

А. Ф. Лисовский (г. Киев)

Формирование градиентной структуры в спеченных твердых сплавах (Обзор)

Представлен обзор опубликованных работ по формированию градиентных структур в спеченных твердых сплавах. Показано, что развивается три направления по созданию градиентных структур. Первое из них состоит в нанесении поверхностных слоев на твердосплавное изделие осаждением в различных комбинациях карбидов, нитридов, оксидов различных химических элементов. Второе направление предусматривает формирование структуры слоя в изделии при его механической обработке или в результате воздействия высокоэнергетическими пучками электронов, ионов, а также лазерной обработкой. Третье направление развивает технологии создания градиентных структур в объеме спеченных твердосплавных изделий. Все три направления преследуют цель адаптировать твердосплавное изделие к условиям его работы и таким путем увеличить его работоспособность.

Ключевые слова: спеченные твердые сплавы, градиентная структура.

Одной из особенностей градиентных материалов является анизотропия их свойств в заданном направлении, что достигается формированием соответствующих структур. Формирование градиентных структур выделили в отдельное направление в материаловедении, основной задачей которого является создание изделий с заданными функциональными характеристиками — коррозионной стойкостью, жаропрочностью, теплопроводностью, износостойкостью и т. п. Материалы с такими свойствами получили название функциональных градиентных материалов. В настоящее время разработаны научные основы их получения, методы соединения различных материалов, их дизайн применительно к конкретным условиям работы, формирование анизотропных структур на нано-, микро-, мезо- и макроуровне. Эти вопросы детально рассмотрены в монографиях [1, 2].

В твердосплавных изделиях создание градиентных структур развивается в направлении формирования поверхностных слоев с заданными функциональными характеристиками и создания градиентной структуры в объеме твердосплавного изделия. При реализации первого направления целью является получение новых свойств поверхностного слоя твердосплавного изделия — увеличение его твердости, прочности, износостойкости, коррозионной стойкости, уменьшение коэффициента трения, адгезионного взаимодействия. Для достижения этой цели на поверхность твердосплавного изделия наносят слои из карбидов, нитридов, оксидов переходных металлов IV, V, VI и VII групп Периодической системы элементов в различных комбинациях, а также из оксида алюминия, нитрида кремния [3].

Для формирования особой структуры поверхностного слоя непосредственно в твердосплавном изделии применяют методы механической обработки поверхности изделия — алмазное шлифование [4, 5], вибрационную и

дробеструйную обработку [6], воздействие высокоэнергетическими пучками электронов и ионов [7, 8], лазерную обработку [9]. Методы механической обработки позволяют создать в поверхностном слое напряжения сжатия и таким образом повысить работоспособность изделий. При воздействии высокоэнергетическими пучками электронов и ионов и лазерной обработке в изделии формируют новую структуру поверхностного слоя твердого сплава. В настоящее время по этим направлениям автор не обнаружил публикаций. Очевидно, оно исчерпало ресурс своего развития. В то же время создание различных слоев из карбидов, нитридов, оксидов переходных металлов активно развивается. Значительное внимание уделяется формированию наноструктурных слоев, где достигнуты заметные успехи в увеличении стойкости режущего инструмента при обработке сплавов специального назначения [10, 11].

Основной областью применения твердосплавных изделий с функциональной градиентной структурой является металлообрабатывающий инструмент. Технологические особенности создания функциональных градиентных структур в твердосплавных изделиях и особенности их практического применения изложены в монографиях и обзорах [10—14], поэтому в настоящей статье эти материалы не будут рассмотрены.

