

2. Легирование связки твердого сплава элементами, снижающими поверхностное натяжение расплава (WC+Co), приводит к формированию менее совершенного карбидного скелета, а легирование элементами, повышающими поверхностное натяжение расплава, к формированию более совершенного скелета.

### Литература

1. Бондаренко В.П. Спечені тверді сплави – високоефективні інструментальні та конструкційні матеріали// Прогресивні матеріали і технології: У 2 т. – К.: Академперіодика, 2003.– Т 2. – С. 219–251.
2. 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: – К.: ИСМ НАН Украины, 2008.– С. 38–83.
3. Начала феноменологии формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC–Co. Сообщение 1. Феноменология формирования карбидного скелета в твердых сплавах на стадии жидкофазного спекания/ В.П. Бондаренко, М.О. Юрчук, Н.М. Прокопів и др.// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.: – К.: ИСМ НАН Украины, 2009. – Вып. 11.

Поступила 09.06. 09

УДК 669.018.025

**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН Украины, **Н. А. Юрчук**, **Н. М. Прокопів**,  
**В. П. Ботвинко**, кандидаты технических наук, **И. А. Гнатенко**

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

### **НАЧАЛА ФЕНОМЕНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОГО СКЕЛЕТА В СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ WC–Co. СООБЩЕНИЕ 3. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОГО СКЕЛЕТА В ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ОКОНЧАТЕЛЬНО СПЕЧЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ.**

*A phenomenological analysis has been made of the effect of after-sintering, sintering under the pressure of a load and a gas medium, solid-phase annealing, repeated tempering on the state of the carbide skeleton in hard alloys with the binder content of up to 50 % (in mass). The most promising methods of the action on the state of the carbide skeleton have been distinguished.*

Влияние различных факторов на процесс формирования карбидного скелета в твердых сплавах при жидкофазной стадии спекания рассмотрено в [1; 2]. Однако скелет может продолжать формироваться при последующих термической и термомеханической обработках спеченных сплавов. Этому вопросу исследователи практически не уделяли внимания. В этой связи феноменологию влияния последующих обработок на состояние карбидного скелета в твердых сплавах рассмотрим подробнее.

*1. Феноменология преобразования карбидного скелета в твердом сплаве при его повторном спекании в присутствии жидкой фазы.*

Если при первом спекании по каким-то причинам оказались твердосплавные изделия недопеченными, возникает необходимость повторного их спекания. При этом удается достичь свойств, предусмотренных стандартами. Однако изменения происходящие при этом с карбидным скелетом, не изучались, хотя воздействия на карбидный скелет при повторном спекании могут существенно сказаться на физико-механических и эксплуатационных свойствах сплава.

В этой связи в настоящей работе предпринята попытка проанализировать влияние повторного спекания в присутствии жидкой фазы на состояние карбидного скелета.

Отличительная особенность повторного спекания состоит в том, что полностью спеченный и охлажденный до комнатной температуры образец имеет уже сформировавшийся карбидный скелет и легированную вольфрамом и углеродом кобальтовую связку. Кроме того, полученный скелет имеет довольно высокие остаточные напряжения, которые появляются при температуре 700–800 °С и при дальнейшем охлаждении повышаются [3; 4]. При этом в зернах WC существуют сжимающие напряжения, а в кобальтовых прослойках – растягивающие. Какие остаточные напряжения формируются на границах WC–WC неизвестно. Если учесть, данные Н.Н. Чапоровой [3; 5] о том, что зерна кобальтовой фазы охватывают несколько зерен карбида WC, следует ожидать на границах WC–WC высоких контактных напряжений. В отдельных зернах такие напряжения достигают их прочности при сжатии, что приводит к их растрескиванию [6; 7]. Таким образом, следует учитывать, что внутри сплава перед повторным спеканием могут содержаться также растрескавшиеся зерна WC, разруляющие карбидный скелет.

В этой связи процессы, происходящие при нагревании при повторном спекании, будут существенно отличаться от процессов, происходящих при нагревании прессовки при первом спекании. Прежде всего отметим, что при повторном нагревании до температуры 700–800 °С остаточные термические напряжения сжатия будут снижаться до нуля. При этом карбидный скелет будет расширяться. В некоторых местах скелета из-за неоднородности его расширения могут возникать новые микротрещины. Однако их должно быть немного, поскольку, как показывают работы по пайке твердосплавного инструмента, при нагревании под пайку физико-механические свойства сплава изменяются незначительно. В то же время это не исключает появления в карбидном скелете твердого сплава микротрещин, которые могут влиять на формирование скелета на жидкофазной стадии при повторном спекании.

