

УДК 669.018.025

В. П. Бондаренко, член-кор. НАН Украины; **Н. В. Новиков**, акад. НАН Украины;
И. А. Гнатенко

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

О ПЕРСПЕКТИВАХ УПРАВЛЕНИЯ СОСТОЯНИЕМ МЕЖКАРБИДНЫХ ГРАНИЦ В ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ WC-Co

The state of grain boundaries in polycrystals and composite materials has been considered. The energetic state of the boundaries has been evaluated, the main factors which can be used to change the state of the boundaries have been found out, and the potentialities to influence these boundaries have been substantiated.

Состояние межзеренных границ в твердых сплавах существенно влияет на их физико-механические и эксплуатационные свойства. Однако сведений о состоянии межкарбидных границ в сплавах WC-Co очень мало [1–6]. По нашему мнению, это обусловлено тем, что межкарбидные границы формируются в несколько стадий: взаимное перемещение частиц WC в процессе усадки; частичное или полное растворение частиц WC разных размеров, формы и степени совершенства в твердом кобальте и расплаве (WC + Co) при нагревании до температуры выдержки; перекристаллизация через жидкую фазу при температуре выдержки; отложение карбидных слоев на частицах и в местах контакта при охлаждении сплава. В результате процесс формирования межкарбидных границ в твердых сплавах значительно более сложный по сравнению с кристаллизацией простых веществ и соединений. Кроме того, вследствие малости размеров частиц WC в сплавах WC-Co, а соответственно и границ между ними невозможно непосредственно наблюдать их через автоионные, электронные, оптические микроскопы. В этой связи также как и для исследования границ зерен в металлах для изучения состояния границ зерен в сплавах WC-Co обычно используют не прямые, а косвенные методы, а также модельные представления.

Среди косвенных наиболее распространены методы изучения карбидного скелета в сплавах WC-Co. Однако их использование не дает однозначного ответа не только о состоянии межкарбидных границ, но и о наличии либо отсутствии карбидного скелета вообще, так как одни исследователи приводят данные, подтверждающие наличие карбидного скелета, а другие – его отсутствие.

Российский исследователь В. А. Ивансен [3] указывает, что на состояние границ WC-WC должна влиять степень реализации принципа ориентационного и размерного соответствия кристаллических решеток WC в контактирующих зернах.

В наших исследованиях [7–9] развит подход В. А. Ивансена и показано, что границы WC-WC из-за трудности обеспечения в этих сплавах принципа ориентационного, размерного и химического соответствия могут быть весьма разнообразными. Этот вывод подтверждается разной степенью травимости этих границ, а также способностью расплавов цинка и (WC + Co) разделять частицы WC. Однако и эти исследования не дали окончательного ответа на вопрос, как же устроены границы WC-WC в твердых сплавах. Без ответа на этот вопрос практически невозможно осознано влиять на состояние границ WC-WC и соответственно на прочность непосредственно твердых сплавов.

В этой связи в настоящей работе попытаемся более полно изучить вопрос о структуре и свойствах межкарбидных границ в твердых сплавах WC-Co и оценить перспективы управления ими на основе достижений физики границ зерен.

В соответствии с современными представлениями [10] границы зерен – это области поликристалла со специфической атомной структурой, соединяющие два взаимно разверну-

тых кристаллита. При этом такая структура считается одним из дефектов кристаллического материала. Об атомной структуре этого дефекта нет общепринятых представлений [11; 12]. Однако за 60 лет исследований атомной структуры границ ряд положений можно считать вполне утвердившимся и использовать в новых разработках.

К таким положениям относятся следующие.

1. Границы между участками кристалла, разориентированными на угол $\theta < 10^\circ$, представляют собой сетки или ряды дислокаций.
2. При углах разориентировки более 10° дислокационная модель неприменима.
3. В чистых металлах границы зерен представляют собой прослойки толщиной в два - три межатомных расстояния, т. е. являются наноструктурными элементами.
4. Перестройки дефектной структуры границ, происходящие, как правило, с участием решеточных дислокаций, определяют процессы зернограничного проскальзывания, миграции границ, зарождения и распространения трещин.
5. Энергия единицы площади границы зерна E меньше удельной энергии свободной поверхности кристалла.
6. Существуют специальные границы зерен, для которых на зависимости $E=f(\theta)$ наблюдаются провалы, т. е. значения E резко уменьшаются.
7. На границах зерен могут располагаться атомы примеси и даже отдельные включения инородных фаз.
8. На границах зерен коэффициент граничной диффузии в металлах в несколько раз превышает этот параметр при диффузии в объеме.
9. Границы зерен могут иметь множественность структур.
10. На границах зерен существует свободный объем, приносимый вакансиями и ядрами других зернограничных дефектов.
11. На неравновесных границах имеются зернограничные пустоты в виде полиэдров.

Для оценки состояния границ зерен используют следующие методы [11]:

расположение границ зерен выявляется методом травления на плоском шлифе; зернограничные дислокации и другие дефекты наблюдаются в трансмиссионном электронном микроскопе;

расположение атомных плоскостей, стыкующихся вдоль границы зерна, определяется с помощью трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения и автоионного микроскопа.

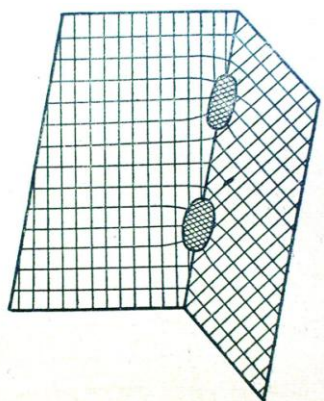


Рис. 1. Модель границы зерна по Мотту

Исследователь Ван Бюрен [13] границы зерен считает двумерными дефектами.