Практически для всех твердосплавных изделий является актуальным создание градиентных структур в их объеме. Это связано с тем, что в процессе эксплуатации твердосплавные изделия испытывают различные механические и тепловые нагрузки, при этом в их объеме возникают неоднородные поля напряжений. Высокая работоспособность таких изделий может быть достигнута созданием дифференцированных по их объему свойств. Этого достигают формированием в изделии градиентной структуры. Спеченные твердосплавные изделия с градиентной структурой наилучшим образом адаптированы к тяжелым условиям работы. В материаловедении формирования градиентных структур в объеме изделия существуют различные подходы для решения существующих проблем и различные точки зрения на процессы, протекающие при создании таких структур. В связи с этим в настоящем обзоре основное внимание уделено особенностям формирования градиентных структур в объеме твердосплавных изделий. Подавляющее количество исследований по формированию градиентных структур выполнено на спеченных твердых сплавах WC—Co, поэтому для более глубокого анализа опубликованных работ представляется целесообразным привести составы и некоторые физико-механические свойства изученных твердых сплавов WC—Co (табл. 1).

Первые попытки получения градиентных структур в спеченных твердых сплавах предприняты в 50-е годы прошлого столетия [17, 18]. В горнодобывающей промышленности предложено использовать буровой инструмент, оснащенный твердосплавными элементами, состоящими из износостойкой зоны, контактирующей с горной породой, и прочного основания. Требуемые свойства зон создаются применением спеченных твердых сплавов WC—Co с различным размером частиц карбида вольфрама. В износостойкой зоне используют частицы карбида вольфрама размером 1—2 мкм, в основании — около 5 мкм [17]. Эта идея получила дальнейшее развитие в [18], где предложено несколько вариантов расположения зон с различными физико-механическими свойствами. Изменение свойств зон достигается не только за счет зернистости карбидной фазы, но и варьированием содержания связующего металла.

В [19] сообщается, что увеличение в 1,5—2,0 раза износостойкости шарошечных долот было достигнуто в результате применения твердосплавных

штырей, основание которых изготовили из твердого сплава ВК11В (11 % Со, 89 % WC (по массе)), а рабочую часть, контактирующую с горной породой, — из твердого сплава ВК2 (2 % Со, 98 % WC (по массе)). При создании твердосплавных штырей с переменным содержанием кобальта выбор состава твердого сплава был осуществлен на основании анализа работы штырей в горном инструменте, учета распределения силовых нагрузок и абразивного воздействия породы. Применяя такой же подход к проблеме повышения стойкости горнорезущего инструмента, авторы [20, 21] обосновали целесообразность изготовления твердосплавных резцов горного инструмента из чередующихся слоев сплавов ВК4—ВК15, ВК10—ВК4—ВК10 и ВК8—ВК4—ВК8. Производственные испытания этих резцов на камнефрезерном станке при обработке базальта показали, что их износ в 1,5—2,0 раза меньше по сравнению с износом серийных резцов, изготовленных из спеченного сплава ВК8 [21].

Таблица 1. Состав и физико-механические свойства твердых сплавов WC—Со [15, 16]

Марка сплава	Состав, % (по массе)		Средний размер зерен WC \bar{d}_{wc} , мкм	Твердость, HRA	Предел прочности, МПа		Модуль упругости, ГПа
	WC	Со			при изгибе	при сжатии	
ВК3М	97	3	1	91,0	1100	5730	647
ВК3	97	3	1—2	89,0	1200	5270	642
ВК4	96	4	2—3	89,5	1350	5360	637
ВК4В	96	4	2—5	88,0	1400	5110	637
ВК6М	94	6	1	90,0	1450	5910	632
ВК6	94	6	1—2	88,5	1650	5390	628
ВК6В	94	6	2—5	87,5	1800	4980	623
ВК8	92	8	1—2	87,5	1900	4910	598
ВК8В	92	8	2—5	86,5	2000	4470	588
ВК10	90	10	1—2	87,0	2100	4720	575
ВК15	85	15	1—2	86,0	2200	3650	560
ВК20	80	20	1—2	84,5	2300	3400	480
ВК25	75	25	1—2	83,0	2100	3030	470

Положительные результаты были получены по увеличению прочности спеченных твердосплавных сверл, центральная часть которых изготовлена из богатого кобальтом сплава, а перья сверла — из малокобальтового ВК6 [22, 23]. Такое же техническое решение было предложено Верлем [24] для повышения работоспособности твердосплавных сверл. Стойкость к износу коаксиально расположенных слоев в сверле возрастала от центра к периферии.