При температуре выше 800 °С термические напряжения могут изменить знак, так как кобальт имеет более чем в 2 раза более высокий коэффициент термического расширения (к.т.р), чем WC. При этом в карбидном скелете могут появиться дополнительные микротрещины. В этой связи повторное нагревание до температур ниже температуры плавления эвтектики нежелательно.

При температуре выше температуры плавления эвтектики (WC+Co) часть возникших микротрещин будет заполняться расплавом (WC+Co), скрепляя его пластичными прослойками при застывании расплава в процессе охлаждения образца. Такой эффект может способствовать повышению как прочности, так и пластичности сплава. Однако вследствие того, что возникшие в твердой фазе микротрещины имеют очень острые вершины, расплав до них может не доходить. Оставшиеся субмикротрещины должны снижать как прочность, так и пластичность твердых сплавов. Вероятно, микротрещины, возникшие при повторном нагревании образца, будут затягиваться при повышении температуры повторного спекания и содержания кобальта в сплаве.

С учетом изложенного приходим к выводу, что повторное, особенно кратковременное, нагревание приводит к снижению качества твердого сплава. Особенно это проявляется при температуре повторного спекания незначительно превышающей температуру плавления эвтектики (WC+Co).

При высокой температуре повторного спекания влияние возникающих при нагревании микротрещин уменьшается, так как они полнее заполняются расплавом (WC+Co). Однако при такой температуре могут начать увеличиваться размеры зерен WC. Следует подчеркнуть, что при повторном спекании увеличение размеров зерен WC может происходить иначе, чем при первом спекании, так как в нагретом до температур повторного спекания образце уже имеются контакты зерен WC, состояние которых характеризуется разной степенью совершенства. Как описано в сообщении [1], наиболее мелкие зерна WC уже растворились, а оставшиеся приобрели форму, приближающуюся к равновесной. Кроме того, на поверхностях частиц исчезли крупные неровности, но вместо них могла сформироваться равновесная в данной жидкой среде шероховатость граней. В какой-то мере до насыщения расплава (WC+Co) при этой температуре повторного спекания атомами W и C частицы WC приобретут характерные для данных условий формы растворения.

Из приведенных представлений приходим к выводу, что при повторном спекании процессы, влияющие на формирование структуры, в том числе и карбидного скелета, могут существенно отличаться от процессов, происходящих при первом спекании. Вероятнее всего, будут разрастаться контакты с близким к идеальному размерным и ориентационным соответствием, приводя в конечном счете к образованию выпуклой монолитной частицы равновесной формы. Это может вызвать напряжения в карбидном скелете и даже появление в нем новых микротрещин, которые будут сразу заполняться расплавом (WC+Co) и в месте разрыва возникнет новый тип контакта. Кроме того, в процессе растворения может исчезнуть часть наименее совершенных контактов WC–WC, что также приведет к изменению состояния карбидного скелета.

После насыщения расплава (WC+Co) атомами W и C должны происходить те же процессы формирования карбидного скелета, что и при первом спекании, но исходное его состояние к этому моменту будет существенно другим. Эти различия в состоянии карбидного скелета будут зависеть также от таких технологических факторов, как скорость нагревания до температуры повторного спекания, продолжительность выдержки при температуре повторного спекания, состав газовой среды в зоне спекания, наличие внешнего давления на образец, создаваемого твердым телом или газообразной средой, так как они будут по-разному влиять на стадиях растворения WC в жидкой фазе до ее насыщения атомами W и C в данных условиях повторного спекания.

При длительных выдержках (существенно больших периодов насыщения расплава (WC+Co) атомами W и C процессы формирования структуры и состояния карбидного скелета будут все более приближаться к тем, что происходят при длительных выдержках при первом спекании. Однако даже в этом случае изложенные особенности будут влиять на формирование структуры и карбидного скелета.

В процессе остывания образца после повторного спекания можно ожидать протекание тех же процессов, что и после первого спекания. При этом особенности формирования структуры и карбидного скелета требуют тщательного осмысления и экспериментальной проверки.

*2. Феноменология преобразования карбидного скелета при термическом и термомеханическом воздействии на окончательно спеченные твердые сплавы в их твердофазном состоянии.*

Наиболее часто термообработка твердых сплавов в их твердофазном состоянии используется в виде закалки при довольно высокой температуре (1200–1250 °C) [7, 8]. Рекомендуемая оптимальная продолжительность выдержки при температуре под закалку составляет 5–10 мин. Трудно утверждать, что за это время состояние карбидного скелета может существенно измениться, так как коэффициенты диффузии W и C в Co в твердой фазе в несколько раз меньше, чем в жидкой. Вероятно, высокая эффективность закалки обусловлена не преобразованием состояния скелета, а другими факторами, которые в этой статье не рассматриваются. По нашему мнению, при этой температуре межзеренные границы WC–WC в

