

А. А. Матвейчук*, С. А. Давиденко

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

*o.matviychuk@i.ua

О взаимодействии расплава кобальта с поликристаллическим монокарбидом вольфрама

Исследовано взаимодействие расплава кобальта с горячепрессованными и синтезированными поликристаллическими образцами WC. Показано, что поликристаллические WC-мезоэлементы являются перспективными для получения мезоструктурных твердых сплавов WC-Co жидкофазным спеканием.

Ключевые слова: спеченные твердые сплавы, карбид вольфрама, мезоструктура.

ВСТУПЛЕНИЕ

Спеченные твердые сплавы WC-Co обладают рядом уникальных свойств – высокими модулем упругости, пределом прочности при сжатии и твердостью, стойкостью к ударным циклическим нагрузкам, абразивной износостойкостью [1, 2]. Такие свойства способствуют широкому применению этих материалов в машиностроительной, металлообрабатывающей, горной промышленности. Изучению структуры и свойств спеченных твердых сплавов WC-Co посвящен ряд фундаментальных исследований [2–10]. Анализ этих работ показал, что уменьшение размера частиц WC и содержания кобальта приводят к увеличению модуля упругости, предела прочности при сжатии, твердости, при этом уменьшаются трещиностойкость, пластическая деформация, усталостная прочность, стойкость к ударным циклическим нагрузкам. Улучшение этих характеристик связано с разработкой структурированных материалов с заданной неоднородностью распределения тугоплавкой составляющей, самостоятельные структурные элементы в этих материалах называют мезоэлементами. Исследования по созданию мезоструктурных спеченных твердых сплавов WC-Co представлены в обзоре [11]. В таких сплавах роль мезоэлементов выполняют гранулы размером 40–800 мкм, размещенные в матрице, которые могут быть изготовлены из спеченных твердых сплавов WC-Co [12, 13], твердых растворов карбидов (W,Ti)C [14], моно- или поликристаллов алмаза [15, 16]. При этом матрицей могут быть металлы, например Co [17], а также спеченные твердые сплавы WC-Co [12, 13].

Мезоструктурные спеченные твердые сплавы WC-Co могут иметь высокую абразивную износостойкость в сочетании с высокими трещиностойкостью и усталостной прочностью. Попытки достичь этой цели введением мезоэлементов размерами 160–180 мкм, изготовленных из спеченного твердого сплава 97WC-3Co*, в матрицу 85WC-15Co не дали положительных результатов [12, 13]. В период жидкофазного спекания под действием расплава кобальта мезоэлементы 97WC-3Co распались. Это обусловлено поглощением

* Здесь и далее состав сплавов приведен в % (по массе).

расплавов металлов беспористыми спеченными композиционными телами (MMI-phenomenon) [18–20]. Чтобы преодолеть это явление, в твердый сплав 85WC–15Co вводили мезоэлементы, изготовленные из карбида вольфрама [12, 13] и проводили вакуумное спекание при температуре 1450 °C и времени выдержки 20 мин. Однако в период жидкофазного спекания поликристаллические WC-мезоэлементы под действием расплава кобальта также распались, на месте мезоэлемента образовывались скопления частиц WC. Эти сплавы обладали низкими показателями свойств – предел прочности при изгибе был равен 1500–1650 МПа, твердость HV – 12,26 ГПа, плотность – 14,21 г/см³ [21]. Таким образом, применение в качестве матрицы спеченного твердого сплава 85WC–15Co и распад мезоэлементов не позволили получить высокие показатели свойств мезоструктурного сплава.

Хорошие результаты по формированию мезоструктуры спеченных твердых сплавов WC–Co были получены в [16], а также в [17], где из спеченного твердого сплава WC–Co были изготовлены мезоэлементы размерами 60–130 мкм, которые помещали в кобальтовую матрицу. Для сохранения мезоэлементов применяли твердофазное спекание при температуре 1250 °C, давлении 35 МПа и времени выдержки 1320 мин. Этим способом получили беспористые мезоструктурные сплавы, которые имели трещиностойкость $K_{Ic} = 34,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ и износостойкость равную 4,3 ед. ASTM. Также в [17] показано, что именно кобальтовая матрица и целостность мезоэлементов позволили получить мезоструктурные сплавы с высокими значениями характеристик.

