

М. М. Прокопів (м. Київ)

Дослідження мікропористості сплавів групи WC—Co

З використанням растрової електронної мікроскопії встановлено наявність в структурі сплавів WC—Co мікропор, розташованих на міжзеренних і міжфазних границях, співрозмірних з прошарком кобальтової фази. Показано зміну їх розміру і форми при зміні розмірів кобальтового прошарку і зерен карбіду вольфраму.

Ключові слова: твердий сплав, спікання, структура, карбід вольфраму, кобальт, мікропористість, зерно, прошарок.

Вступ. Відомо, що при спіканні сплавів системи WC—Co існують вимоги, при яких повинна формуватись безпориста структура [1]: утворення рідкої фази з нульовим кутом змочування, а також часткове розчинення в ній твердої фази. Незважаючи на спікання в рідкій фазі, в структурі технічних твердих сплавів присутні (до 0,2 % (за об'ємом)) залишкові пори [2], котрі значною мірою зменшують їх працездатність, особливо при втомі і в умовах дії ударних навантажень [3]. Поскілки при існуючій технології порошкової металургії неможливо уникнути утворення пор в структурі твердих сплавів, тому їх, поряд із зернами карбіду вольфраму і кобальтового прошарку, прийнято вважати компонентом структури сплавів групи WC [4]. Деякі дослідники [5], вивчаючи еволюцію структури пор в процесі спікання, вказують, що пори на стадії твердофазного спікання збільшуються в розмірі, але при появі рідкої фази повністю зникають. Тому в сучасних публікаціях досить часто вживаються терміни “безпориста структура”, “ліквідація пор” та ін.

Слід зазначити, що сьогодні ведуться глибокі дослідження карбідної і кобальтової фаз сплавів з використанням високочутливих електронних мікроскопів як в електронному, так і контрастному зображенні. В той же час вивченню пористості в структурі сплавів WC—Co не приділяється належної уваги. Зокрема, величину і об'ємну долю пор вже протягом довготривалого часу досліджують на полірованому шліфі зразка при збільшенні лише в 100—200 раз, а для їх оцінки використовують трибальну систему:

Розміри пори, мкм	20	20—50	50—100
Оцінка в балах	0,1	1,0	10,0

Залежно від розміру і розподілу пор у відповідності з класифікацією ISO 4505 використовують різні шкали: A02—A08 (максимальний розмір пор — до 19 мкм); B02—B08 (найбільший розмір пор до 25 мкм); C02—C08 (вуглецева пористість). Отже, вищенаведена методика ефективна для оцінки пор, які за розміром більші від розмірів карбідних зерен. Крім цього, в структурі окремих зразків пори за даною методикою взагалі не ідентифікуються, хоч значення густини сплаву менше за теоретичне. Часто зразки однієї партії з однаковими параметрами структури (в тому числі, залишкової пористості, визначеної з використанням згаданої методики) однаковими значеннями коерцитивної сили, твердості і густини суттєво відрізняються за показниками міцності і пластичності, що може бути пов'язано з мікропористістю.

Таким чином, використання стандартної методики не дає вичерпної відповіді щодо наявності в сплаві мікропор, зокрема з розміром на рівні розміру прошарку кобальтової фази, причин їх утворення і місць розташування в структурі сплавів.

В роботі [6] на поверхнях зламу зразків сплаву WC—16 Co при збільшенні в 1000 раз на оптичному і в 2500 раз на електронному мікроскопах виявлено міжчастинкові пори, за формою близькі до сферичних. Їх доля менша за долю, яка повинна бути, виходячи з реальної об'ємної пористості сплаву. Тому авторами робиться припущення, що це двомірні пори, які можуть бути зосереджені як між зернами WC—WC, так і між поверхнями зерен WC і кобальтової прошарку. У кобальтовій фазі таких пор, на думку авторів, бути не може через високі температури спікання.