Для описания атомной структуры межзеренных границ обычно используют две модели: островковую модель Мотта и дислокационную модель Дж. и В. Бюргерса и Брегга.

Согласно модели Мотта переходная область между двумя кристаллами состоит из «островков» материала с хорошим сопряжением решеток, разделенных областями с плохим сопряжением (рис. 1). Последние встречаются тем чаще, чем сильнее разориентация. При разориентации более 50° неупорядоченной зоной считается вся граница. В неупорядоченной зоне состояние материала приравнивается к жидкому.

Для количественных расчетов более удобна вторая (дислокационная) модель. Однако считается, что она применима только для малоугловых границ ($\theta \leq 25^\circ$). При этом для простой кубической решетки количественному описанию поддаются два типа границ: наклонная и кручения.

Энергию, приходящуюся на каждую дислокацию в границе, исследователи Рид и Шокли [13; 14] делят на три части: упругую энергию ядра дислокации E_c , упругую энергию поля де-

формации внутри области радиуса R вокруг дислокации E_1 и упругую энергию материала вне этой области E_2 . При этом энергия, приходящаяся на единицу площади простой наклонной границы (рис. 2), $E = (Gb/4\pi(1-\nu))\theta[A - \ln\theta]$, где G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; ν – коэффициент Пуассона; A – постоянная интегрирования, зависящая от типа границы, и равная $A = 0,345-0,5$. Для границы кручения $E = (Gb/2\pi)\theta[A - \ln\theta]$, для серебра $E_0 = 1000$ эрг/см², меди $E_0 = 1390$ эрг/см², железа $E_0 = 2000$ эрг/см². Для WC такие данные отсутствуют.

Дислокационная граница может перемещаться, если все составляющие ее дислокации движутся совместно – скользят. Примером скользящей границы является простая наклонная. Но в произвольной границе обычно типы дислокаций и их распределение по направлениям таковы, что скользящее движение кажется невозможным. В этом случае границы могут мигрировать только за счет диффузионных процессов. Для такого движения требуется энергия активации, поэтому оно не может происходить под действием только скалывающих напряжений.

Рид [15] оценил, что напряжения, необходимые для перемещения границы путем скольжения, равны примерно $\theta G/2\pi$. При $\theta \geq 1^\circ$ они обычно гораздо больше, чем критическое скалывающее напряжение для пластического течения материала.

Для большеугловых границ зерен Ван Бюрен предлагает использовать модель Мотта, которая успешно использовалась для объяснения диффузионной миграции границ зерен под действием напряжений, а также ползучести по границам зерен [13]. Наблюдаемая энергия активации этого процесса трактуется как энергия, необходимая для нарушения порядка расположения атомов внутри каждой области с хорошим сопряжением. Количество атомов в этой области превышает тысячу. Однако другие исследователи считают [16] такую трактовку ошибочной и доказывают, что скорость ползучести определяется энергией активации диффузии по границам зерен.

В монокристаллах часто наблюдаются субграницы, являющиеся типичными малоугловыми дислокационными границами с углом разориентации равным несколько угловых минут. В таких границах плотность дислокаций на 1 см² составляет 10^8-10^{10} . Субграницы возникают также при различных видах обработки образца. Так, при медленной деформации в процессе ползучести возникает ячеистая структура Вуда, при отжиге деформированных образцов с кубической решеткой наблюдается процесс полигонизации. К субзеренной структуре также относятся некоторые виды мозаичных структур в хорошо отожженных металлах [13]. Образование субграниц приводит к уменьшению упругой энергии, запасенной в кристалле.

Возможны случаи образования среднеугловой границы между двумя зернами, в которых дислокаций очень мало или вообще не наблюдается. К таким границам относятся когерентная двойниковая, полосы сброса и некоторые другие.

Сложившиеся до 1980 года представления об атомной структуре границ и основы развивающейся геометрической теории границ зерен изложены в [11], где также показано, что доля специальных границ мала. Для модели решетки совпадающих узлов доля специальных границ составляет около 9 %. При случайном распределении ориентаций зерен в поликристалле специальные границы встречаются редко. Среди оставшихся обычных границ более 60 % составляют границы, описываемые моделью сопрягающихся плоскостей (модель СП). Атомная структура таких границ пока не выяснена, поэтому установление атомной структуры границ типа СП методами прямого наблюдения и машинного моделирования является актуальной задачей физики границ зерен. В работе [11] сопрягающиеся плоскости удалось

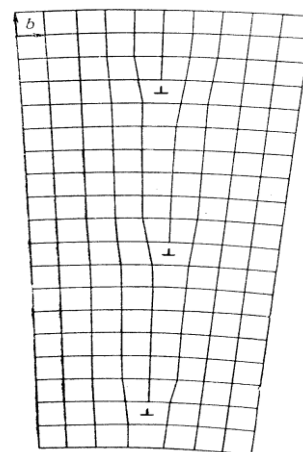


Рис. 2. Симметричная наклонная граница в кубическом кристалле, состоящая из одного ряда параллельных краевых дислокаций

наблюдать в электронном микроскопе с прямым разрешением отдельных атомных плоскостей, но не отдельных атомов.

В [11] указывается, что структуру многих обычных границ можно описать как структуру ближайших к ним специальных границ, содержащих конфигурации линейных дефектов типа дислокаций, дисклинаций и уступов. Эти дефекты задают характер деформации и разрушения по границам зерен.

Исследователь Дж. Кристиан [16] отмечает, что однофазная система только тогда находится в термодинамическом равновесии, когда представляет собой монокристалл с внешней поверхностью, форма которой соответствует минимуму энергии. В этой связи поликристаллическая система является неравновесной и при соответствующих условиях должна самопроизвольно преобразовываться, стремясь приблизиться к монокристаллу. Движущей термодинамической силой такого преобразования является избыточная энергия границ, которая как и энергия свободных поверхностей кристалла, мала, поэтому даже при температуре близкой к температуре плавления вещества, его поликристаллическая структура сохраняется неограниченно долго.

