение предела прочности при поперечном изгибе.
107. ГОСТ 2789—73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики.
108. ГОСТ 28840—90. Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб. Общие технические требования.

109. ГОСТ 27034—86. Сплавы твердые спеченные. Метод определения предела прочности и предела текучести при сжатии.

110. Basics of EBSD [Електронн. ресурс]. – режим доступа: <http://www.ebsd.com/index.htm>.

111. Визначення структурної неоднорідності синтезованих алмазів та розорієнтації кристалітів/зерен полікристалічних матеріалів методом Кікучі-дифракції / [В. М. Ткач, І. М. Фодчук, М. Д. Борча та ін.]. // Науковий вісник Чернівецького університету. Серія Фізика. Електроніка. – 2009. – № 438. – С. 72–85.

112. Бюрен Ван. Дефекты в кристаллах [Текст]/ В. Бюрен: пер. с англ. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 584 с.

113. Рид В.Т. Дислокации в кристаллах./ В.Т. Рид. – Москва: ГНТИ, 1957. – 279 с.

114. Мак Л.Д. Границы зерен в металлах [Текст]/ Лин Д. Мак: пер. М.А. Штремель. – Москва: Металлургиздат, 1960.– 322 с.

115. Кристиан Дж. Теория превращения в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Дж. Кристиан: пер. с англ. – Москва: Мир, 1978. - 806 с.

116. Bollmann W. Crystal defects and Crystalline Interfaces./ W. Bollmann–Berlin, 1970. – 368 p.

117. Herrmann G., Gleiter H., Baro G. Investigation of Low Energy Grain Boundaries in Metals by a Sintering Technique/ G. Herrmann, H. Gleiter, G. Baro// Acta Metallurgica. – 1976. – № 24.– P. 353-359.

118. Chaudhari P., Matthews J.V. Coincidence Twist Boundaries between Crystalline Smoke Particles./ P. Chaudhari, J.V. Matthews // Journal of Applied Physics. – 1971. – V. 42, № 8. – P. 3063-3071.

119. Рыбин В. В. Общая теория зернограницных сдвигов / В. В. Рыбин, В. Н. Перевезенцев.// Физика твердого тела.– 1975. – Т.17, №11. – С. 3188 – 3193.

120. Гегузин Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – Москва: Наука, 1967. – 360 с.
121. Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах/ Я.И. Френкель // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1946. – Т. 16, № 1. – С. 29–38
122. Пинес Б.Я. О спекании в твердой фазе / Б.Я. Пинес // ЖТФ. – 1946. – Т. 16. – С. 737–749.
123. H. Kuczynski / J. of Metals. – 1949. – №. 1. – P. 196–198.
124. Андрієвський Р. О. Про наявність пластичної деформації при спіканні пористих тіл із срібла / Р.О. Андрієвський, І.М. Федорченко.// Порошкова металургія. – 1958. – С. 49–53.
125. Ивенсен В.А. Феноменология спекания / В.А. Ивенсен. – Москва: Металлургия, 1985. – 247 с.
126. Бондаренко В.П. Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями / В.П. Бондаренко. – Киев: Наукова думка, 1987. – 232 с.
127. Орлов А. Н. Границы зерен в металлах/ А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин. – Москва: Металлургия, 1980. – 156 с.
128. Атомистическое моделирование материалов / В.В. Покропивный, Ю.И. Роговой, В.В. Огородников, А.А. Лисенко. – Киев: ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины, 2008. – 464 с.
129. Бюрен, Ван. Дефекты в кристаллах [Текст]/ В. Бюрен: пер. с англ. - Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 584 с.
130. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч.1. Термодинамика и общая кинетика: пер. с англ. / Дж. Кристиан. – Москва: Мир, 1978. – 808 с.
131. Бондаренко В. П. Прессование заготовок из твердосплавных смесей / В. П. Бондаренко, Г. Ю. Фрейдин, В. С. Мендельсон. – Киев: Техника, 1974. – 139 с.

ДОДАТКИ

ВИЗНАЧЕННЯ ПОХИБКИ ВИМІРЮВАННЯ ПИТОМОЇ КІЛЬКОСТІ КОНТАКТІВ ПРИ ВИЗНАЧЕНИХ УМОВАХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для аналізу використовували 5 полів зору, виходячи з попередніх досліджень (див.п.4.5.3) . Для кожного поля зору визначалась питома кількість контактів різних типів $m_{wc-wc}^i, m_{wc-wc}^o, m_{wc-Co}$.

