

І. О. Гнатенко*, І. В. Андрєєв, **В. П. Бондаренко**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*gnatenko_i@ukr.net

Аналіз впливу високих тисків і температур на формування структури та властивостей твердих сплавів типу WC–Co

Розглянуто вплив баротермічної (НРНТ) обробки на структуру та властивості карбідів тугоплавких металів та сплавів на їх основі. Визначено основні напрямки досліджень. Проведено порівняльний аналіз отриманих даних при дослідженні механічних властивостей твердих сплавів WC–Co після спікання при високих тисках та температурах. Визначено, що вирішальну роль у формуванні структури та механічних властивостей сплавів WC–Co при НРНТ обробці відіграє температура процесу, за умови постійного тиску.

Ключові слова: *твердий сплав, спікання, високий тиск, структура.*

Дослідження впливу високих тисків і температур на властивості карбідів тугоплавких металів, сплавів на їх основі, зокрема і вольфрамових твердих сплавів, проводили ще з 80-х років минулого століття [1–3]. Відомостей з тих років не багато, оскільки апарати високого тиску для синтезу та спікання надтвердих матеріалів не були широко розповсюдженими та доступними. Тільки з розвитком техніки та технологій, появою нових матеріалів і методів їх спікання зріс попит на поновлення досліджень поведінки твердих сплавів під дією високого тиску та температури. Оскільки вимоги до апаратів високого тиску на основі твердих сплавів постійно зростають, особливо з розширенням комірки ростового середовища, виникають нові модифіковані апарати високого тиску, що дозволяють створювати надвисокі тиски [4, 5], зростають і вимоги до матеріалів комплектуючих цих апаратів, що переважно виготовляються з твердих сплавів на основі карбідів вольфраму. Твердосплавні конструкційні елементи апаратів високого тиску при синтезі та спіканні надтвердих матеріалів працюють в екстремальних умовах, тому дослідження поведінки сплавів на основі карбідів вольфраму та інших тугоплавких карбідів під дією високого тиску є актуальними.

В [1] вказано, що карбіди WC з максимальною відносною густиною 96 % та твердістю 2550 кгс/мм² були отримані під тиском 5,8 ГПа та за температурою 1400–1500 °С. За температури 1600 °С спостерігали вже помітний ріст зерна. Автори вважають, що гази CO і CO₂ потрапляють в попередньо спресований зразок та залишаються закритими в ньому і тісно пов'язані з ростом зерна. В роботі також наведено значення деяких механічних властивостей спечених під високим тиском карбідів WC та твердого сплаву WC–4Co¹. Цікаво, що автори вказують на зниження мікротвердості сплаву WC–4Co із

¹Тут і далі склад матеріалів наведено в % (за масою).

підвищенням температури синтезу з 2250 кгс/мм² за 1300 °С до 1400 кгс/мм² за 1600 °С за умови високого тиску 5,8 ГПа, для карбиду вольфраму WC значення мікротвердості проходить через максимум, як вказано вище. Відносна густина сплаву WC–4Co також із підвищенням температури синтезу знижується з 98 % за 1300 °С до 96 % за 1400 °С і залишається постійною за температур менших 1800 °С. Цікаво, що густина сплаву з підвищенням температури зростає, навіть за невеликих (0,4 ГПа) значень тиску, з 13,2 г/см³ за 1450 °С до 14,5 г/см³ за 1550 °С. На відміну від сплаву, спечений під тиском карбід вольфраму WC під тиском 5,5 ГПа не змінює свою густину, яка становить 15,1 г/см³. Виходячи з наведених даних можна допустити, що високий тиск 5,5 ГПа у більшій мірі впливає на міжкарбідні та міжфазні границі, аніж на карбід вольфраму WC зокрема. Оскільки параметри кристалічної будови карбідів WC після дії на них високих тисків не було розглянуто в [1], то це питання також потребує більш глибокого вивчення.

Автори [3] стверджують, що спікання під високим тиском впливає на значення параметрів кристалічної ґратки карбідів на основі тугоплавких металів. Встановлено, що для карбиду хрому Cr₃C₂ відбувається стискання ромбічної комірки в напрямку, перпендикулярному площинам з найбільш щільною упаковкою атомів (h00) при одночасному розширенні вздовж осі *b*. Для карбідів титану TiC та ванадію VC спостерігається зменшення значення параметра *a*. Автори вважають, що змінення об'єму елементарної комірки карбиду після баротермічного впливу пов'язано з рівнем макронапруг стискання, на відміну від гарячепресованих зразків, для яких характерно утворення твердих розчинів кисню в комірці карбиду.

