

**С. А. Давиденко**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля  
НАН Украины, г. Киев, Украина  
snesha@ism.kiev.ua

## **Об устойчивости изолированных пор в спеченных твердых сплавах (Ti,W)C–WC–Co**

*Приведены исследования спеченного твердого сплава (Ti,W)C–WC–Co. Доказано, что в этом сплаве, в период жидкофазного спекания, могут возникать устойчивые изолированные поры, которые не заполняются расплавом кобальта. Определено условие, при выполнении которого изолированные поры заполняются расплавом кобальта, что гарантирует получение беспористых твердых сплавов.*

**Ключевые слова:** спеченные твердые сплавы, структура, изолированная пора.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Спеченные твердые сплавы (Ti,W)C–WC–Co получают методами порошковой металлургии. Окончательная структура этих сплавов формируется в процессе жидкофазного спекания [1]. В Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля проводятся глубокие исследования структуры спеченных твердых сплавов с целью увеличения работоспособности режущего инструмента [2, 3]. После завершения жидкофазного спекания в объеме изделий наблюдаются изолированные поры. Поры являются центрами зарождения усталостных трещин, что в конечном итоге приводит к разрушению твердосплавного изделия [4, 5]. Удаление пор в объеме твердосплавного изделия решалось эмпирическими методами. Научный подход к устойчивости изолированных пор в композиционных материалах был развит А. Ф. Лисовским в [6, 7]. Теоретические и экспериментальные исследования по устойчивости изолированных пор были выполнены для двухфазных композиций [6]. Однако проблема устойчивости изолированных пор в трехфазных композициях остается малоизученной. Спеченные твердые сплавы (Ti,W)C–WC–Co относятся к трехфазным композициям, в которых кобальт является связкой.

Целью настоящей работы является исследование устойчивости изолированных пор в трехфазной композиции (Ti,W)C–WC–Co.

### **МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ**

Объектом исследования был спеченный твердый сплав (Ti,W)C–WC–Co, содержащий, % (по объему): 52,0(Ti,W)C, 40,5WC, 7,5Co. Этот спеченный твердый сплав соответствовал промышленному сплаву T15K6.

Образцы размерами 5×8×20 мм спекали в вакуумной печи при остаточном давлении 0,2 Па, температуре 1520 °С и выдержке при этой температуре 30 мин. Исходная структура образцов представлена на рис. 1. На шлифах образцов методами стереологической металлографии [8] определили объем-

ное содержание фаз, а также удельные площади ( $S_v$ ) контактных (Ti,W)C/(Ti,W)C, WC/WC и межфазной (Ti,W)C/WC поверхностей. Стереологические исследования проведены на оптическом металлографическом микроскопе Neophot-21. Разрешающая способность микроскопа Neophot-21 составляла 150 нм.

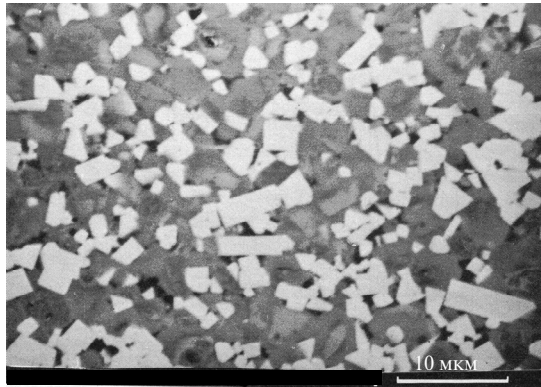


Рис. 1. Структура исходных образцов.