Необходимо отметить, что предложенный в [17] метод получения мезоструктур является малопродуктивным и требует больших затрат энергии. Более продуктивным и малозатратным является получение мезоструктурных спеченных твердых сплавов WC–Co методом жидкофазного спекания.

Целью настоящей работы было изучение особенностей взаимодействия расплава кобальта с поликристаллическими WC-образцами для получения методом жидкофазного спекания в вакууме мезоструктурных спеченных твердых сплавов WC–Co с требуемыми физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Особенности взаимодействия расплава кобальта с поликристаллическим монокарбидом вольфрама изучали на образцах диаметром 10 мм и высотой 8 мм, которые получали горячим прессованием порошка карбида вольфрама при давлении 180 МПа, температуре 2300±50 °C и времени выдержки 5 мин. Эти образцы при температуре 1370 °C погружали в расплав кобальта, насыщенный по углероду (2,14 % (по массе)) и вольфраму (32,86 % (по массе)) [22]. Время выдержка при температуре 1370 °C составило 20 мин. Металлографические исследования проводили с помощью микроскопа Neophot-21 (“Carl Zeiss Jena”, Германия). Объемное содержание кобальта в образцах и смежность S частиц WC определяли методом стереологии [23]. Смежность S рассчитали по формуле [24]

$$S = \frac{S_v^{WC/WC}}{S_v^{WC/WC} + S_v^{WC/Co}} = \frac{2N_{WC/WC}}{2N_{WC/WC} + N_{WC/Co}},$$

где N – число пересечений секущей линии на шлифе с контактной WC/WC и межфазной WC/Co поверхностями, отнесенное к единице длины секущей; $S_{WC/WC}$ и $S_{WC/Co}$ – удельные площади контактной и межфазной поверхностей соответственно.

Кроме того, были проведены дополнительные исследования по получению поликристаллических WC-мезоэлементов науглероживанием кристаллов вольфрама размерами 80–160 мкм в метано-водородной среде при температуре 2300 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура полученного горячим прессованием образца WC после травления раствором Мураками представлена на рис. 1. После горячего прессования остаточная пористость образцов составила 0,9 % (по объему), при этом изолированные поры были равномерно распределены по всему объему образцов. Средний размер частиц WC в образцах был равен 20 мкм.

Кристаллы WC имеют гексагональную кристаллическую решетку со следующими параметрами: $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2637$ нм. Равновесные кристаллы WC, которые вырастают в расплаве кобальта, имеют форму призмы, грани которой формируются призматическими $\{10\bar{1}0\}$ и базовыми плоскостями (0001) [25]. Произвольные срезы равновесных кристаллов на шлифе имеют вид треугольников, трапеций, прямоугольников. Анализ же микроструктуры шлифов образцов (см. рис. 1) показывает, что структура, сформированная после горячего прессования, состоит из неравновесных кристаллов WC.

Однако по мере проникновения расплава кобальта между частицами WC происходит их перекристаллизация и они стремятся приобрести равновесную форму. После выдержки в течение 20 мин расплав кобальта проникал по всему объему образца (рис. 2) и на срезе (рис. 3) видны характерные фигуры равновесных кристаллов WC. Содержание кобальта на боковой поверхности составило 18,6 % (по объему) (см. рис. 3, б), а в центре – 5,5 % (по объему)

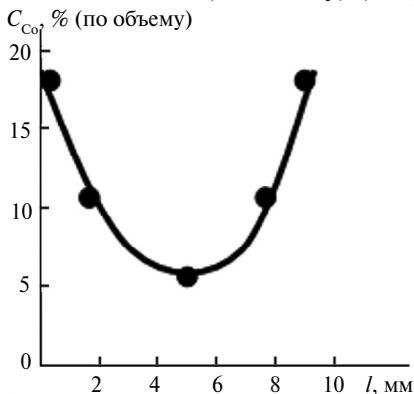


Рис. 2. Распределение кобальта в радиальном сечении образцов.