Дослідження зміни механічних властивостей тугоплавких карбідів під дією високих тисків і температур у [3] дозволило визначити, що температури 1300 °С для карбиду хрому Cr₃C₂, 1500 °С для VC та 1600 °С для TiC (за умови тиску 5 ГПа) – є оптимальними температурами спікання, за якими в карбідному полікристалі формується певна сукупність субструктурних параметрів, які забезпечують значне підвищення мікротвердості зразків. Встановлено, що за тиску 5 ГПа і температури 1300 °С вдалося отримати практично безпористі (пористість < 1 %) дрібнозернисті (1,5–2 мкм) зразки карбідів.

Також автори [3] дослідили спікання сплаву TiC–20Ni під високим тиском та його допикання при тих же умовах баротермічної обробки. Встановили, що внаслідок спікання зразків під високим тиском, більш ніж у 5 разів підвищується рівень макронапруг стискання, зменшується об'єм кристалічної ґратки, зростає сумарна щільність дислокацій, та формується коміркова структура. При баротермічній обробці гарячепресованого сплаву TiC–20Ni зміни в субструктурі карбідної основи відбуваються в меншому ступені. Автори встановили, що оптимальною температурою для спікання під тиском сплаву є 1500 °С, а баротермічну обробку попередньо спеченого сплаву при високому тиску слід проводити за температури на 100 градусів вищій, тобто за 1600 °С.

Виходячи з аналізу інформації, наведеної в [1, 3], можна зробити висновок, що характер зміни показників карбідів тугоплавких металів під тиском суттєво відмінний від зміни показників сплавів на їх основі, що слід враховувати при плануванні та прогнозуванні характеристик сплавів під дією тиску. Оскільки метою представленої роботи є поліпшення експлуатаційної стійкості деталей (матриць) апаратів високого тиску, то досліджували матеріали типу WC–Co.

Вплив баротермічної обробки на спечені тверді сплави типу WC–Co вивчали також у [6], де автори стверджували, що баротермічна обробка попере-

дньо спечених твердих сплавів WC–10Co під дією тиску 7,7 ГПа за температури від 1500 до 1900 °С протягом 2 хв сприяє кращому розподіленню зв'язуючої фази в структурі матеріалів. Встановлено, що НРНТ (high pressure high temperature) обробка підвищує відносну густину зразків, наслідком чого є підвищення твердості та міцності під час стискання, оптимальною температурою вважається 1800 °С. Автори вважають, що за температури 1800 і 1900 °С відбувається ріст окремих зерен карбіду вольфраму за рахунок інтенсифікації дифузійних процесів.

Результати досліджень у [6] визначають оптимальну температуру баротермічної обробки за тиску 7,7 ГПа, яка становить 1800 °С. За цієї температури досягали максимальної відносної густини сплаву 100 %, твердості 1630 кгс/мм², міцності “втоми” 690 МПа і міцності під час стискання 800 МПа для сплаву WC–10Co.

Схожих висновків, щодо зміни теоретичної густини, рівномірності розподілу зв'язки під час баротермічної обробки дійшли в [7], де також досліджували вплив баротермічної обробки при спіканні та допінанні твердих сплавів на основі карбіду вольфраму WC–10Co. Режим обробки був наступний: тиск – 7,7 ГПа, температура – 1500–1900 °С, тривалість процесу – 3 хв. На відміну від попередньої роботи, тривалість баротермічного впливу була більша на 1 хв. При порівнянні результатів [6] і [7] видно, що тривалість обробки істотно впливає на вибір оптимальної температури, при якій досягають максимумів твердості, міцності “втоми” та міцності під час стискання для сплавів WC–10Co. В [7] вказано, що максимальні механічні властивості було досягнуто при температурі НРНТ 1700 °С. Отже, можна дійти висновку, що збільшуючи тривалість витримки під високим тиском 7,7 ГПа можна зменшити температуру обробки на 100 °С, при цьому зберігаються досягнуті в [6] значення механічних властивостей і відносної густини сплаву, яка сягає 100 %. Слід зазначити, що автори не враховують в роботі той факт, що при застосуванні НРНТ обробки твердих сплавів всі процеси, що відбуваються при вільному спіканні твердих сплавів, під тиском – уповільнюються. У цих роботах не досліджено структурних змін, що можуть супроводжувати процес баротермічного впливу на тверді сплави.