После спекания образцов грань  $8 \times 20$  мм шлифовали алмазным кругом, что позволило получить бороздки различной глубины от 0,5 до 10 мкм. При наложении шлифованных граней друг на друга образовались полости различного диаметра от 1 до 20 мкм. В таком положении образцы нагревали в вакуумной печи при остаточном давлении 0,2 Па до температуры 1400 °С и выдерживали 20 мин. При этой температуре кобальт представлял расплав, который проникал в образованные полости. После охлаждения образцы разрезали алмазным кругом в плоскости перпендикулярной направлению шлифования образцов. Таким путем получили сечение полостей, которые исследовали на микроскопе Neophot-21.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В табл. 1 представлены результаты стереологических исследований образцов, из которых следует, что сплав (Ti,W)C–WC–Co является трехфазной композицией, в которой имеются контактные поверхности WC/WC, (Ti,W)C/(Ti,W)C, (Ti,W)C/WC.

**Таблица 1. Стереологические характеристики образцов (Ti,W)C–WC–Co**

Доля фаз, % (по объему)			Площадь удельной поверхности, $\text{мм}^2/\text{мм}^3$				
WC	(Ti,W)C	Co	$S_v^{\text{WC}}$	$S_v^{(\text{Ti,W})\text{C}}$	$S_v^{\text{WC}/\text{WC}}$	$S_v^{\text{WC}/(\text{Ti,W})\text{C}}$	$S_v^{(\text{Ti,W})\text{C}/(\text{Ti,W})\text{C}}$
40,5	52,0	7,5	1200	1260	200	570	260

На рис. 2 представлен фотоснимок зоны контакта двух образцов. В области А (см. рис. 2) остались поры размерами  $10 \times 20$  мкм; в области В все поры заполнены расплавом кобальта и сформировалась однородная структура; в области С поры заполнены расплавом кобальта, однако однородной структуры нет. Из этих данных следует, что в спеченных твердых сплавах (Ti,W)C–WC–Co существует критический размер пор –  $r_{\text{кр}}$ . Все поры размерами  $r < r_{\text{кр}}$

заполняются расплавом кобальта (см. рис. 2, область С), если размер пор  $r > r_{кр}$ , то такие поры не заполняются расплавом кобальта (см. рис. 2, область А) и являются устойчивыми.

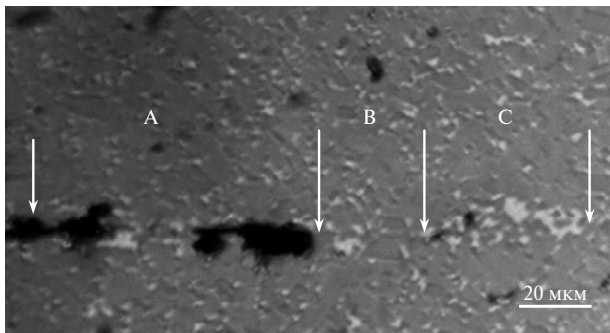


Рис. 2. Зона контакта образцов после выдержки 20 мин при температуре 1400 °С.

Результаты исследований, приведенные на рис. 3 и 4, также подтверждают, что в спеченных твердых сплавах (Ti,W)C–WC–Co существуют поры критического размера. На рис. 3 показана зона контакта шлифованных образцов с шероховатостью 2 мкм после выдержки 20 мин при температуре 1400 °С. Видно, что в зоне контакта все полости заполнены расплавом кобальта и сформировалась однородная структура.

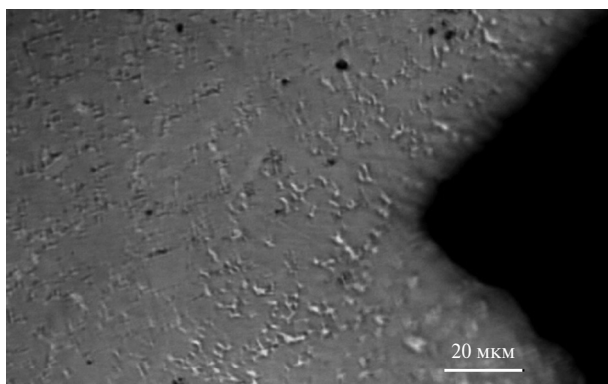


Рис. 3. Зона контакта шлифованных образцов с шероховатостью 2 мкм.