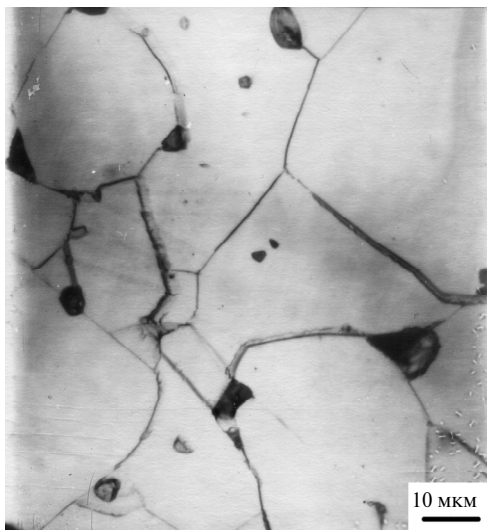


Рис. 1. Микроструктура поликристаллического образца WC, полученного горячим прессованием (травление раствором Мураками).

(см. рис. 3, а). Перекристаллизация частиц WC способствовала увеличению содержания кобальта в объеме образцов. Для частиц WC смежность S на боковой поверхности образцов была равна 0,32, в центре – 0,70. После взаимодействия частиц WC с расплавом кобальта изолированные поры в образцах WC были заполнены кобальтом, что согласуется с теоретическими исследованиями [26].

Исходя из полученных данных, определили, что скорость проникновения расплава кобальта в горяче-

прессованные образцы составила $\sim 0,25$ мм/мин. Для сравнения отметим, что в образцах WC–6Co, полученных по традиционной технологии порошковой металлургии, скорость проникновения расплава кобальта составила 3–4 мм/мин [27]. Эти данные свидетельствуют о том, что поликристаллические WC-мезоэлементы являются перспективным для получения спеченных твердых сплавов WC–Co.

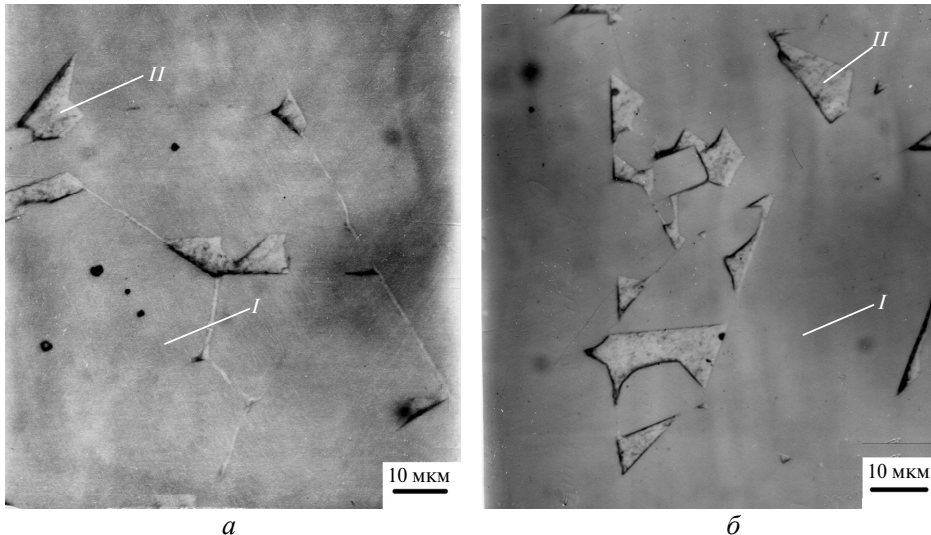


Рис. 3. Микроструктура поликристаллического горячепрессованного образца WC после взаимодействия с расплавом кобальта: в центре образца (а) и на периферии (б); WC (I), Co (II).

Однако, по мнению авторов, получать такие мезоэлементы горячим прессованием частиц WC нецелесообразно, поскольку они нестабильны – в мезоэлемент размером 150 мкм расплав кобальта проникает по всему его объему за 10 с, что связано с ярко выраженной неравновесной структурой WC горячего прессования. Чтобы уменьшить скорость проникновения расплава кобальта, необходимо сформировать структуру мезоэлементов из равновесных частиц WC, но это является идеальной моделью.