Однако, по мнению других исследователей [11], поверхностная энергия межзеренной границы отнюдь не мала и обычно составляет около 1/3 энергии свободной поверхности кристалла.

Аномально низкие энергии имеют границы, образованные кристаллитами, разориентированными на специальные углы [11; 17]. При этом поверхностная энергия границы определяется объемной плотностью совпадающих узлов на границе. Функция $E = f(\theta)$ немонотонная и на ней наблюдаются провалы при специальных разориентировках [11]. Если при довольно высокой температуре привести в контакт два микрокристалла и обеспечить им необходимую степень свободы, в процессе диффузионной подстройки они придут в состояние с минимальной энергией границы [11; 18; 19], причем в поликристаллической системе может существовать несколько разориентировок с малой энергией границы.

В случае неблагоприятной ориентации кристаллов энергия границы может снижаться посредством фасетирования. При этом она делится на участки (фасетки) с большой поверхностной плотностью совпадающих узлов. Таких границ в металлах широко множество [11].

Энергия обычных границ снижается посредством релаксационной подстройки атомов. В этой связи модели структуры обычных границ различаются в основном способом релаксационной подстройки. По мнению исследователей Харгривса и Хиллза [11], релаксация приводит к образованию на границе прослойки толщиной в один - два атомных слоя, где реализуется компромиссная для двух зерен решетка с минимумом избыточной энергии. Исследователь Ке [11] предложил модель жидкой границы, в которой структура полностью нарушается и описывается совокупностью вакансий и упорядоченных атомов. Исследователь Мотт, как указывалось, предложил островковую структуру границы, которую в дальнейшем уточнили Смолуховский и Джифкинс [11]. Ряд моделей представляют собой наложение нескольких дефектов, при которых энергия границы снижается.

Изложенные положения подтверждаются множеством экспериментальных измерений поверхностного натяжения границ, позволяющих оценить их энергию. Однако некоторыми исследователями не подтверждено наличие провалов на зависимости $E = f(\theta)$, в связи с чем кроме геометрической структуры границ зерен необходимо учитывать электронную структуру и характер межатомных связей [11].

Влияние температуры на ориентационную зависимость энергии и структуру границ, описанное посредством машинного моделирования, изучено недостаточно глубоко, поэтому данные о нем противоречивы. Например, в алюминии с повышением температуры локальные минимумы энергии границ с осью поворота $\langle 100 \rangle$ при температуре 900 К исчезали, а с осью поворота $\langle 110 \rangle$ оставались до температуры, близкой к температуре плавления.

Из приведенного краткого обзора о состоянии границ зерен в однофазных системах следует, что в зависимости от изучаемого вещества, условий кристаллизации и термической

обработки границы могут иметь разную структуру, дефекты, свободную энергию и поверхностное натяжение, что, в свою очередь, влияет на механические свойства веществ в поликристаллическом состоянии. В этой связи выявление возможностей управления состоянием границ зерен является актуальной задачей. По нашему мнению, управление состоянием границ может осуществляться по двум направлениям: перестройкой структуры межзеренных границ и миграцией границ, приводящей к собирательной рекристаллизации.

Перестройку структуры специальных и близких к ним границ обычно сводят к различным элементарным актам пластической деформации, происходящим на границах зерен: размножению и аннигиляции зернограницных дислокаций (ЗГД), реакции между ними, консервативному и неконсервативному движению ЗГД и некомпенсированных уступов, взаимодействию решеточных дислокаций с границами.

Эти перестройки влияют на некоторые макроскопические свойства: зависящую от размера зерна часть деформирующего напряжения и скорости пластической деформации, предельную деформацию при межзеренном разрушении, а также механизм последнего.

При описании указанных процессов используют аппарат теории решетки зернограницных сдвигов.

Для силового продавливания решеточной дислокации через границу требуется напряжение $\sigma_c \approx \gamma/b$, где γ составляет около 1/3 напряжения свободной поверхности, что близко к теоретической прочности на отрыв. Такие напряжения создаются только в вершине мощного скопления дислокаций. Если в объеме зерен содержится много источников дислокаций, то может работать модель передачи пластического сдвига из одного зерна в другое, активированием источников Франка – Рида в нем упругими полями, создаваемыми скоплением дислокаций перед границей. В этом случае решеточные дислокации не продавливаются через границу, а «поджимаются» к ней.

Однако наблюдения за передачей пластической деформации через границу часто противоречат результатам, полученным при использовании этих моделей [11], так как в них недостаточно полно учитывается реальная структура границ зерен. Более подходящей для описания пластического сдвига является модель перестройки частичных ЗГД. В рамках этой модели описано прохождение решеточной краевой дислокации через симметричную и несимметричную границы наклона, а также винтовой решеточной дислокации через границу кручения.

Имеется много экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что границы зерен являются эффективными источниками решеточных дислокаций, в результате реализации механизмов Ли, Прайса – Хирта, зарождения дислокаций на уступе, также в результате перехода винтовой дислокации через границу кручения. Эффективным механизмом размножения решеточных дислокаций с границ зерен может быть механизм деформационного фасетирования [20; 21], приводящий к образованию в приграничных зонах повышенной плотности дислокаций.

Следует отметить, что границы зерен являются также причиной необратимого смещения недеформированных зерен поликристалла вдоль разделяющих их границ, а также аккомодационного проскальзывания. Последнее сопровождается внутривзеренной деформацией. Факты, подтверждающие эти явления для металлов, приведены в [11; 15; 22–24].