Виходячи зі сказаного, зрозуміло, що залишкові мікропори в структурі сплавів групи WC потребують більш глибокого дослідження з використанням сучасної апаратури, тим більше, що в літературі відсутня інформація, яка б стосувалась направленою дослідження в цьому напрямку. Ціль даної роботи полягала в дослідженні мікропористості сплавів групи WC—Co.

Методика досліджень. В якості об'єкту дослідження було взято дрібнозернистий (BK8M), середньозернистий (BK6, BK8, BK15) і крупнозернистий (BK10KC, BK10BГC, BK13BГC) тверді сплави (таблиця). Для виготовлення з них спечених зразків використовували стандартні твердосплавні суміші виробництва Кіровоградського заводу твердих сплавів (КЗТС, Росія). Після попереднього спікання зразків у метано-водневому середовищі [7] виконували компресійне їх спікання під тиском газу 2,5 МПа, що передбачало одержання високої щільності структури і виключало присутність в ній пор розміром > 25 мкм [8, 9]. Підготовку шліфів зі спечених зразків для дослідження на оптичному мікроскопі проводили за стандартною методикою, аналіз мікроструктури виконували на нетравленому шліфі за допомогою мікроаналізатора “CamScan-4DV” в контрастному зображенні.

Склад і характеристика сплавів

Марка сплаву	Склад сплаву, % (за масою)		Середній розмір зерен WC d_{WC} , мкм	Розмір прошарку Co, мкм	Твердість HRA
	WC	Co			
BK6	94	6	2,42	0,5—1,0	89,0
BK8	92	8	2,48	0,5—1,0	88,5
BK8M*	92	8	1,75	0,5	89,2
BK15	85	15	2,77	0,5—1,5	86,5
BK10KC	90	10	3,84	1,0—2,0	86,7
BK10BГC	90	10	3,54	0,5—2,0	86,9
BK13BГC	87	13	3,44	0,5—2,0	86,4

*Сплав містить 0,2 % (за масою) VC.

Компресійне спікання зразків здійснювали за режимом, приведеним на рис. 1. Для кожної марки твердого сплаву температури ($T_1 = T_2$) ізотермічних витримок на стадії вакуумного спікання і під тиском газу відрізнялись у відповідності з хімічним складом сплавів. Зниження температури T_1 до 1250—1200 °C після стадії вакуумного спікання обумовлене напусканням холодного газу в робочий простір установки для здійснення операції компресійного спікання під тиском.

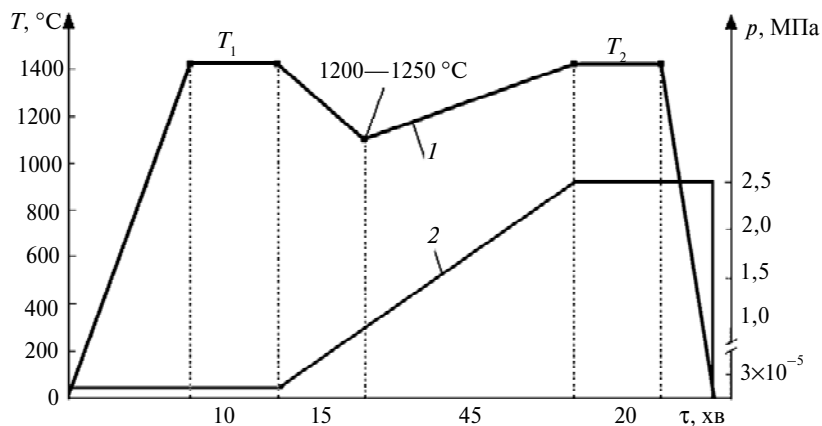


Рис. 1. Схема компресійного спікання твердих сплавів: 1 — зміна температури; 2 — зміна тиску.

Результати досліджень. На рис. 2 представлена мікроструктура сплаву WC—8 Co з різного роду порами, яка отримана за допомогою оптичного мікроскопу.