При резании стали лезвийным инструментом на передней грани резца образуется лунка. Чтобы повысить работоспособность инструмента, было предложено изготавливать режущую кромку двухслойной, состоящей из спеченного сплава WC—Со (10 % Со, 90 % WC (по массе)) и слоя, содержащего карбиды WC, TiC, TaC [25]. Спеченный твердосплавный инструмент с дифференцированными по объему физико-механическими свойствами был испытан при обработке металлов деформированием, в частности при волочении [26] и прокатке [27]. Анализ опубликованных работ по применению спеченных

твердосплавных изделий с неоднородным содержанием фаз в различных областях техники убеждает в высокой эффективности этого направления.

Чтобы успешно развивать описанное выше направление, необходимо решить ряд задач, связанных с технологией получения таких твердосплавных материалов. Существующая технология изготовления изделий с переменным содержанием связующего металла по объему предусматривает послойное прессование смесей различного состава с последующим спеканием [19, 21, 25, 26, 27, 28, 29]. Для изготовления стержней, сверл, зенкеров был применен метод мундштучного прессования, который позволил получить коаксиальные слои с переменным содержанием связующего металла [30].

При реализации описанной выше технологии необходимо предвидеть поведение расплава металла в период жидкофазного спекания. В [19] изучали перераспределение расплава кобальта между слоями из спеченного сплава WC—11Co/WC—2Co (BK11B—BK2). В период спекания жидкая фаза мигрировала в слой из сплава BK2, что вызвало увеличение его объема. Перераспределение расплава кобальта в объеме спекаемого изделия было установлено в [29, 30]. Исходя из представлений о равновесии жидкой фазы в спеченных твердых сплавах [31], следует признать, что в многослойных резцах из сплавов BK10—BK4—BK10 и BK8—BK4—BK8 произошло выравнивание содержания связующего металла по объему изделия, при этом среднее массовое содержание кобальта, по-видимому, было ниже 8 % (по массе), что и обеспечило снижение интенсивности износа этих резцов [21]. Некоторые исследователи [23, 26] принимали, что различное содержание связующего металла, заложенное в процессе прессования слоев, сохраняется после жидкофазного спекания. Эта точка зрения была поддержана в [28] на основании металлографических исследований и замеров твердости образцов из сочетаний слоев BK20—BK6—BK20, BK6—BK20—BK6, BK20—T15K6—BK20, T15K6—BK20—T15K6. Полученные в [28] результаты замеров твердости не могут быть достаточными для утверждения об отсутствии процесса миграции жидкой фазы между слоями. На значение твердости в слоях мог оказать заметное влияние размер частиц карбида вольфрама. Сделанные авторами [28] выводы не были подтверждены последующими исследованиями [30, 32], в которых рентгеноспектральным анализом определяли содержание связующего металла в слоях.

Влияние зернистости и содержания связующего металла на процесс перераспределения жидкой фазы в объеме изделий наиболее полно было исследовано в [32]. В отличие от [22, 28] авторы [32] методом локального рентгеноспектрального анализа непосредственно определяли содержание связующего металла в многослойных образцах. Основу изучаемых образцов составили сплавы BK8 и BK10, у которых размер частиц карбида вольфрама изменяли от 1,4 до 2,6 мкм, а поверхностные слои изготавливали из твердых сплавов WC—2CoB (BK2B), WC—2Co (BK2), WC—2CoM (BK2M). Средний размер частиц тугоплавкой фазы этих сплавов соответственно был равен 2,8, 2,0, 1,6 мкм. Исследованиями установлено, что в слоях образца BK2M—BK8—BK2M в период жидкофазного спекания происходила миграция расплава кобальта из слоя BK8 в слой BK2M, в результате чего массовое содержание связующего металла в слое BK8 снизилось от 7,98 до 3,0 %, а в слоях BK2M увеличилось от 2,48 до 4,30 %. Таким образом, после спекания содержание связующего металла в слоях BK2M превысило его содержание в слое BK8. По мере увеличения размера частиц карбида вольфрама количество расплава кобальта, мигрировавшего из слоя BK8, уменьшалось. В образцах BK2B—