Истинное проскальзывание при охватывании довольно большого участка границы неизменно приводит к деформации прилегающих к границе объемов зерен. При этом наблюдаются полосы скольжения, идущие со стыков, уступов и других несовершенств границы в тело зерен. Истинное проскальзывание может стать преобладающим при напряжении ниже критического напряжения срабатывания источников решеточных дислокаций, но превышающем критическое напряжение срабатывания источников зернограницных дислокаций. При очень малом напряжении проскальзывания внутривзеренной деформации может не наблюдаться. Скорость проскальзывания по специальным границам может быть в 2 раза ниже скорости проскальзывания по обычным границам. По когерентным границам двойников проскальзывание не наблюдается. На скорость проскальзывания влияют малые добавки примесных атомов, не переходящих в твердый раствор и не влияющих, поэтому, на внутривзеренную деформацию.

Пластическое течение поликристалла представляет собой самосогласованный процесс, когда деформация одного зерна зависит от деформации окружающих его зерен, а скорость межзеренного проскальзывания определяется разностью движения центров тяжести соседних зерен [25]. Большинство моделей, описывающих микроскопические механизмы проскальзывания, основано, на рассмотренных моделях структуры границ зерен, а также процессах сдвига в приграничной зоне.

Вторым направлением перестройки границ зерен является обеспечение их миграции. Атомные перестройки границ при их миграции даже для металлов изучены недостаточно полно.

К миграции специальной границы может привести движение ЗГД с уступом [11]. Другие механизмы не изучены. В экспериментальных исследованиях рекристаллизации [26] не рассматривается поведение отдельных границ определенного типа, а лишь устанавливается зависимость среднего размера зерна d от продолжительности выдержки t при фиксированной температуре T . Обычно изотермический рост в металлах описывается формулой [26] $d = (kt)^n$, где k – коэффициент, $n < 1/2$ и зависит от температуры и чистоты металла. Определение энергии активации миграции Q границ зерен по зависимости $\ln d - T^{-1}$ приводит к большому разбросу результатов, существенно зависит от примесей и способа обработки металла и не способствует определению характера атомных перестроек при миграции границ. Для определения истинной природы элементарных актов, лимитирующих подвижность границ, требуются измерения на одиночных границах с известными параметрами θ и n . К настоящему времени известны данные только о зависимости скорости миграции V от θ , причем относительно искривленных границ.

Для свинца зонной плавки, четко определены минимумы энергии активации при углах разориентировки θ , равных 23, 28 и 37°. При повышении температуры до 300 °С ориентационная зависимость скорости миграции границ в нем исчезает.

Для меди зонной плавки получены аналогичные зависимости. Кроме того установлено, что компонента кручения снижает скорость миграции границ $\langle 100 \rangle$ неспециальной разориентировки (18 и 32°).

Для алюминия установлено, что энергия активации границ наклона $\langle 100 \rangle$ существенно зависит от чистоты. При чистоте 99,99995 % энергия Q с увеличением угла θ с 10 до 20° уменьшается почти в 3 раза, а при больших углах практически не изменяется. При чистоте 99,9992 % и угле $\theta = 10^\circ$ энергия Q повышается по сравнению с предыдущим в 1,5 раза, затем снижается до того же значения, что и у особо чистого алюминия при угле 20°, а потом наблюдается несколько всплесков значений Q , не достигающих значения Q при угле 10°. В алюминии чистотой 99,98 % энергия Q практически постоянна в интервале углов $\theta = 20-45^\circ$. Для $\langle 111 \rangle$ в алюминии 99,9995 % при угле $\theta > 20^\circ$ также наблюдается колебание значений Q , но их абсолютное значение больше, чем для $\langle 100 \rangle$.

В гексагональном Zn при содержании примесей $c = 2 \cdot 10^{-5}$ зависимость $Q(\theta)$ монотонная, а при $c = 2 \cdot 10^{-6}$ наблюдаются провалы на углах θ , отвечающих специальным ориентировкам. При повышенной температуре энергия активации миграции границ наклона резко снижается до 0,004 эВ по сравнению с обычными наблюдаемыми значениями от 0,5 до > 3 эВ.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что миграция границ является термоактивированным процессом, при специальных разориентировках на зависимости $Q(\theta)$ наблюдаются провалы (подвижность усиливается) и на подвижность границ существенно влияет наличие примесей. При этом границы наклона более подвижны, чем смешанные, а чистые границы кручения мало подвижны. Когерентные участки двойников неподвижны.

Миграция границ приводит к увеличению зерен при собирательной рекристаллизации. Из топологической теории Смита [27] следует, что энергия в поликристалле будет минимальной при угле между границами зерен 120° и когда двумерное пространство заполнено правильными шестиугольниками. Отсюда приходят к выводу, что углы, отличающиеся от 120°, не стабильны. Нестабильны также четверные узлы, которые при небольшом смещении атомов легко распадаются на два тройных.

В связи с тем, что при росте зерен из случайных центров кристаллизации обязательно возникнут полигоны с числом сторон как больше, так и меньше шести, приближение к равновесию в поликристалле должно идти через ряд стадий: узлы с числом сторон более четырех будут распадаться на тройные, которые, в свою очередь, будут стремиться перестроиться в 120-градусные. Так как не все многоугольники имеют шесть сторон, при такой перестройке большинство прямых линий станут криволинейными. Эти границы будут стремиться стать прямолинейными за счет миграции к центру их кривизны. При этом одни полигоны будут увеличиваться за счет других и часть из них исчезнет из структуры.

Этот процесс осуществляется до тех пор, пока система состоит из полигонов с прямыми границами, проходящими от одного края системы до другого, если случайно не будет получена стабильная гексагональная сетка.

Стремление к установлению равновесных двугранных углов выполняется даже при больших углах разориентации зерен.

Предполагается, что при довольно высокой температуре большинство типов границ подвижно, и поэтому зерна должны увеличиваться.