На відміну від досліджень, наведених в [6] і [7], автори [8] стверджують, що механізм зміцнення сплавів на основі карбідів вольфраму полягає у виникненні мікродефектів, а не досягненні відносної густини на рівні 100 %. Слід зазначити, що у [8] досліджували спечені матеріали на основі субмікронних високопористих карбідів вольфраму, а не тверді сплави, під тиском до 10 ГПа та за температур від 1000 до 1500 °С. Автори вказують на те, що під дією баротермічної обробки в середині карбідних зерен виникають мікродефекти (точкові мікродефекти та двійники), внаслідок чого твердість за Віккерсом спечених таким чином зразків сягає 33 ГПа, що можна отримати тільки на монокристалах карбідів та нанокристалічних матеріалів. В [8] вважають, що механізм зміцнення таких матеріалів полягає у виникненні множинних мікродефектів, які виступають бар'єрами переповзанню дислокацій під час деформації, що веде до підвищення механічних властивостей.

У всіх вище проаналізованих роботах вказано на підвищення механічних властивостей твердих сплавів під дією високих тиску і температури, проте звернуто увагу на різні механізми реалізації цього ефекту, що потребує додаткових досліджень. В [9, 10] було зазначено, що під дією баротермічної обробки в структурі твердих сплавів можуть утворюватися проміжні фази Co₃W₃C. Також в цих роботах при дослідженні впливу рідкоземельних елементів на

структуру та властивості твердого сплаву WC–10Co, спеченого за тиском 5,5 ГПа та за температури 1400 °С протягом 40 с, було детально розглянуто поведінку цього матеріалу без добавок під час баротермічної обробки і визначено його основні фізико-механічні характеристики. Отже після НРНТ обробки сплав WC–10Co має густину 10,55 г/см³, відносну густину 72,5 %, коерцитивну силу на рівні 6–9 кА/м, міцність під час стискання 130 МПа, модуль пружності 1900 МПа, мікротвердість 1300 кгс/мм² або 1300 HV.

Значення відносної густини, твердості та міцності під час стискання для сплаву WC–10Co, отримані в [6, 7 і 10] зведено в таблиці.

Порівняльна характеристика сплаву WC–10Co, спеченого за високими тиском і температурою

Тиск, ГПа	Температура, °С	Тривалість витримки, с	Відносна густина, %	Твердість HV, МПа	Міцність під час стискання, МПа	Фазовий склад	Джерело інформації
5,5	1400	40	72,5	1300	130	WC, Co, Co ₃ W ₃ C	[10]
7,7	1500	120	90–93	1240	210	не досліджено	[6]
7,7	1500	180	91–93	1280	500	не досліджено	[7]

Виходячи з даних, наведених у таблиці, можна зробити висновок, що температура 1400 °С та тиск 5,5 ГПа не достатні для отримання безпористих високоміцних твердих сплавів.

Дані про зміни фазового складу під час баротермічної обробки, або не досліджувалися, або суперечливі, оскільки в [11] вказано, що при дії високого тиску 5 ГПа та температури 1400 °С протягом витримки 40 хв за цих умов в структурі твердих сплавів WC–16Co інших фаз (W₂C, Co₃W₃C, Co₆W₆C та вільного вуглецю С) не виявлено, що може відобразитися на фізико-механічних властивостях сплаву.

ВИСНОВКИ

Враховуючи наведену вище інформацію щодо впливу баротермічної обробки на структуру і фізико-механічні властивості твердих сплавів можна дійти висновку, що навіть з появою і розвитком високотехнологічних апаратів високого тиску процеси, що відбуваються в структурі матеріалів WC–Co досліджено не достатньо, тому дослідження в цьому напрямку є актуальними. Також наявні дослідження переважно стосуються сплавів WC, WC–4Co, WC–10Co та WC–16Co, а сплави WC–6Co, WC–8Co, які застосовують для виготовлення матриць і які працюють в умовах високих тисків і температур, майже не вивчено, за винятком останніх робіт авторів [12–14].

Визначено, що вирішальну роль у формуванні структури та механічних властивостей сплавів WC–Co при НРНТ обробці відіграє температура процесу за умови постійного тиску. Важливо також звернути увагу на витримку після спікання – для зменшення температури спікання слід подовжити витримку під визначеним тиском.

Для досягнення максимальної відносної густини сплавів на основі тугоплавких карбідів з металічною зв'язкою значну роль, крім температури, відіграє тиск НРНТ обробки: чим вищий тиск при температурі утворення рідкої фази, тим вищу теоретичну густину сплаву буде досягнуто.