ВК8— ВК2В среднее содержание кобальта в слое ВК2В составило около 3 % (по массе).

Основываясь на полученных результатах исследований, авторы [32] сформулировали правило подбора твердосплавных смесей при послойном изготовлении из них изделий: чтобы получить износостойкий поверхностный слой с минимальным содержанием связующего металла, необходимо изготавливать его из крупнозернистых смесей, а основу изделия — из мелкозернистых. Если возникает необходимость добиться высокого содержания связующего металла в поверхностном слое, необходимо формовать его из мелкозернистых смесей, а основу — из крупнозернистых. Исследования [32] впервые экспериментально подтвердили предложенный в [33] критерий для определения направления миграции жидкой фазы в контактирующих композиционных телах.

В результате термодинамических исследований установлено условие равновесия жидкой фазы в композиционных телах, которое применительно к твердым сплавам WC—Co имеет следующий вид [33]:

$$S_v^I \left(\frac{1-u_I}{u_I} \right)^{1/3} = S_v^{II} \left(\frac{1-u_{II}}{u_{II}} \right)^{1/3},$$

где S_v^I и S_v^{II} — удельная поверхность частиц WC соответственно в области I и II ; u — объемное содержание жидкости, выраженное в долях.

Из этого выражения следует, что, если $S_v^I = S_v^{II}$, то в объеме твердосплавного тела происходит выравнивание содержания жидкой фазы, при $S_v^I > S_v^{II}$ жидкость мигрирует в область I , в результате чего возникает градиент содержания связующего металла в твердом сплаве.

Процесс миграции жидкой фазы в слоях различного состава удачно использовал Трент [34] для создания износостойкой оболочки на изделии. Основание изделия прессовали из смеси, содержащей не менее 80 % (по массе) WC, а оболочку — из смеси порошков TiC, TaC, VC с примерно таким же или более высоким содержанием карбидной фазы. В период спекания жидкая фаза мигрировала из оболочки в основание, в результате чего на поверхности изделия образовывался износостойкий слой. Переход жидкой фазы из оболочки образцов в основание был вызван более высоким давлением миграции композиции WC—Co по сравнению с композицией на основе карбидов TiC, TaC, VC.

Некоторое неравномерное распределение фаз в изделии достигали специальными технологическими приемами. Для повышения прочности цилиндрических изделий на окончательно спеченный стержень из сплава ВК6 напрессовывали оболочку из смеси ВК20 и изделие спекали [35]. В период жидкофазного спекания в наружном слое определенное время действуют капиллярные силы, которые противодействуют давлению миграции сплава ВК6. Это позволяет при коротком времени спекания получить пластичную богатую кобальтом оболочку.

Несмотря на положительные результаты лабораторных и производственных испытаний, спеченные изделия с переменным содержанием связующего металла не нашли применения в промышленности. Одной из причин, сдерживающих внедрение таких изделий, является несовершенство технологии их изготовления.