Очень важно, что в трехмерном пространстве нельзя построить стабильную систему с помощью регулярного упаковывания многогранников, поскольку правильные многогранники с плоскими гранями, являющимися шестиугольниками с углом 120° и стыкующиеся вдоль общих линий, которые, в свою очередь стыкуются по четыре под углом $109^\circ 28'$, отсутствуют. Согласно Кельвину, условия локального поверхностного натяжения могут быть выполнены системой правильных тетракандекаэдров (усеченных октаэдров) с двойной кривизной в гексагональных плоскостях. Однако наличие кривизны не обеспечивает стабильности данной системы.

В реальной ситуации увеличивающиеся зерна (многогранники) стыкуются разными гранями, имеют разные размеры и габитус и поэтому их стыковка далека от равновесной, а между зернами возникают границы, структура и поведение которых описаны ранее. Для характеристики такой системы часто используют среднюю площадь границы S , среднюю длину ребра L и среднее число вершин N в единице объема. Для любой формы зерен должны соблюдаться зависимости

$$S = A/\bar{d}; \quad L = B/(\bar{d})^2 \quad \text{и} \quad N = C/(\bar{d})^3 \quad [16].$$

Определив по шлифу S , L , N , \bar{d} , можно рассчитать значения A , B и C и сравнить их со значениями 3,35; 8,5 и 11, полученными для идеализированного случая, когда все зерна представляют собой равные тетракандекаэдры. Степень отклонения от такого идеализированного случая будет характеризовать отклонение формы зерен от формы тетракандекаэдра.

Из изложенного следует, что в связи с тем, что получить стабильную систему зерен невозможно, они при соответствующей температуре будут увеличиваться. Скорость увеличения зерен U , как описано в [13], определяется только свободной энергией активации ΔG_A . Последняя обычно меньше энергии активации объемной самодиффузии и ближе к энергии активации самодиффузии по границам зерен. Однако энтропия активации ΔS_A для увеличения зерен обычно большая и предэкспоненциальный множитель A в уравнении

$$V = A e^{\frac{-Q}{kT}}$$

содержит большой энтропийный вклад.

Движущая сила собственно роста зерен ΔF по [13] может быть выражена в зависимости от поверхностного натяжения границ зерен σ , атомного объема Ω и радиуса кривизны границы r уравнением $\Delta F = \sigma\Omega/2r$. Скорость миграции границы пропорциональна

$$\frac{\Delta F}{kT} e^{\frac{-\Delta G_a}{kT}} \cdot \frac{1}{d}.$$

Решив это уравнение, получим

$$d = d_o + \sqrt{\frac{\sigma \Omega}{kT} e^{\frac{-\Delta G_a}{kT}} t^{1/2}},$$

где t – время роста. Экспериментально установлено, что показатель степени при t обычно меньше $\frac{1}{2}$ (0,1–0,5).

При первичной рекристаллизации обработки движущую силу рекристаллизации отождествляют [13] с энергией S , запасенной в единице объема материала в результате предварительной пластической деформации, и поэтому энергию активации рекристаллизации выражают суммой $\Delta G_A + \Delta G^*$, где

$$\Delta G^* = \frac{16 \rho}{3} \cdot \frac{r^3}{s^2}$$

для сферических зародышей; γ – поверхностная энергия свободных от напряжения зародышей в деформированной матрице. В сильно деформированных областях металла значение γ/S , а следовательно, и ΔG малы, поэтому скорость образования зародышей в этих областях повышается.

В [13] отмечается, что скорость увеличения зерен также существенно зависит от упругих искажений. В основном это обусловлено уменьшением ΔG_A с увеличением таких искажений, т. е. увеличение зерен зависит от энергии активации миграции границ зерен, а не от различия энергий разных зерен. Однако ΔG_A менее чувствительна к упругим искажениям, чем ΔG^* . Изменение ΔG_A объясняют тем, что наличие дефектов решетки, образующихся в процессе предварительной деформации, ускоряет миграцию атомов.

Согласно [11] собирательная рекристаллизация заключается в увеличении одних рекристаллизованных зерен за счет других путем миграции границ с большими углами. Средний размер зерна при этом увеличивается, но существенной разноразмерности не наблюдается. Движущей силой собирательной рекристаллизации является снижение свободной энергии границ зерен за счет уменьшения их протяженности в единице объема. Резкая разноразмерность металла образуется тогда, когда при нагревании движущая сила рекристаллизации оказывается достаточной для отрыва от частиц зернограницных примесей только нескольких границ, которые начинают быстро мигрировать, тогда как остальные границы еще закреплены частицами примеси.

Обобщая краткое изложение процессов, приводящих к перестройке структуры границ и увеличению зерен, приходим к выводу, что имеются большие возможности управления структурой границ в металлах, где дислокационные процессы сильно развиты. В твердых тугоплавких соединениях, особенно в WC, имеющем гексагональную плотно упакованную решетку с двумя видами атомов, дислокационные процессы при температуре, близкой к комнатной, проявляются слабо. Можно предположить, что при повышенной температуре (более 600 °C), когда дислокационные и диффузионные процессы в таких соединениях начинают проявляться более интенсивно, возможности управления состоянием границ и увеличением зерен станут более широкими. С учетом того, что энергия активации движения даже решеточных дислокаций в твердых тугоплавких соединениях высокая, то наилучшего изменения структуры межзеренных границ, вероятнее всего, можно достичь при одновременном действии внешних сил и высокой температуры. Однако сведений о таких исследованиях не обнаружено.

В работах по феноменологии процессов формирования карбидного скелета в твердых сплавах [7–9] указано, что границы между зернами WC не прочные и легко сужаются и расширяются при миграции в объеме сплава расплава эвтектического состава, большинство контактов типа WC–WC превращается в контакты WC – расплав при внешнем воздействии на окончательно спеченные безпористые образцы твердого сплава при температуре выше температуры солидус в системах WC–Co, WC–Ni расплавами эвтектического состава (WC + Co), (WC + Ni) или цинка.