I. O. Hnatenko, I. V. Andreev, **V. P. Bondarenko**

Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Analysis of the influence of high pressures and temperatures
on the formation of the structure and properties of hard alloys
such as WC–Co

The paper considers the influence of barothermal (HPHT) treatment on the structure and properties of refractory metal carbides and alloys based on them. The main directions of research are determined. A comparative analysis of the data obtained in the study of the mechanical properties of WC–Co hard alloys after sintering at high pressures and temperatures. It is determined that the main role in the formation of the structure and mechanical properties of WC–Co alloys in HPHT processing is played by the process temperature, under constant pressure.

Keywords: cemented carbide, sintering, high pressure, structure.

1. Akaishi Minoru, Setaka Nobuo, Fukunaga Osamu. High pressure sintering of tungsten carbide. *J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy*. 1981. Vol. 28, no. 4. P. 141–146.
2. Venter R., Critchley S., de Malherbe M. C. The evaluation of tungsten carbide properties as applied to high pressure equipment. *Mater. Sci. Eng.* 1975, Vol. 19, iss. 2. P. 201–210.
3. Корабльов С.Ф. Вплив високих тисків та температур на структуру і властивості карбідів хрому, титану та ванадію. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Київ, 1995. 18 с.
4. Ying Zhang, Xiping Chen, Guangai Sun, Yuping Lu, Jian Gong, Duanwei He. Optimization of tungsten carbide opposite anvils used in the in situ high-pressure loading apparatus. *Hindawi Publishing Corporation. Mathematical Problems in Engineering*. 2014. Art. ID 607520. 5 p.
5. Ishii Takayuki, Liu Zhaodong, Katsura Tomoo. A breakthrough in pressure generation by kawai-type multi-anvil apparatus with tungsten carbide anvils. *Engineering*. 2019. Vol. 5. P. 434–440.
6. Mashhadikarimi M., Gomez U.U., Oliveira M.P., Guimaraes R.D.S., Filgueira M. Study of HTHP sintered WC/Co hardmetal. *Mat. Res.* 2017. Vol. 20, no. 1. P. 138–143.
7. Karimi M. M., Gomez U. U., Oliveira M. P., Guimaraes R.D.S., Filgueira M. High pressure assisted WC/Co hardmetal sintering-effect of sintering temperature. *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1809, art. 020025.
8. Zhang Yuanfen, Kou Zili, Wang Zhiwei, Yang Ming, Lu Jingrui, Liang Hao, Guan Shixue, Hu Qiwei, Gong Hongxia, He Duanwei. Magic high-pressure strengthening in tungsten carbide system. *Ceram. Int. Part A*. 2019. Vol. 45, iss. 7. P. 8721–8726.
9. Marques C.M.F.G., Bobrovnichii G.S., Holanda J.N.F. The possibility of production of cemented carbides under high pressure and high temperature. *Mater. Sci. Forum*. 2012. Vols. 727–728. P. 380–385.
10. Marques C.M.F.G., Bobrovnichii G.S., Holanda J.N.F. High pressure sintering of WC–10Co doped with rare-earth elements. *Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques / ed. dr. Arunachalam Lakshmanan. Rijeka, Croatia: InTech*, 2012. 624 p.
11. Fan Xiaoqin, He Duanwei, Wang Pei, Li Dong, Liu Yinjuan, Ma Dejiang, Du Yanchun, Gao Shangpan, Kou Zili. High pressure infiltration sintering behavior of WC–Co alloys, *High Pressure Research. High Pressure Research*. 2016. Vol. 36, no.4, P. 1–10.
12. Gnatenko I., Andreev I., Lysovenko S., Bondarenko V., Loshak M., Shulzhenko O. Treatment by high pressure of WC–Co cemented carbides. *Int. Conf. E-MRS fall meeting*, 15–19 sept. 2015. Poland, Warsaw: Warsaw University of Technology, 2015.
13. Andreev I.V., Gnatenko I.O., Lysovenko S.O., Gargin V.G. Influence of high pressure and temperature on the structure and properties of the WC–6Co hard alloy. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, iss. 2. P. 127–130.
14. Hnatenko I.O. (in past Gnatenko I.), Bondarenko V.P., Borymsky O.I., Andreev I.V. The influence of a barothermal treatment on the structure of cemented carbide WC–4Co. *Rock-Destruction and Metal-Processing Tool-Technique, Technology its Production and Application*. The Collec. of the Sci. Work. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine. Kiev, 2018. Vol. 21. P. 345–352.

Надійшла до редакції 17.11.20

Після доопрацювання 17.11.20

Прийнята до опублікування 01.02.21