Абсолютна похибка для кожного з типів контактів $\varepsilon_{m_{wc-wc}^i} = \frac{\Delta m_{wc-wc}^i}{m_{wc-wc}^i}$, де m_{wc-wc}^i - середнє значення питокої кількості кожного окремого виду контактів, а Δm_{wc-wc}^i - стандартне відхилення, що змінюється в залежності від кількості проведених вимірювань, власне залежить від кількості проаналізованих полів зору. При аналізі структури було проведено розрахунки для 5-ти полів зору.

$$\Delta m_{wc-wc}^i = t \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (m_{wc-wc}^i - \overline{m_{wc-wc}^i})^2}{4}}, \quad \text{де } t - \text{коефіцієнт}$$

Стюдента; при вірогідності $f=0,95$, та кількості вимірювань $n=5$, $t=2,8$.

Отримані результати приведено в таблиці 4.2.

Таблиця 1

**Таблиці даних, що використовувалися для розрахунку похибки
вимірювання питокої кількості контактів різних типів**

Номер розрахунків	$m_{wc-wc(n)}$	$m_{wc-wc(n)}$	$m_{wc-wc(n)}$	$m_{wc-wc(0)}$	m_{wc-Co}	всі контакти
1	152,4	34,3	19,7	203,4	455	658,4
2	154,5	26,3	19,6	200,4	485,7	686,1
3	162,7	26,4	19,1	208,2	464,0	671,2
4	166,0	27,0	17,7	210,7	445,0	655,7
5	159,0	26,0	17,7	202,7	455,2	657,9
Середнє значення	158,92	28,0	18,76	205,08	460,98	665,86
Стандартне відхилення	5,63	3,54	0,99	4,23	15,37	12,85
Δm_{wc-wc}^i	7,0	4,4	1,2	5,3	19,2	16,1
$\Delta m_{wc-wc}^i, \%$	4,4	15,7	6,4	0,5	4,2	2,4



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



ЗАТВЕРДЖУЮ

Заст. директора Інституту
надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля

Клименко С.А.

05.05, 2016 р.

**ТЕХНОЛОГІЧНА ІНСТРУКЦІЯ
ВИЗНАЧЕННЯ В СТРУКТУРІ СПЕЧЕНИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ
КІЛЬКОСТІ РІЗНИХ ТИПІВ КОНТАКТІВ ТА ВІДПОВІДНИХ
КОЕФІЦІЄНТІВ СУМІЖНОСТІ
ТІ 25000.00822**

Термін дії з
 до

ПОГОДЖЕНО

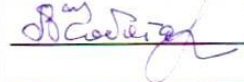
Керівник групи стандартизації

ІНМ ім. В.М. Бакуля

 Л.М. Тимошенко
_____ 2016

Пров. інженер з техніки безпеки

ІНМ ім. В.М. Бакуля

 В.В. Чоботарюк
_____ 2016

РОЗРОБЛЕНО

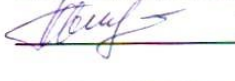
Зав. відділом №4

ІНМ ім. В.М. Бакуля

 В.П. Бондаренко
_____ 2016

М.н.с. відділу №4

ІНМ ім. В.М. Бакуля

 І.О. Гнатенко
_____ 2016

1 ПРИЗНАЧЕННЯ

1.1 В даній інструкції описано процес визначення трьох типів контактів WC-WC та контактів WC-Co в структурі спечених вольфрамових твердих сплавів та відповідних коефіцієнтів суміжності.

2 МАТЕРІАЛИ

2.1 Матеріали представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Назва матеріалів	Нормативний документ
Експериментальний зразок ВК	ГОСТ 3882-74 (ИСО513-75), ГОСТ 9391-80
Хлорне залізо, FeCl ₃	ГОСТ 4147-74
Реактив Мураками	ГОСТ 4328-77, ГОСТ 4206-75
Імерсійна (кедрова) олія	ГОСТ 13739-78

3 ОБЛАДНАННЯ ТА ЗАСОБИ ВИМІРЮВАННЯ

3.1 Обладнання та засоби вимірювань представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Назва	Нормативний документ	Призначення
Металографічний оптичний мікроскоп	МИМ-8М МИМ-10	Для отримання зображення мікроструктури з поверхні шліфа
Об'єкт-мікрометр, ціна поділки- 0,01 мм	—	Для визначення масштабу при фотографуванні мікроструктури
Камера-відеоокуляр	DCM-130E SCOPE 1,3 MPix, програма ScopePhoto	Для фотографування зображення мікроструктури
Персональний комп'ютер	—	Для обробки зображень мікроструктури

4 ОСНОВНІ ЕТАПИ ВИЗНАЧЕННЯ ТРЬОХ ТИПІВ КОНТАКТІВ WC-WC ТА КОНТАКТІВ WC-CO В СТРУКТУРІ СПЕЧЕНИХ ВОЛЬФРАМОВИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ ТА ВІДПОВІДНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ СУМІЖНОСТІ

4.1 На поверхні дослідних зразків приготувати шліф, шляхом шліфування алмазними кругами різної зернистості та наступного полірування алмазними пастами.