скелете могут существенно измениться только при длительных выдержках, так как только при этом могут существенно усовершенствоваться структура границ WC–WC в местах, где наблюдается заметное отклонение от идеального размерного, ориентационного и химического соответствия, форма зерен WC преобразоваться в более равновесную, существенно развиться процесс коалесценции и уменьшиться остаточные напряжения. Размер зерен WC не должен измениться. Поскольку границы WC–WC при твердофазном отжиге будут преобразовываться несколько иначе, чем при наличии в сплаве жидкой фазы, а состояние карбидного скелета при твердофазном отжиге должно отличаться от состояния, приобретенного им при жидкофазном спекании. Особенность такого преобразования состоит в том, что качественные изменения будут происходить в основном внутри скелета без существенного изменения  $C_{wc}-WC$  и  $S_{wc}-WC$ , однако такие исследования до сих пор не проводились. Априори известно, что при длительном высокотемпературном отжиге жесткость и целостность карбидного скелета повышаются, что влечет за собой существенное повышение прочности при сжатии и снижение пластичности за счет удлинения микротрещин, развивающихся вдоль цепочек зерен WC в скелете при нагружении в испытаниях на изгиб, растяжение и сжатие.

Однако преобразование зерен WC за счет приобретения ими более равновесной формы применительно к системе «WC – твердый раствор WC в кобальте», устранение дефектов частиц WC, а также на межзеренных и межфазных границах, являющихся концентраторами напряжений, приобретение твердым раствором WC в кобальте более равновесного состава могут способствовать повышению пластичности твердого сплава в результате высокотемпературного отжига.

В этой связи вопросу длительного высокотемпературного отжига необходимо уделить больше внимания.

Со снижением температуры отжига возможности преобразования карбидного скелета будут снижаться пропорционально снижению скорости диффузии атомов W и C в твердом кобальте и несовершенных границах WC–WC.

При наиболее низкой температуре отжига, когда не происходит диффузии W и C внутри границ WC–WC, изменение состояния границ WC–WC даже при продолжительных выдержках маловероятно. В этой связи подобные исследования нецелесообразны.

Возможно, карбидный скелет может изменяться при многократном кратковременном нагревании под закалку, так как при этом границы WC–WC могут не только усовершенствоваться, но и разрыхляться вследствие многократного воздействия на карбидный скелет расширения (при нагревании) и сужения (при остывании) прослоек кобальта. Какой из этих процессов и при какой температуре будет превалировать предугадать невозможно. Для получения точного ответа необходимы специальные исследования по влиянию многократной закалки на карбидный скелет. Наибольшее влияние на карбидный скелет возможно в процессе термоциклической обработки сплава [9] при температуре ниже температуры плавления эвтектики, поскольку при температуре, близкой к температуре фазового перехода, интенсифицируются диффузионные процессы, а термоциклирование, кроме того, усиливает их динамичность.

Силовое воздействие как сосредоточенным (твердофазным) грузом (пуансоном), так и газообразной средой также целесообразно при температуре, близкой к  $T_{пл}$  эвтектики, хотя вероятнее всего оно не будет таким же существенным, как при спекании в присутствии жидкой фазы. Однако взаимное припекание частиц WC может усиливаться, что будет способствовать укреплению карбидного скелета. Термоциклирование при одновременном действии груза в процессе отжига может привести к снижению разрыхления карбидного скелета по сравнению с термоциклированием без груза [10]. Однако это будет менее эффективно, чем при спекании под грузом.

Обработка поверхности спеченного образца расплавом, температура плавления которого ниже температуры плавления эвтектики (WC+Co), не должна существенно изменить карбидный скелет, так как относительно кратковременное воздействие температуры при

твердом состоянии связи не должно привести к диффузионным процессам в сплаве. Об этом свидетельствует неизменность свойств твердых сплавов при пайке.

Таким образом, даже при температуре ниже температуры плавления эвтектики возможны технологические процессы, способные влиять на карбидный скелет, упрочняя или разрыхляя его, значит, исследования этих процессов перспективные.

### **Выводы**

На основе проведенного анализа приходим к следующим выводам:

1. При кратковременном повторном спекании на процесс формирования карбидного скелета влияет несколько новых факторов, которые могут существенно влиять на состояние карбидного скелета.

2. При продолжительном повторном спекании процессы формирования карбидного скелета близки к таковым при первом спекании.

3. Однократное воздействие на спеченный твердый сплав при температуре ниже  $T_{пл}$  эвтектики может существенно влиять на карбидный скелет только при продолжительных выдержках.

4. Многократная закалка начиная с температуры ниже температуры плавления эвтектики (WC+Co) и термоциклирование при такой температуре приводят к разрыхлению карбидного скелета и накоплению в нем дефектов, а термоциклирование при температуре выше температуры плавления эвтектики (WC+Co) может привести как к укреплению, так и разрыхлению карбидного скелета, но с меньшим количеством дефектов.