На рис. 4 представлена зона контакта шлифованных образцов с шероховатостью 10 мкм. В этой зоне образовалась цепочка устойчивых пор.

Необходимо отметить, что в объеме образцов имеются поры, размер которых меньше  $r_{кр}$ . Природа образования таких пор рассмотрена ниже.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованиями [9] установлено, что существует два класса композиционных материалов, состоящих из тугоплавких частиц и связки. Материалы, у которых соотношение поверхностных энергий удовлетворяют неравенству  $\gamma_{\alpha\alpha} > 2\gamma_{\alpha\beta}$ , относятся к первому классу, а материалы, у которых  $\gamma_{\alpha\alpha} < 2\gamma_{\alpha\beta}$  – ко второму. В выше приведенных неравенствах приняты следующие обозначения:  $\gamma_{\alpha\alpha}$  – поверхностное натяжение на контактной границе тугоплавких частиц  $\alpha$ ;  $\gamma_{\alpha\beta}$  – поверхностное натяжение на межфазной границе частица  $\alpha$ –

жидкая фаза  $\beta$ ;  $g$  – коэффициент, учитывающий изменение геометрической формы частиц  $\alpha$ . Композиционные материалы первого класса способны поглощать жидкую фазу из окружающей среды [10, 11], в них существует давление миграции  $\Pi$ , которое имеет физический смысл давления всасывания. В композиционных материалах второго класса отсутствует давление миграции  $\Pi$ . Исследования авторов [12–14] показали, что спеченные твердые сплавы (Ti,W)C–WC–Co, согласно классификации [9], относятся к материалам первого класса. При погружении образцов, изготовленных из твердого сплава (Ti,W)C–WC–Co, в расплав кобальта под действием давления  $\Pi$  происходит миграция расплава кобальта из окружающей среды в объем образца, в результате чего в образце увеличивается содержание кобальта. В свете изложенных в [6, 7] научных положений, на расплав кобальта в изолированной поре действует капиллярное давление и давление миграции  $\Pi$ . Под действием капиллярного давления  $p_k$  жидкость стремится заполнить пору. Давление миграции  $\Pi$  стремится возратить расплав кобальта в объем образца. Если  $p_k > \Pi$ , то пора заполняется расплавом кобальта, если  $p_k < \Pi$ , изолированная пора не заполняется расплавом кобальта, она становится устойчивой. Критический размер поры определяется из равенства  $p_k = \Pi$ . Капиллярное давление в поре описывается выражением

$$p_k = \frac{k\gamma_{жг}}{r} \cos \theta, \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент геометрической формы поры;  $\theta$  – краевой угол смачивания;  $\gamma_{жг}$  – поверхностное натяжение на границе жидкость–газ;  $r$  – радиус поры.



Рис. 4. Зона контакта шлифованных образцов с шероховатостью 10 мкм.

В трехфазной композиции выражение давления миграции  $\Pi$  имеет следующий вид [11]

$$\Pi = \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\alpha} - 2g_1\gamma_{\alpha\epsilon}) \frac{\partial S_{\alpha\alpha}}{\partial V} + \frac{1}{3}(\gamma_{\beta\beta} - 2g_2\gamma_{\beta\epsilon}) \frac{\partial S_{\beta\beta}}{\partial V} + \frac{1}{3}(\gamma_{\alpha\beta} - g_3\gamma_{\alpha\epsilon} - g_3\gamma_{\beta\epsilon}) \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial V}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – твердые фазы;  $\epsilon$  – жидкая фаза;  $V$  – объем;  $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\epsilon$ ,  $\beta\beta$ ,  $\beta\epsilon$ ,  $\alpha\beta$  – контактные и межфазные поверхности соответственно.