В нескольких исследованиях [28; 29] приводятся данные о том, что в зернах WC твердых сплавов наблюдаются полосы скольжения при приложении одноосной нагрузки. При высоком содержании кобальта ($\geq 15\%$) в зернах WC, расположенных у вершины микротрещины, наблюдается даже несколько систем скольжения. При этом полосы скольжения передаются через границу раздела из одного зерна WC в другое. В ряде случаев также наблюдаются полосы сброса, развивающиеся от дефектов структуры и охватывающие десятки зерен

WC. Однако тонкие механизмы осуществления этих процессов и их воздействие на перестройку структуры межзеренных границ не изучались.

Исследовано влияние повторного стационарного и циклического нагревания, одноосного растяжения и сжатия при спекании на увеличение зерен WC и физико-механические свойства твердых сплавов группы BK, однако процессам состояния и трансформации структуры границ внимание не было уделено [30; 31].

Вопросу увеличения зерен WC при спекании посвящено много исследований [1–6; 32–35], однако в них приведены результаты исследования увеличения зерен WC при температуре выше температуры солидус системы WC–Co и поэтому основное внимание уделено перенесению через жидкую фазу, а не формированию границ WC – WC. Исследования Лаптева [36–38], посвящены вопросу формирования структуры твердых сплавов при твердофазном спекании. Однако большая усадка сплавов на жидкофазной стадии нивелирует результаты процессов, происходящих на твердофазной стадии, поэтому в этих исследованиях состоянию границ WC–WC после спекания не уделено должного внимания.

Также не изучались процессы, происходящие на границах WC–WC при термообработке (закалке, отпуске, отжиге) спеченных до беспористого состояния образцов. Основное внимание в исследованиях уделяется изменению формы и размеров зерен WC, но не на состояние границ WC–WC.

Некоторые исследователи [3; 4; 10] высказывали различные предположения о состоянии границ WC–WC, но экспериментальных данных в подтверждение не приводили.

Учитывая, что большинство исследований состояния границ зерен в металлах проведено в целях выявления их влияния на процессы деформирования и рекристаллизации, можно было ожидать появления указанных исследований при изучении процессов рекристаллизации тугоплавких соединений и их сплавов с металлами. Однако таких исследований очень мало [26].

Вероятно, такое состояние обусловлено тем, что тугоплавкие соединения очень хрупкие и их деформирование при комнатной температуре затруднено, а при высокой температуре, когда тугоплавкие соединения проявляют пластичность, требует специального оборудования.

Более легко изучать рекристаллизацию поверхностного слоя образцов после его поверхностного наклепа. Результаты специальной проверки на металлах показали, что при использованных режимах поверхностного наклепа [26] температура рекристаллизации в поверхностном наклепанном слое равна температуре рекристаллизации в образцах, деформированных обычным способом, на 60–70 %. Было установлено, что образцы однофазных TiC, TaC и TiB₂ даже в поверхностном слое не наклепываются. Линии на рентгенограммах этих соединений сохраняются точечными. Это обусловлено тем, что в этих соединениях сопротивление отрыву значительно ниже сопротивления пластической деформации. Только после спекания указанных соединений со связкой (Co, Fe) удалось осуществить поверхностный наклеп.

Применение такого подхода позволило установить, что рекристаллизация тугоплавких соединений, подчиняясь общим закономерностям, имеет некоторые существенные особенности [26], основными из которых являются следующие.

1. Относительная температура рекристаллизации этих соединений соответствует максимальному уровню для однофазных сплавов: $T_p/T_{nl} = 0,5–0,6$.

2. Эффективная энергия активации рекристаллизации относительно невысокая и примерно такая же, как у твердых растворов. Так, энергия активации рекристаллизации WC даже меньше, чем Al, хотя температура рекристаллизации WC в 8–10 раз выше.

3. Небольшое количество растворимых добавок влияет иначе, чем в чистых металлах. Так, введение Co в карбиды WC, (Ti, W)C и TiC при спекании приводит не к повышению, а к снижению температуры начала рекристаллизации соответственно на 40, 80 и 100 °C.

4. В твердом растворе тугоплавких соединений с увеличением в нем содержания более тугоплавкого соединения температура начала рекристаллизации t_p'' линейно повышается. Так, при растворении WC в TiC температура начала рекристаллизации снижается, а при растворении TaC в TiC повышается.

5. В двухфазной смеси (Ti,W)C и WC значение t_p^H с увеличением количества WC не изменяется.

6. При распаде пересыщенного твердого раствора с выделением дисперсных частиц другой фазы t_p^H смещается к более высокой температуре. При этом с повышением пересыщения количество дисперсной фазы увеличивается и эффект повышения t_p^H усиливается.

7. Увеличение количества металла-связки в сплаве значительно снижает t_p^H соединения. Так, увеличение содержания Co в сплаве ВК от 0,5 и 20 (об. %) снижает t_p^H соответственно на 40 и 150 °С. Этот эффект исследователи [26] объясняют изменением условий деформации WC.

8. Расширение линий на рентгенограммах WC, (Ti,W)C, (Ta, W)C, а также однофазного и пересыщенного сложного карбида (Ti, Ta, W)C после деформации подтвердило, что деформация сопровождается дроблением областей когерентного рассеяния и очень низким микронапряжением. Результаты оценки показали, что блоки мозаики измельчаются в диапазоне 150–500 Å, т. е. переходят в нанодиапазон.

9. При повышении температуры отжига линии начинают сужаться при тем более низкой температуре, чем ниже t_p^H вещества, и заканчивают уменьшаться до температуры начала рекристаллизации, т. е. в этом случае наблюдается интенсивный возвратный процесс.