5. Для выявления наиболее эффективного способа воздействия на карбидный скелет необходимы специальные исследования, в которых должен превалировать один из возможных способов воздействия на карбидный скелет.

### **Литература**

1. Начало феноменологии процесса формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC–Co. Сообщение 1/ В. П. Бондаренко, М. О. Юрчук, Н. М. Прокопив и др.// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч.тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2009.– Вып. 11.
2. Начало феноменологии процесса формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC–Co. Сообщение 2 / В. П. Бондаренко, М. О. Юрчук, Н. М. Прокопив и др.// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч.тр.– ,К.: ИСМ НАН Украины, 2009.– Вып.11
3. Третьяков В. И. Металлокерамические твердые сплавы. – М: Металлургия, 1962. – 588 с.
4. Литошенко Н. В. Закономірності впливу залишкових термічних мікронапружень та дисперсії розмірів карбідних зерен на деформаційні характеристики твердих сплавів WC–Co. Автореф. дис. канд. тех. наук: 05.02.01.– К. 2002. –23 с.
5. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с.
6. Бондаренко В. П. Спечені тверді сплави – високоефективні інструментальні та конструкційні матеріали// Прогресивні матеріали і технології: У 2-х т. – К: Академперіодика, 2003.– Т 2. – С. 219 – 251.
7. Лошак М. Г., Полотняк С. Б., Александрова Л. И. Численное моделирование напряженно-деформированного состояния вольфрамовых твердых сплавов после спекания // Сверхтвердые матер. – 2005. – № 4. – С. 30 – 40.
8. Лошак М. Г., Александрова Л. И. Упрочнение твердых сплавов – К.: Наук. думка, 1977.– с. 326

9. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – К.: Наук. думка, 1984. – 326 с.
10. Влияние термоциклической обработки карбидовольфрамовых твердых сплавов на их структуру и свойства. Ч. 1/ Л. И. Александрова, В. П. Бондаренко, Т. В. Наюк, Н. А. Юрчук// Сверхтвердые матер. – 2006. – С. 3–11.
11. Бондаренко В. П., Юрчук М. О. Структурний стан та властивості твердих сплавів ВК6 і ВК15, спечених під зовнішнім одноосьовим тиском// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2008. – Вып. 10.– С. 393–399.

Поступила 09.06.09

УДК 669.018.25

**И. В. Андреев<sup>1</sup>; В. П. Бондаренко<sup>1</sup>**, член.-кор. НАН Украины,  
**И. В. Савчук<sup>1</sup>, Л. М. Мартынова<sup>1</sup>, И. Н. Диордица<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

### **ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕНИЗИРУЮЩЕГО ОТЖИГА СМЕСЕЙ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**

*It is shown, that holding of a homogenizing annealing of a feed stock allows receiving cemented carbides with the raised plasticity*

В классическом варианте технология изготовления твердых сплавов предусматривает отдельное восстановление оксидов тугоплавких металлов водородом, карбидизацию карбидообразующих металлов сажей, смешивание порошков карбидов и металла-связки в шаровых мельницах [1]. Основными недостатками такой технологии являются многостадийность, приводящая к повышенным энергозатратам, и необходимость обеспечения прецизионного состава шихты порошка W с сажей и ее длительного перемешивания, которое из-за большой разности плотности порошка W и углерода не всегда обеспечивает высокую однородность шихты и высокое качество конечного продукта. В этой связи задача совершенствования технологии изготовления высококачественных твердых сплавов с более однородной структурой и более высоким уровнем физико-механических свойств, а также снижения себестоимости твердосплавной продукции остается актуальной для твердосплавной отрасли.

В последние годы для снижения энергозатрат вместо сажи всё шире в качестве карбюризатора используется метановодородная среда [2] и объединяются процессы восстановления и карбидизации [3]. Такой объединенный процесс используют при восстановлении-карбидизации продуктов окисления твердосплавного лома, однако вследствие неоднородности состава лома, наличия в нем загрязнений, стальной стружки, окалина, неметаллических порошковых примесей не всегда получаются однофазные твердые сплавы заданного состава. В этой связи все актуальнее становится использование при применении совмещенного процесса восстановления-карбидизации смесей оксидов промышленного производства в целях обеспечения высокой прецизионности химического состава твердых сплавов и исключение попадания в них примесей и загрязнений. Однако исследований в этом направлении проведено очень мало [4; 5]. Так, в [4] приводятся результаты, показывающие возможность получения смеси WC–Co из смесей оксидов как WO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, так и WO<sub>3</sub>, CoWO<sub>4</sub>. Однако при этом в качестве кар-