4.2 Поверхню шліфа травити хлорним залізом FeCl_3 протягом 30-60 сек, з метою видалення зв'язки та виявлення структури карбідного скелета.

4.3 Отриманий карбідний скелет на поверхні шліфа травити реактивом Мураками протягом 4 хв.

4.4 Отримані протравлені шліфи з виявленою структурою карбідного скелета досліджувати на оптичному мікроскопі МИМ-8М або МИМ-10 в світлому полі при збільшенні $1000\times$ з застосуванням імерсійної олії для посилення оптичного ефекту. Зазвичай використовують об'єктив Апохромат імерсійний $F=2,8$; $A=1,30$.

4.5 Зображення мікроструктури досліджуваного зразка та шкала об'єкт-мікрометра фотографуються за допомогою камери-відеоокуляра. Розмір зображення становить 1024×1280 пікселів.

4.6 За допомогою програм Paint або Photoshop визначити масштаб (піксель; мікрон) аналізуючи зображення зі шкалою об'єкт-мікрометра. При вказаних умовах фотографування співвідношення становить $1 \text{ піксель} = 0,07 \text{ мкм}$.

4.7 Відкрити зображення в програмі Paint, нанести на ньому тонкі (шириною 2 пікселі) паралельні січні, відстань між якими 100-150 пікселів. На одному зображенні мікроструктури 9 січних довжиною 60 мкм, для аналізу використовують 5 полів зору (по 9 січних, довжиною 60 мкм), загальна довжина січної при аналізі складає 2700 мкм (що становить 2,7 мм).

4.8 Обробляти файли з зображенням мікроструктур та нанесеними на них січними на екрані комп'ютера. Відкрити зображення мікроструктури з

зображеними на ній січними в програмі Paint, відмітити на січній контакти зерен WC-WC, що не протравилися і порахувати їх. Результати розрахунків по кожній січній зафіксувати.

4.9 Відкрити зображення в програмі JMicroVision, використовуючи заданий масштаб, виміряти товщину границь WC-WC та WC-Co, що потрапляють на січну, виміряні значення автоматично заносяться в пам'ять програми.

4.10 Обробляти результати вимірювань по всім січним в програмі Excel. Контакти WC-WC з шириною границі до 0,3 мкм відносять до контактів, що слабо травляться, а контакти WC-WC з товщиною границі 0,3-0,5 мкм відносять до границь, що сильно травляться. Контакти з товщиною границі між зернами, що перевищує 0,5 мкм відносять до контактів WC-Co.

4.11 Проаналізувати отримані результати, визначити кількість контактів трьох типів WC-WC та контактів WC-Co (для отримання достовірних даних аналізу використовують мінімум 5 полів зору).

4.12 Результати вимірювань звести до таблиці 3.

Таблиця 3

Характеристика	Позначення
Загальна кількість контактів WC-Co, товщина > 0,5 мкм	N_{WC-Co}
Загальна кількість контактів WC-WC(всі типи)	$N_{WC-WC(o)}$
Загальна кількість контактів WC-WC(н), що сильно травляться, товщиною 0,3-0,5 мкм	$N_{WC-WC(n)}$
Загальна кількість контактів WC-WC(п), що слабо травляться, товщиною до 0,3 мкм	$N_{WC-WC(p)}$
Загальна кількість контактів WC-WC(и), що не травляться при дії на них реактиву	$N_{WC-WC(i)}$

4.13 Визначити питому кількість контактів різних типів m_{WC-WC}^i , що припадає на одиницю довжини січної, за формулою (1)

$$m_{wc-wc}^i = \frac{N_{wc-wc}^i}{L_{заг}} \quad (1)$$

де m_{wc-wc}^i – питоме число границь різного типу, що приходяться на довжину січної; i – тип контакту, $i = o, n, n, u$, де o – загальна сума контактів; n – контакти, що сильно травляться; n – контакти, що слабо травляться на травленому на границі шліфі; u – контакти, що, не травляться на травленому на границі WC-WC шліфу; $L_{заг}$ – довжина січної, мм.