Для трехфазных композиций давление миграции  $\Pi$  трудно вычислить из выражения (2), поэтому его целесообразно определить экспериментальным путем. В табл. 2 приведены значения давления миграции  $\Pi$  для спеченных твердых сплавов (Ti,W)C–WC–Co различного состава, которые были взяты из

[11], а также наши расчетные значения  $r_{кр}$ . Из равенства  $p_k = \Pi$  нашли выражение для определения  $r_{кр}$ :

$$r_{кр} = \frac{k\gamma_{жг}}{\Pi} \cos\theta. \quad (3)$$

**Таблица 2. Давление миграции  $\Pi$  в сплавах (Ti,W)C–WC–Co и значения  $r_{кр}$**

Состав, % (по объему)			Удельная поверхность, мм <sup>2</sup> /мм <sup>3</sup>					$\Pi$ , МПа	$r_{кр}^*$ , мкм
WC	(Ti,W)C	Co	$S_v^{WC}$	$S_v^{(Ti,W)C}$	$S_v^{WC/WC}$	$S_v^{WC/(Ti,W)C}$	$S_v^{(Ti,W)C/(Ti,W)C}$		
92,5	–	7,5	1700	–	660	–	–	0,57	2,6
85,4	7,0	7,6	1650	130	560	100	–	0,55	2,3
77,0	15,6	7,4	1450	290	480	110	50	0,44	2,8
65,0	27,6	7,4	1260	500	380	150	110	0,30	4,0
50,0	42,5	7,5	960	770	220	250	160	0,16	6,7
40,0	52,3	7,7	770	950	120	290	220	0,15	7,0
15,0	77,3	7,7	300	1520	–	160	510	0,15	7,0
–	92,5	7,5	–	1820	–	–	690	0,15	7,0

\*Данные автора.

На основании исследований, изложенных в [15], приняли, что поверхностное натяжение расплава кобальта, при температуре 1400 °С равно 1,5 Н/м. С учетом этих данных по формуле (3) рассчитали значения  $r_{кр}$  для изолированной поры в спеченных твердых сплавах (Ti,W)C–WC–Co (табл. 2). Приведенные в табл. 2 значения  $r_{кр}$  получены для условия полного смачивания расплавом кобальта стенок поры. В спеченных твердых сплавах (Ti,W)C–WC–Co имеются примеси, например Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и др. Эти примеси в период спекания осаждаются на стенках поры, образуя соединения, которые не смачивает расплав кобальта. В этих условиях  $\cos\theta \approx 0^\circ$  и, согласно зависимости (3), поры любого размера становятся устойчивыми. Такие поры наблюдали в объеме образцов после спекания. Необходимо отметить, что компрессионное спекание способствует заполнению расплавом кобальта изолированных пор. Это объясняется тем, что действие компрессионного давления совпадает с действием капиллярного давления  $p_k$ .

Кристаллическая структура твердых растворов (Ti,W)C, (Ti,Ta,W)C, (Ti,Ta,Nb,W)C, используемых для получения спеченных твердых сплавов, одинаковая. Это позволяет сделать предположение, что результаты исследований, полученные для спеченных твердых сплавов (Ti,W)C–WC–Co, являются справедливыми и для твердых сплавов (Ti,Ta,W)C–WC–Co и (Ti,Ta,Nb,W)C–WC–Co.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спеченных твердых сплавах (Ti,W)C–WC–Co образуются устойчивые изолированные поры, которые не заполняются расплавом кобальта в период жидкофазного спекания. В этих сплавах существует критический размер пор  $r_{кр}$ . Все поры размерами меньше  $r_{кр}$  заполняются расплавом кобальта. Изолированные поры, размер которых больше  $r_{кр}$ , не заполняются расплавом кобальта и являются устойчивыми.

Автор выражает признательность чл.-корр. НАН Украины В. П. Бондаренко за ряд полезных советов при обсуждении материалов статьи.