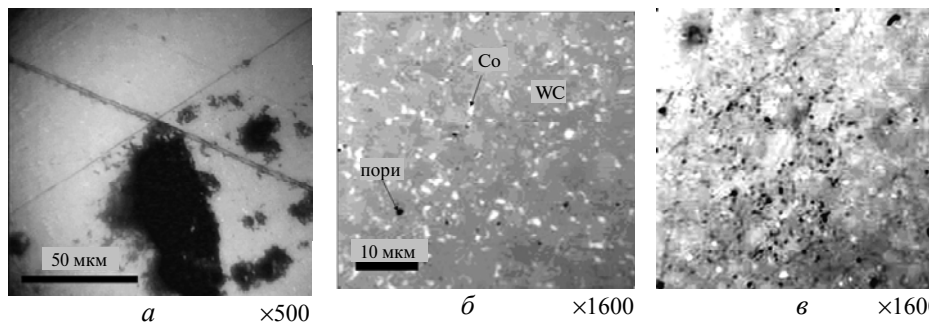


Рис. 2. Мікроструктура сплаву ВК8 після спікання у водні з крупними порами (а), мікропорами (б) та їх скупченнями (в) після компресійного спікання під тиском аргону 2,5 МПа.

Аналіз структури підтверджує аргументи щодо недостатньої ефективності стандартної методики з використанням оптичного мікроскопу для виявлення пор, особливо при зменшенні їх розміру.

На рис. 3—5 подано мікроструктуру з електронного мікроскопу “Сам-Scan” в контрастному зображенні зразків сплавів ВК8М, ВК6, ВК8, ВК15, ВК10КС, ВК10ВГС, ВК13ВГС після компресійного спікання під тиском газу 2,5 МПа.

На рис. 3, а показано сплав ВК8М в такому світловому і контрастному зображеннях, при яких можна аналізувати карбідну (сірого) і кобальтову (чорного кольору) фази. Взято частину шліфа, на якій присутні рекристалізовані крупні зерна WC, а також нерівномірно розподілена кобальтова фаза з розміром прошарку (2—3 мкм), який перевищує нормативний (0,5 мкм).

На перший погляд в структурі (див рис. 3, а) є тільки одна пора (показана стрілкою) розміром 10 мкм, яку можна розпізнати хіба що за формою, бо вона, як і кобальтова фаза, чорного кольору. Збільшення контрастності і яскравості шліфа за допомогою меню “Зображення” діалогового вікна “Формат рисунку” (див. рис. 3, б) змінило колір кобальтової фази з чорного до сірого, а карбиду вольфраму — з сірого до білого. В той же час деякі ділянки

шліфа, в основному рівновісної форми з розміром на рівні розміру кобальтового прошарку, залишились чорного кольору (показані стрілкою). Більшість таких ділянок розташована на міжфазних границях, а окремі з них повністю знаходяться між зернами WC. Скупчення таких ділянок виявлено в місцях формування нерівномірної зернової структури.

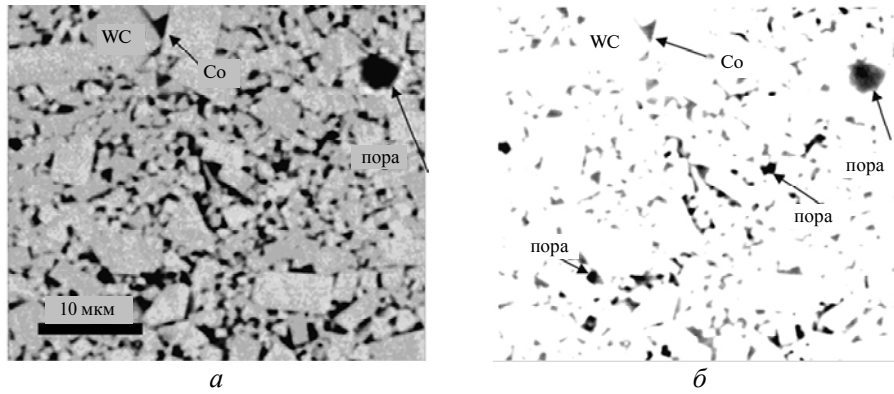


Рис. 3. Мікроструктура сплаву BK8M в контрастному зображенні різної інтенсивності та яскравості; $\times 2000$.