4.14 Визначити загальний коефіцієнт суміжності та коефіцієнти суміжності кожного типу контактів WC-WC окремо, використовуючи підхід С.А. Салтикова, шляхом визначення питомих площ поверхонь контактів за формулами (2)

$$m_{wc-wc}^i = \frac{1}{2} \sum S_{wc-wc}^i, \quad m_{wc-co} = \frac{1}{2} \sum S_{wc-co};$$

$$\sum S_{wc-wc}^o = \sum S_{wc-wc}^n + \sum S_{wc-wc}^n + \sum S_{wc-wc}^u; \quad (2)$$

$$C_{wc-wc}^o = C_{wc-wc}^n + C_{wc-wc}^n + C_{wc-wc}^u;$$

$$C_{wc-wc}^i = \frac{2 \sum S_{wc-wc}^i}{2 \sum S_{wc-wc}^o + \sum S_{wc-co}},$$

де S_{wc-wc}^i – питома площа поверхні контактів різного типу, C_{wc-wc}^i – суміжність зерен WC в контактах різних типів.

В результаті розрахунків при умові виконання всіх вказівок точність в середньому складає 5%, розраховані мікроструктурні параметри зводяться у таблицю.

4.15 Роздрукувати «Паспорт» мікроструктури сплаву.

Додаток Г

«Затверджую»

Директор ДНВП «Алкон-твердосплав»

С.Ф. Ков'язін

09 червня 2016 р.



АКТ

впровадження технологічної інструкції «Визначення в структурі спечених твердих сплавів кількості різних типів контактів та відповідних коефіцієнтів суміжності», розробленої м.н.с. Гнатенко І.О. на основі досліджень, виконаних при підготовці нею кандидатської дисертації на тему «Удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамкових твердих сплавів і визначення впливу технологічних способів на нього»

Приймальна комісія в складі:

Зісмана О.Г. – заст. директора ДНВП «Алкон-твердосплав»

Барановського О.М. – пров. інженера

Боровик С.О. – техніка-металографа

призначена наказом по ДНВП «Алкон-твердосплав» №4 від 12.05.2016р. розглянула технологічну інструкцію «Визначення в структурі спечених твердих сплавів кількості різних типів контактів та відповідних коефіцієнтів суміжності» і прийшла до висновку, що вказана інструкція дозволяє визначити кількість різних типів контактів в спечених твердих сплавах та надає більш повну інформацію про стан карбідного скелета в них.

Використання вказаної технологічної інструкції дозволяє підвищити рівень контролю якості твердосплавних виробів різного призначення на підприємстві.

Комісія рекомендує металографічній лабораторії ДНВП «Алкон-твердосплав» прийняти і використовувати технологічну інструкцію ТІ № 25000.00822 розроблену м.н.с. Гнатенко І.О., при проведенні металографічного аналізу твердосплавних виробів, що виготовляються у відділенні спікання підприємства.

Голова комісії
Члени комісіїЗісман О.Г.
Барановський О.М.,
Боровик С.О.

Директор ТОВ «Кермет-У»

Э.С.Геворкян

2016 p.

AKT

Впровадження технологічної інструкції «Визначення в структурі спечених твердих сплавів кількості різних типів контактів та відповідних коефіцієнтів суміжності», розробленої м.н.с. Гнатенко І.О. на основі досліджень, виконаних при підготовці нею кандидатської дисертації на тему «Удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамових твердих сплавів і визначення впливу технологічних способів на нього»

Приймальна комісія в складі:

Мартиросяна Р.З– заступника директора ТОВ «Кермет-У»»

Чишкали В.А.- головного технолога

Пастернака В.І. – начальника виробництва

призначена наказом по ТОВ «Кермет-У» №22 від 02.11.2016р. розглянула технологічну інструкцію «Визначення в структурі спечених твердих сплавів кількості різних типів контактів та відповідних коефіцієнтів суміжності» і прийшла до висновку, що вказана інструкція дозволяє визначити кількість різних типів контактів в спечених твердих сплавах та надає більш повну інформацію про стан карбідного скелета в них.

Використання вказаної технологічної інструкції дозволяє підвищити рівень контролю якості твердосплавних виробів різного призначення на підприємстві.

Комісія рекомендує металографічній лабораторії ТОВ «Кермет-У»:

1. Прийняти і використовувати технологічну інструкцію ТІ№ 25000.00822 розроблену м.н.с. Гнатенко І.О., при проведенні металографічного аналізу твердосплавних виробів, що виготовляються у відділенні спікання підприємства.

2. Використовувати приведені режими травлення зразків з метою виявлення мікроструктури твердих сплавів.

3. Використовувати запропоноване програмне забезпечення при аналізі мікроструктур з метою автоматизації металографічного аналізу та збереження файлів з інформацією на жорстких носіях.

Голова комісії

Мартirosян Р.З

Члени комісії

Чишкали В.А.

Пастернак В.И.