*Проведено дослідження спеченого твердого сплаву (Ti,W)C–WC–Co. Доведено, що в цьому сплаві, у період рідкофазного спікання, можуть виникати стійкі ізольовані пори, що не заповнюються розплавом кобальту. Визначено умову, при виконанні якої ізольовані пори заповнюються розплавом кобальту, що гарантує одержання безпористих твердих сплавів.*

**Ключові слова:** спечені тверді сплави, структура, ізольована пора.

*The study of sintered solid alloy (Ti, W)C–WC–Co was conducted. Prove that in this alloy, during the period of rare-phase sintering, there may be stable isolated pores that are not filled with a melt of cobalt. The condition is defined, in the course of which insulated pores are filled with a melt of cobalt, which guarantees the production of bepporous solid alloys.*

**Keywords:** sintered solid alloys, structure, isolated time.

1. Прокопів М.М. Нове явище в структуроутворенні твердого сплаву Т5К10. *Сверхтв. материалы.* 2018. № 1. С. 97–99.
2. Прокопів М.М. Дослідження мікропористості сплавів групи ВК. *Сверхтв. материалы.* 2008. № 4. С. 13–16.
3. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. Москва: Металлургия, 1976. 528 с.
4. Nordgren A., Melander E. Influence of porosity on strength of WC–10%Co cemented carbide. *Powder Metall.* 1988. Vol. 31, no. 3. P. 189–200.
5. Fry P.R., Garrett G.G. Fatigue crack growth behaviour of tungsten carbide–cobalt hardmetals. *J. Mater. Sci.* 1988. Vol. 23. P. 2325–2338.
6. Lisovsky A.F. Thermodynamics of isolated pores filling with liquid in sintered composite materials. *Metall. Mater. Transact. A.* 1994. Vol. 25. P. 73–740.
7. Lisovsky A.F. On the filling of a pore in a solid-liquid nanodispersed system. *J. Superhard Mater.* 2008. Vol. 30, no. 5. P. 326–332.
8. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. Москва: Металлургия, 1970. 375 с.
9. Lisovsky A.F. Formation of nonequilibrium dihedral angles in composite materials. *Int. J. Powder Metall.* 1990. Vol. 26, no. 1. P. 45–50.
10. Lisovsky A.F. On the imbibition of metal melts by sintered carbides. *Powder Met. Int.* 1987. Vol. 19, N 5. P. 18–21.
11. Lisovsky A.F. Deconsolidation of polycrystalline skeletons in sintered composite materials. *Mater. Sci. Forum. Sinter. Fundam.* 2009. Vol. 623. P. 43–56.
12. Lisovsky A. F., Gracheva T.E. Some peculiarities of structure formation of (Ti,W)C–WC–Co sintered carbides when interacting with metal melts. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1992. Vol. 11, no. 2. P. 83–87.
13. Lisovsky A. F., Gracheva T. E. Some special features of the mass transfer of the liquid phase in composite materials based on tungsten and titanium carbides. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1987. Vol. 53, no. 1. P. 807–709.
14. Lisovsky A.F., Gracheva T.E., Kulakovskiy V.N. Composition and properties of (Ti,W)C–WC–Co sintered carbides alloyed by MMT-process. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. Vol. 13, no. 6. P. 379–383.
15. Туманов В.И., Функе В.Ф., Беленькая Л.И., Усольцева Л.Г. Влияние легирования на поверхностное натяжение металлов группы железа. *Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо.* 1962. № 6. С. 43–48.
16. Прокопів Н.М., Харченко О.В., Ткач В.Н. и др. Влияние термокомпрессионной обработки под давлением аргона 3,0 МПа на микроструктуру стандартного твердого сплава (Т,W)C–WC–10Co. *Сверхтв. материалы.* 2011. № 5. С. 48–55.

Поступила в редакцию 11.06.18

После доработки 19.06.18

Принята к публикации 19.06.18