Аналогічні одиничні пори і їх скупчення є і на шліфах сплаву BK8 (рис. 4).

Зі збільшенням вмісту кобальту до 15 % (за масою) в структурі спеченого сплаву також присутні ділянки чорного кольору, тобто пори, але переважна їх більшість має видовжену, а не сферичну форму. Пори видовженої форми розміщені вздовж граней зерен карбіду вольфраму і кобальтового прошарку. Сфероподібні пори мають більший розмір порівняно з розміром пор такої ж форми в сплавах BK6, BK8M і BK8.

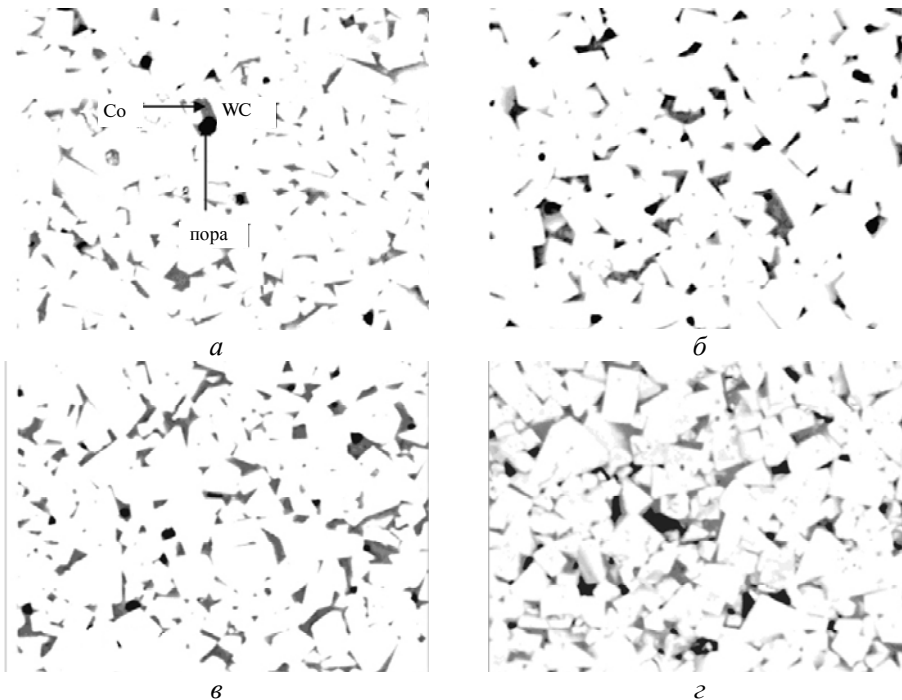


Рис. 4. Сплави BK6 (а, б) і BK8 (в, з) з мікропорами; $\times 2500$.

Відмінним для сплаву ВК15 є значне зменшення кількості пор, які розміщені між зернами карбіду вольфраму. Такі пори, розміщені у вигляді ланцюга на міжфазних і міжзеренних границях, були зафіксовані в окремих зразках (рис. 5, б).

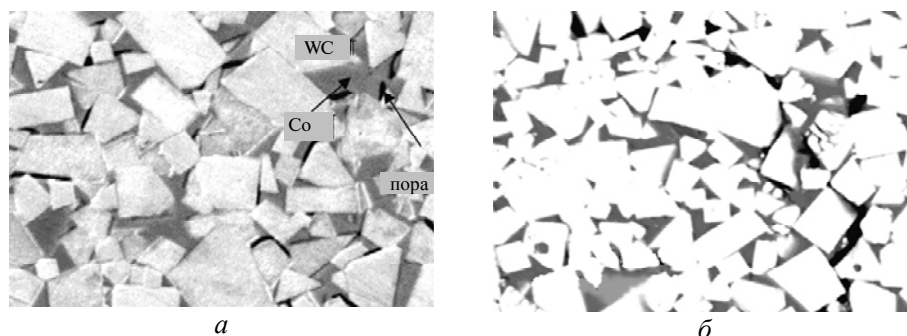


Рис. 5. Сплав ВК15; а, б — різні ділянки шліфа; $\times 2500$.