10. В стареющем карбиде (Ti, Ta, W)C сужение линий с началом распада твердого раствора замедляется и линии остаются более широкими, чем до наклепа.

Полученные результаты исследователи [26] связывают с укрупнением областей когерентного рассеяния. Интенсивное увеличение блоков начинается при температуре 900 °С для WC и выше 1100 °С для TiC, TaC, (Ti, Ta, W)C. Отдых и рекристаллизация в тугоплавких соединениях происходят путем собирательной рекристаллизации блоков. Роль объемной упругой деформации становится несущественной и тем более, чем хрупче материал.

На t_p^H влияет как энергия межатомных связей, так и характер структуры в деформированном состоянии.

Вследствие малой плотности дислокаций в деформированных тугоплавких соединениях становится несущественной стадия формирования зародышей и связанное с ней перераспределение дислокаций, а потому и роль примесных атомов, упруго взаимодействующих с дислокациями, становится несущественной. Влияние малых добавок на рекристаллизацию тугоплавких хрупких соединений [26], должно сказываться только через изменение прочности межатомных связей. Так, наличие в сплаве Co снижает энергию связи и температуру рекристаллизации тем больше, чем большее его количество растворяется в соединении.

На основе полученных данных предлагаются два способа повышения температуры рекристаллизации хрупких материалов [26]: за счет введения в твердый раствор элементов и соединений, повышающих прочность межатомных связей, и за счет приготовления пересыщенного твердого раствора, при распаде которого создается гетерогенность с устойчивой против коагуляции равномерно распределенной по объему частиц тугоплавкой составляющей дисперсной фазы.

Для изучения состояния границ в металлах применяют световые, электронные и автоионные микроскопы, работающие в режимах отражения и на просвет, рентгеновские методы с записью на пленку и дифрактограмму, измерение микротвердости в исходном состоянии, после деформации и последующих отжигов, а также прочностные и пластические характеристики.

Следует подчеркнуть, что все эти методы дают хорошие результаты на относительно крупнозернистых (≥ 10 мкм) объектах. Из твердых сплавов наиболее широко используют среднезернистые (размером около 2 мкм) и мелкозернистые (1 мкм) сплавы. Вероятно, этим и обусловлен тот факт, что границам WC–WC в твердых сплавах в исследованиях не уделялось достаточного внимания, хотя эти границы в сплавах занимают большие площади, и

микроструктура твердых сплавов при изучении различных технологических приемов основательно исследована. При этом основное внимание уделялось размерам зерен WC, толщине прослоек кобальтовой фазы, межфазным границам WC-Co, характеристикам распространения трещин. В фрактографических исследованиях изломов твердых сплавов основное внимание уделялось виду разрушения (транскристаллитное или межкристаллитное, вязкое или хрупкое), наличию на поверхностях разрушения других фаз (графита, η_1 -фазы), а собственно границам WC-WC также не уделялось внимания.

Усложненный состав и структура WC (два вида атомов и характер их взаимного расположения на разных кристаллографических плоскостях и в объеме ячейки), вероятно, также затрудняли построение моделей границ WC-WC.

Высокие модуль упругости и хрупкость WC, мелкозернистость твердых сплавов и отсутствие техники высокого разрешения на многие годы затормозили исследование состояния границ WC-WC, хотя они, вероятнее всего, являются первичными источниками трещинообразования.

В настоящее время появились новые методы изучения микроструктуры на электронных микроскопах высокого разрешения, развивается атомно-силовая микроскопия, совершенствуются методы инициирования микротрещин в твердых сплавах. Широко применяется техника неравномерного всестороннего сжатия при сверхвысоком давлении и температуре, позволяющая осуществлять объемное пластическое деформирование даже наиболее хрупкого и высокомодульного вещества – алмаза. Ускоренно развиваются компьютерная техника, метод наноиндентирования, оже-спектрометрия. Все это открывает широкие возможности для изучения межзеренных и межфазных границ, тем более, что в технологии твердых сплавов появляются новые методы воздействия на структуру и соответственно на состояние границ (спекание при одноосевом, плоском и всестороннем нагружении, упрочнение твердых сплавов методами термического и силового воздействия, легирование связки, нанесение покрытий на частицы WC перед приготовлением или во время приготовления смесей WC - связки и др.). Объединение указанных возможностей и современных методов компьютерного моделирования, в свою очередь, создает широкие возможности для изучения межзеренных границ не только в твердых сплавах, но и в других композитах, в составе которых используются твердые тугоплавкие соединения и сверхтвердые материалы.

Получение новых экспериментальных и теоретических данных о составе, строении, трансформациях межзеренных и межфазных границ позволит развить основы управления этими наноразмерными составляющими структуры современных инструментальных материалов и обеспечить более высокий уровень их физико-механических и эксплуатационных свойств.

Литература

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
2. Креймер Г. С. Прочность твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1971. – 248 с.
3. Ивенсен В. А. Феноменология спекания. – М.: Металлургия, 1985. – 246 с.
4. Лисовский А. Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами. – К.: Наук. думка, 2008. – 198 с.
5. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: Изд-во МИСИС, 2004. – 464 с.
6. 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.– Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля.– К.: НАН Украины, 2008.– С. 38–83.
7. Начала 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.// Сб. науч. Тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий

- инструмент – техника и технология его изготовления и применения».–2009.– Вып.11. – К. – ИСМ.– С. 375–381.
8. Начала 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.// Сб. науч. Тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения».–2009.– Вып.11. – К. – ИСМ.– С. 381–384.
 9. Начала феноменологии процесса формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC–Co. Сообщение 3./ В. П. Бондаренко, М. О. Юрчук, Н. М. Прокопив и др.// Сб. науч. Тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения».–2009.– Вып.11. – К. – ИСМ.– С. 384–389.
 10. Энциклопедический словарь «Физика твердого тела» под ред. В. Г. Барьяхтара, Т. 1. – К.: Наук. Думка, 1996. – 652 с.
 11. Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В. Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 156 с.
 12. Покропивный В. В., Роговой Ю. И., Огородников В. В., Лисенко А. А. Атомистическое моделирование материалов. – К.: ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины, 2008. – 464 с.
 13. Ван Бюрен Дефекты в кристаллах. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 584 с.
 14. Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. – М.: Металлургия, 1957.
 15. Мак-Лин Д. Границы зерен в металлах.– М.: Металлургиздат, 1960. – 322 с.
 16. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах, ч.1, Термодинамика и общая кинетическая теория. – М.: Мир, 1978. – 808 с.
 17. Bollmann W. Crystal defects and Crystalline Interfaces. – Berlin, 1970. – 368 p.
 18. G. Herrmann, H. Gleiter and G. Baro. Investigation of Low Energy Grain Boundaries in Metals by a Sintering Technique. Acta Metallurgica.– 1976.– Vol. 24, – P. 353–359.
 19. P. Chaudhari and J. V. Matthews Coincidence Twist Boundaries between Crystalline Smoke Particles. Journal of Applied Physics.– 1971.– 42, № 8.– P. 3063–3071.
 20. В. В. Рыбин, В. Н. Перевезенцев. Общая теория зернограничных сдвигов // Физика твердого тела. –1975. – т. 17, № 11. – С. 3188–3193.
 21. В. Н. Перевезенцев, А. С. Рубцов, В. В. Рыбин. Деформационное фасетирование большеугловых границ зерен // Физика твердого тела.– 1976. – т. 18, №11.– С. 3247–3258.
 22. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен.– М.: Мир, 1972. – 375 с.
 23. Розенберг В. М. Ползучесть металлов. – М.: Металлургия, 1967. – 266 с.
 24. Розенберг В. М. Основы жаропрочности металлических материалов. – М.: Металлургия, 1973. – 325 с.
 25. Лифшиц И. М. К теории диффузионно-вязкого течения поликристаллических тел.// Журнал экспериментальной и теоретической физики.– 1963.– т. 44, Вып. 4. – С. 1349–1367.
 26. Горелик Ф. С. Рекристаллизация металлов и сплавов, 2-е изд.– М.: Металлургия, 1978. – 568 с.
 27. Smith C.S. Metal Interfaces.– American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1952.– 65 p.
 28. Ивенсен В. А., Эйдук О. Н., Артемьева С. И. Зависимость показателей пластичности от способа получения вольфрам-кобальтового твердого сплава/ Твердые сплавы.– М.: Металлургия, 1969. – С. 171–176.
 29. Металлографические аспекты деформирования и разрушения твердых сплавов при сжатии / Л. И. Александрова, В. П. Бондаренко, М. Г. Лошак// Порошковая металлургия.– 2005.– № 9/10. – С. 81–86.
 30. Повышение пластичностиокончательно спеченных высококобальтовых твердых сплавов ВК15 и ВК20 методом термоциклического допекания/ Л. И. Александрова, В. П. Бондаренко, Н. А. Юрчук// Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов:

- Сб. науч. трудов/ Отв. Ред. Н. В. Новиков, НАН Украины, Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – Киев, 2005. – С. 209–220.
31. Спекание твердого сплава ВК15 под действием сжимающего напряжения/ В. П. Бондаренко, Н. А. Юрчук // Сб. науч. тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». – 2005. – Вып. 8 – К. – ИСМ. – С. 81–86.
32. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 204 с.
33. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с.
34. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 664 с.
35. Exner H. E. Physical and chemical nature of cemented carbides // International Metals Reviews. – 1979. – N 4. – P. 139–173.
36. Лаптев А. В. Уплотнение сплавов WC-Co при твердофазном спекании (обзор)/ Порошковая металлургия. – 2007. – № 7/8. – С. 8–18.
37. Лаптев А. В. Особенности формирования структуры и свойств сплавов WC-Co при твердофазном спекании. 1. Эволюция геометрической структуры // Порошковая металлургия. – 2007. – № 9/10. – С. 3–13.
38. Лаптев А. В. Особенности формирования структуры и свойств сплавов WC-Co при твердофазном спекании. 2. Механические свойства образцов // Порошковая металлургия. – 2007. – № 11/11. – С. 3–11.

Поступила 06.07. 2010

УДК 621.891:620.22

Г. П. Богатырева¹, д-р техн. наук; Г. Д. Ильницкая¹, Г. А. Петасюк¹,
Ю. В. Сирота¹, В. С. Лысаковский¹; Е. А. Загора¹,
Г. С. Грищенко¹, А. П. Жудра², А. И. Белый² кандидаты технических наук;
В. И. Дзыкович²

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

The results division powders of carbide tungsten under the form of particles and allocation from a total mass of particles carbide tungsten of not spherical and extended form are presented in this report. After division of powders carbide tungsten of various grain sizes 630/800, 450/630, 250/450, –250 microns and –180 microns on vibrating installation under the form of particles are received the powders differing among themselves under morphological characteristics.

Введение

В настоящее время при наплавке композиционных сплавов широко применяют порошки тугоплавких соединений. В процессе наплавки эти порошки обычно нагреваются до высокой температуры, что приводит к окислению, изменению состава и разрушению частиц. Армирующие зерна могут частично растворяться в сплаве-связке, ухудшая свойства композиции.

Проблемы наплавки композиционных сплавов успешно решены в Институте электросварки им. Е. О. Патона (ИЭС). В частности, ИЭС НАН Украины. Разработаны, в частности, наплавочные порошки в виде литых сплавов карбидов вольфрама [1], методом термоцентробежного распыления получили зернистый карбид вольфрама в виде сферических частиц