Реальная, более равновесная, структура мезоэлементов была получена карбидизацией кристаллов вольфрама в метано-водородной среде при температуре 2300 °С. Экспериментально доказано, что такие поликристаллические частицы WC способны сохранять свою геометрическую форму в расплаве кобальта в течение 8 мин. На рис. 4 показан поликристалл WC после взаимодействия с расплавом кобальта при температуре 1370 °С в течение 8 мин, содержание кобальта в нем составило ~ 5 % (по объему).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено, что расплав кобальта проникает в поликристаллические WC-образцы по границам частиц WC, при этом происходит их перекристаллизация. Процесс перекристаллизации, при котором частицы WC стремятся приобрести равновесную форму, определяет скорость проникновения и накопление расплава кобальта в поликристаллических образцах WC. Горячепрессованные образцы WC имели неравновесную структуру, скорость проникновения расплава кобальта в них составляла 0,25 мм/мин.

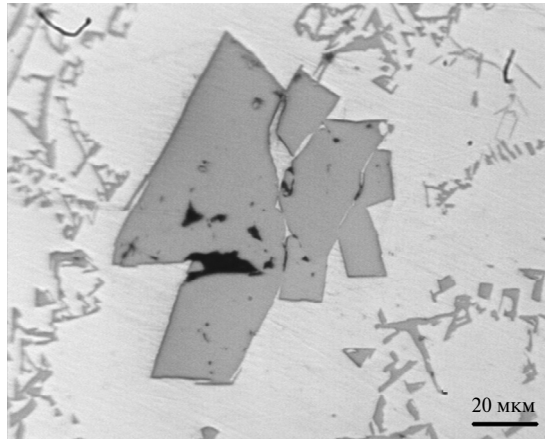


Рис. 4. Микроструктура WC-мезоэлемента после взаимодействия с расплавом кобальта в вакууме при 1370 °С.

Для создания жидкофазным спеканием мезоструктурных спеченных твердых сплавов WC-Co с размером мезоэлементов 160 мкм скорость проникновения расплава кобальта не должна превышать 0,02 мм/мин. Это может быть достигнуто формированием равновесной структуры поликристаллических WC-мезоэлементов.

Структура, близкая к равновесной, формируется при карбидизации кристаллов вольфрама в метано-водородной среде. Согласно экспериментальным данным, поликристаллические WC-мезоэлементы, полученные в метано-водородной среде, сохраняют форму в расплаве кобальта в течение 8 мин.

Таким образом, поликристаллические WC-мезоэлементы являются перспективными для получения мезоструктурных спеченных твердых сплавов WC-Co путем жидкофазного спекания в вакууме.

Авторы благодарят чл.-корр. НАНУ В. П. Бондаренко за научную постановку работы и полезную дискуссию при ее обсуждении.

The interaction of the cobalt melt with hot-pressed and synthesized polycrystalline WC samples was studied. It is shown that the polycrystalline WC-mesoelements are promising for the development of WC-Co mesostructural hard alloys produced by liquid-phase sintering.

Keywords: sintered hard alloys, tungsten carbide, mesostructure.

Представлены результаты исследований по взаимодействию расплава кобальта с горячепрессованными и синтезированными поликристаллическими образцами WC. Показано, что поликристаллические WC-мезоэлементы являются перспективными для отримання мезоструктурних твердих сплавів WC-Co жидкофазним спеканием.

Ключевые слова: спеченные твердые сплавы, карбид вольфрама, мезоструктура.

1. *Brookes Kenneth J. A.* World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials. – Hertfordshire, United Kingdom: International Carbide Data, 1992. – 464 p.
2. *Лошак М. Г.* Прочность и долговечность твердых сплавов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 328 с.
3. *Третьяков В. И.* Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
4. *Чапорова И. Н., Чернявский К. С.* Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с.
5. *Фальковский В. А., Клячко Л. И.* Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 414 с.