В структурі крупнозернистих сплавів ВК10КС, ВК10ВГС (рис. 6, а, б) також присутні поодинокі ділянки чорного кольору і їх скупчення на міжфазних і міжзеренних границях.

Аналогічно структурі сплаву ВК15, міжфазні пори в цих сплавах близькі до сферичної і видовженої форми, а також значно менше пор, розташованих між зернами карбіду вольфраму. Натомість зафіксовано пори (на рис. 6, г обведені контуром), які розділяють кобальтовий прошарок.

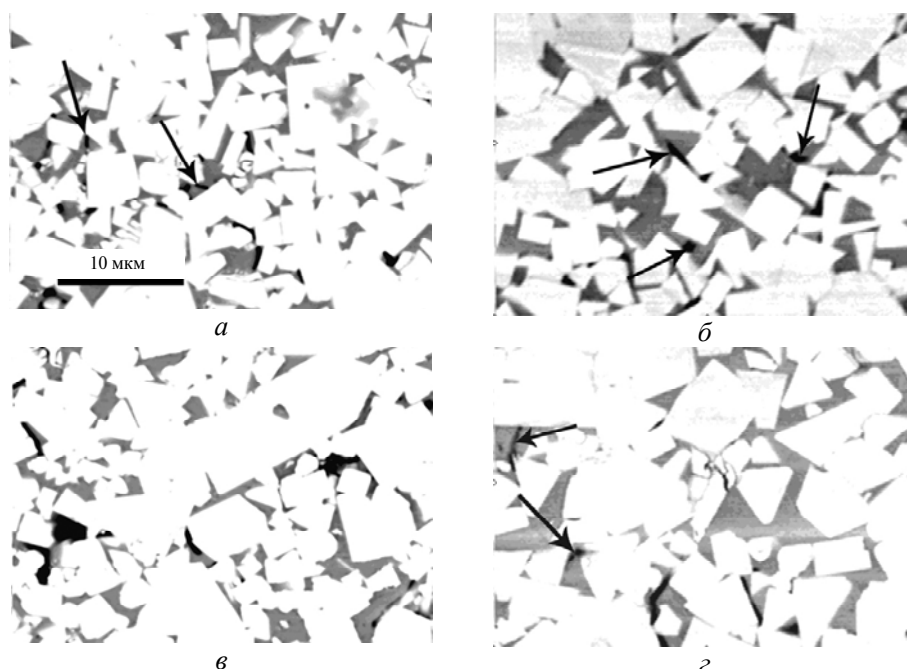


Рис. 6. Мікроструктура сплавів ВК10КС (а, б) і ВК10 ВГС (в, г); $\times 2000$.

Аналіз мікроструктури сплаву ВК13ВГС (рис. 7, а, б) підтверджує, що зі збільшенням розмірів карбідного зерна і кобальтового прошарку збільшується

є розмір пор на міжфазних границях, а їх кількість зменшується. Значно зменшується також кількість міжзеренних пор.

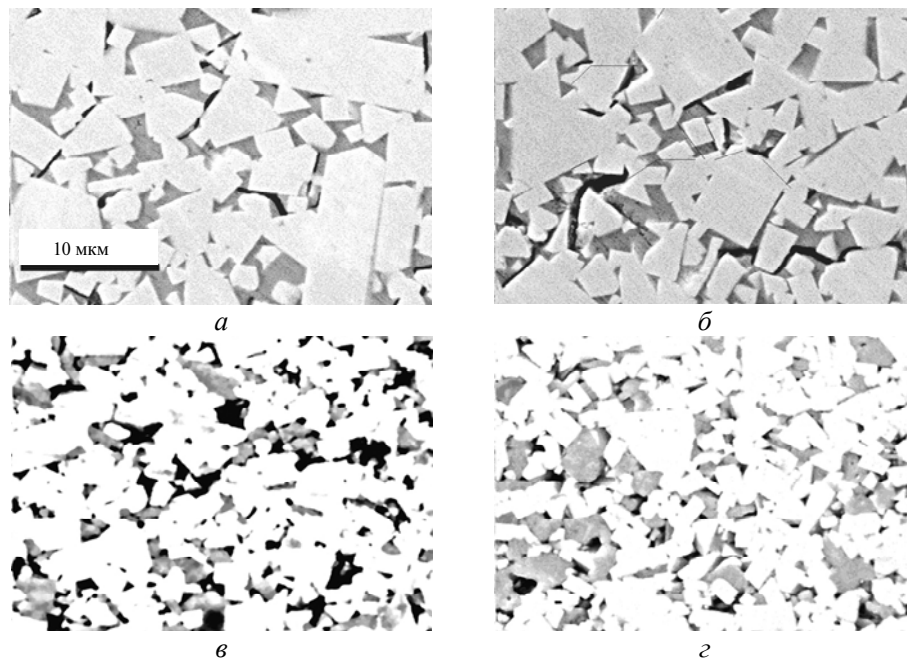


Рис. 7. Мікроструктура сплаву ВК13ВГС: *а, б* — компресійне спікання, $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, витримка — 30 хв, $p = 2,5\text{ МПа}$; *в, г* — спікання в вакуумі, $T = 1380\text{ }^{\circ}\text{C}$; *а* — режим ізотермічного нагріву; *б* — витримка — 15 хв; $\times 2000$.

Обговорення результатів. Сфероподібна форма, співрозмірність темних ділянок з розміром кобальтового прошарку, а також їх розташування переважно на міжфазних і міжзеренних границях є доказом того, що це пори. Підтвердженням цього є також відсутність інших, крім кобальту і вольфраму, елементів в місцях таких ділянок. Наявність в таких порах вгнутої поверхні свідчить, що в цьому місці зразка в процесі спікання існувало повне змочування кобальтом карбідних зерен. Утворення таких пор могло відбутися через те, що при рідкофазному спіканні внаслідок дії капілярних сил утворився каркас із карбідних зерен, об'єм пустот між якими більший за об'єм розплавленого кобальту. Можливо, додатковим фактором у формуванні таких пор є і значна різниця коефіцієнтів термічного розширення кобальту та карбиду вольфраму. Стосовно пор, які розташовані між зернами WC, то це може бути частина об'єму тих же самих пор, що попали в площину шліфа, або утворились в результаті росту карбідних зерен за механізмом коалесценції в умовах твердофазного спікання.

Такі пори в площині шліфа є як поодинокими (див. рис. 4, *а, в*), так і у великій кількості у вигляді скупчень (див. рис. 4, *б, г*). Крім цього, в деяких випадках розмір пор між крупними зернами WC (див. рис. 4, *г*) теж збільшується. Згідно [9], однією з причин аномального росту крупних карбідних зерен є наявність біля них і значного розміру кобальтового прошарку. Натомість наявність мікропор між такими зернами може вказувати на те, що вони не ліквідувалися після свого утворення на стадії твердофазного спікання, або утворилися в результаті ліквідації крупних пор під дією тиску

газу при компресійному спіканні. На всіх шліфах досліджених зразків не було виявлено двомірних пор, наявність яких допускали автори роботи [6] в структурі сплаву WC—16 Co. Варто зазначити, що згідно теорії [10], яка експериментально була підтверджена в [11], дуже малі рівномірно розподілені ізольовані пори гальмують рух тріщин. В той же час, скупчення великої кількості їх є причиною низької міцності і пластичності матеріалу, в структурі якого за існуючою методикою не виявлено пор. Аналогічні пори були виявлені і в структурі середньозернистого сплаву WC—10 Co.

Дослідження структури сплаву BK13 ВГС, який спікали у вакуумі при 1390 °С без витримки (див. рис. 7, в) і при 20-ти хвилинній ізотермічній витримці (див. рис. 7, г), вказують на те, що ділянки на шліфі чорного кольору є дійсно порами.