6. Панов В. С., Чувилін А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
7. Бондаренко В. П. Современные тенденции в развитии производства и научных исследований в области твердых сплавов в Украине // Современные спеченные твердые сплавы: Сб. науч. тр. / Под общ. ред. Н. В. Новикова; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – К., 2008. – С. 38–83.
8. Lyusckx S., Love A. The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC–Co alloys // *Int. Refract. Met. Hard Mater.* – 2006. – **24**. – P. 75–79.
9. Бондаренко Н. А., Жуковский А. Н., Мечник В. А. Анализ основных теорий спекания материалов. 1. Спекание в изотермических и неизотермических условиях (обзор) // *Сверхтв. материалы.* – 2005. – № 6. – С. 3–17.
10. Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А. Роль межфазных и контактных поверхностей в формировании структуры и свойств композиции алмаз–(WC–Co). Обзор // *Там же.* – 2014. – № 3. – С. 3–17.
11. Lisovsky A. F. Formation of mesostructure in WC–Co cemented carbides – A review // *Sci. Sintering.* – 2011. – **43**, N 2. – P. 161–173.
12. Крушинский А. Н. Исследование условий образования твердых сплавов с неравномерным распределением карбидной фазы // *Порошк. металлургия.* – 1966. – № 3. – С. 59–63.
13. Крушинский А. Н. Исследование влияния температуры получения карбида вольфрама на образование твердых сплавов с неравномерным распределением карбидной фазы // *Там же.* – 1966. – № 4. – С. 16–20.
14. Lisovsky A. F., Gracheva T. E. Some peculiarities of structure formation of (Ti,W)C–WC–Co sintered carbides when interaction with metal melts // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* – 1992. – **11**, N 2. – P. 83–87.
15. Лисовский А. Ф., Бондаренко Н. А., Давиденко С. А. Структура и свойства композита алмаз–WC–6Co, легированного 1,5 % (по массе) CrSi₂ // *Сверхтв. материалы.* – 2016. – № 6. – С. 9–21.
16. Бондаренко Н. А., Новиков Н. В., Мечник В. А., Олейник Г. С., Верещака В. М. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз–твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью // *Сверхтв. материалы.* – 2004. – № 6. – С. 3–15.
17. Deng X., Patterson B. R., Chawla K. K., Koopman M. C., Fang Z., Lockwood G., Griffio A. Mechanical properties of a hybrid cemented carbide composite // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* – 2001. – **19**. – P. 547–552.
18. Lisovsky A. F. Deconsolidation of polycrystalline skeletons in sintered composite materials // *Mater. Sci. Forum: Sintering Fundamentals.* – 2009. – **624**. – P. 43–56.
19. Lisovsky A. F. Sintered carbide with structure and properties varying throughout their volume // *Int. J. Refract. Met. Hard Metals.* – 1988. – 7, N 3. – P. 152–155.
20. Lisovsky A. F. Some problems on technical use of the phenomenon of metal melts imbibition of sintered composites // *Powder Metall. Int.* – 1989. – **21**, N 6. – P. 7–9.
21. Крушинський А. Н. Дослідження умов утворення твердих сплавів з нерівномірним розподілом карбідної фази // *Вісник КПІ. Серія механіко-технологічна.* – 1967. – № 3. – С. 14–19.
22. Lisovsky A. F. Mass Transfer of liquid phase in sintered composite materials when interaction with metal melts // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* – 1989. – **8**, N 2. – P. 133–136.
23. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1970. – 375 с.
24. Gurland J. The measurement of grain contiguity in two-phase alloys // *Trans. AIME.* – 1958. – **212**. – P. 452–455.
25. Lay S., Allibert C. H., Christensen M., Wahnström G. Morphology of WC grains in WC–Co alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – **486**. – P. 253–261.
26. Lisovsky A. F. Thermodynamics of isolated pores filling with liquid in sintered composite materials // *Metall. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci.* – 1994. – **25**. – P. 733–740.
27. Lisovsky A. F. On the imbibition of metal melts by sintered carbides // *Powder Metall. Int.* – 1987. – **19**, N 5. – P. 18–21.

Поступила 09.11.17