Відсутність в цьому сплаві пор видовженої форми можна пояснити неповним ущільненням сплаву, а також тим, що вони утворюються при охолодженні крупнозернистого сплаву в результаті відриву кобальтового прошарку від зерен WC. Пори видовженої форми, на відміну від пор рівновісної форми, діють як надрізи. Тому в сплавах з підвищеним (більше 10 %) вмістом кобальту вони є додатковою причиною зменшення приросту механічної міцності.

Поодинокі пори є найбільш поширеними в сплавах групи WC—Co, за ними йдуть скупчення пор по площі і скупчення у вигляді ланцюга, причому останні два види в більшості випадків знаходяться в місцях з неоднорідною зерновою структурою сплавів.

Утворення скупчень пор по площі, а також у вигляді ланцюга може бути пов'язано з ліквідацією крупних пор (виникли в сплаві на стадії попереднього спікання в вакуумі) під дією тиску газу на заключній стадії компресійного спікання.

Висновки

В структурі сплавів групи WC—Co незалежно від вмісту кобальту в досліджуваному інтервалі (6—15 % (за масою)) і розміру карбідного зерна присутні поодинокі мікропори і їх скупчення, розташовані на міжфазних і міжзеренних границях і співрозмірні з розміром кобальтової фази.

В структурі дрібно- і середньозернистих сплавів з вмістом Co до 10 % утворюються пори сфероподібної форми як в процесі ущільнення сплавів при нагріванні від температури твердофазного до температури рідкофазного спікання, так і при їх охолодженні.

Збільшення вмісту кобальту до 15 % в середньозернистих і розміру карбідного зерна в крупнозернистих твердих сплавах групи WC—Co призводить до формування мікропор переважно видовженої форми при охолодженні сплавів від температури рідкофазного спікання в результаті відриву кобальтової фази від грані карбідного зерна через різні значення їх КТР.

Наявність в структурі сплавів WC—Co мікропор потребує нових підходів при вивченні їх реальних стереологічних характеристик, впливу на термічні напруження, а також фізико-механічні властивості.

1. *Третьяков В. И.* Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1976. — 528 с.
2. *Панов В. С., Чувилін А. М., Фальковський В. А.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. — М.: МИСиС, 2004. — 464 с.
3. *Лошак М. Г.* Прочность и долговечность твердых сплавов. — Киев: Наук. думка, 1984. — 327 с.

4. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. — М.: Изд. дом “Руда и металлы”, 2005. — 416 с.
5. Grewe H., Osterman G. Hot isostatic secondary compression of hard metals // Technische Mitteilungen Krupp: Forschungsberichte. — 2001. — 35, N 1. — S. 51—58.
6. Лантев А. В., Пономарев С. С., Очкас Л. Ф. Особенности структуры и свойств сплава 84 % WC—16 % Co, полученного горячим прессованием в твердой и жидкой фазах // Порошк. металлургия. — 2001. — № 9/10. — С. 3—13.
7. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. — Киев: Наук. думка, 1995. — 202 с.
8. Gille G., Szesny B., Dreyer K. et al. Submicron and ultrafine grained hardmetal for microdrills and metal cutting insert // Proc. 15th Int. Plansee Seminar, Reutte, May 28—June 1, 2001. — Reutte, 2001. — V. 2. — P. 782—816.
9. Бондаренко В. П., Прокопів Н. М., Харченко О. В. Термокомпрессионная обработка твердых сплавов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. — Вып. 7. — С. 252—256.
9. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1975. — 248 с.
10. Шуров А. Ф., Ширяев А. М., Коткис А. М. Вязкость разрушения хрупких материалов // Прикладные проблемы прочности и пластичности. — Горький: Горьк. ун-т, 1981. — С. 108—113.
11. Сытник А. А., Васильев А. Д., Слысь И. Г. Влияние пористости на трещиностойкость хрупких порошковых материалов // Электронная микроскопия и прочность материалов. — Киев: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1989. — С. 34—40.

Ин-т надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 17.03.08