В результате перераспределения расплава металла между слоями изменяется первоначально заданный их состав, во многих случаях этот процесс неуправляем. Миграция жидкости вызывает изменение геометрической формы изделий. Технология, предусматривающая исправление этого недостатка путем введения двухстадийного спекания и предварительной обработки изделий перед окончательным спеканием [30], малоэффективна и трудоемка. Слои с различным размером частиц тугоплавкой фазы имеют неодинаковую зависимость усадки от температуры [36]. Это вызывает коробление изделий, иногда возникают трещины. Чтобы устранить искажение геометрической формы, авторы [37] предлагают прессовать каждый слой отдельно, а затем между ними размещать металлическую прослойку, которая в период спекания должна компенсировать различие в коэффициентах усадки слоев. Предложенное техническое решение малоэффективно, так как в период жидкофазного спекания металлическая прослойка расплавляется и мигрирует в один из слоев, вызвав соответствующее изменение его формы. Необходимо также отметить, что при спекании изделий, сформированных из слоев, отличающихся составом и структурой, возникают трудности в выборе температурного режима спекания, потому что каждый состав имеет индивидуальный оптимальный режим, обеспечивающий высокое качество спеченного материала. Во многих случаях, например, при спекании изделия, состоящего из спеченных сплавов ВК6В—ВК20, ВК6М—ВК6В, ВК2—ВК15, оптимальные температуры спекания слоев различаются более чем на 100 К, поэтому высокое качество таких изделий не может быть получено.

Оригинальная технология получения градиентной структуры в спеченных твердых сплавах разработана исследователями [38]. Технология предусматривает формование изделия из твердосплавной смеси WC—Co с пониженным содержанием углерода. В период жидкофазного спекания формируется структура, содержащая фазы WC, Co и η_1 -фазу. Затем в метано-водородной среде проводят науглероживание изделия до исчезновения в структуре η_1 -фазы. Во время этого процесса происходит перераспределение жидкой фазы по объему изделия, в результате чего получают твердосплавное изделие, в котором сердцевина имеет более высокое содержание связки по сравнению с периферией.

Анализ изложенных выше исследований показывает, что для получения заданного распределения связки в твердосплавном изделии необходимо найти методы управления процессом миграции жидкой фазы в период его спекания. Для достижения этой цели в [39—41] разработали математическую модель, которая описывает массоперенос расплава металла в объеме спекаемого изделия, при этом учитывается влияние содержания жидкой фазы, размера карбидных частиц и содержания углерода.

По мнению автора, чтобы осуществить серийное производство спеченных изделий с переменным содержанием связующего металла, необходима принципиально новая технология, которая позволила бы получить требуемый градиент содержания связующего металла в изделии, гарантировала высокое качество изделий, их работоспособность, позволяла создавать переменное содержание связки в спеченных изделиях сложной геометрической формы и была высокопроизводительной. Этим требованиям удовлетворяет технология, основанная на явлении поглощения металлических расплавов (ПМР) — свойстве спеченных композиционных материалов поглощать жидкие металлы [42].

Экспериментальные исследования показали, что беспористые спеченные твердые сплавы, нагретые выше температуры плавления связки, поглощают металлические расплавы. Из спеченного твердого сплава WC—6Co изготовили цилиндрические образцы диаметром 35 мм и высотой 20 мм. В торце образца была выполнена усеченная сферическая полость объемом 4 см³. В вакуумной печи при 1640 К в эту полость вводили последовательно по 3,5 см³ расплава кобальта, насыщенного вольфрамом и углеродом (64,0 % (по массе) Co, 33,8 % (по массе) W, 2,2 % (по массе) C). После выдержки 3—5 мин введенная порция расплава полностью поглощалась образцами, затем вводили новую порцию расплава и т. д. Образец объемом 15,63 см³ поглотил 14,0 см³ жидкого расплава кобальта. После поглощения каждой порции расплава наблюдали соответствующее увеличение объема образца. Эти опыты показали, что происходит не избирательный массоперенос компонентов (Co, W, C) из расплава в образцы, а поглощение всего расплава кобальта. В результате поглощения расплава кобальта объем образцов увеличился в 1,8 раз. При температуре 1640 К в исходном образце было 13,8 % (по объему) жидкой фазы. После поглощения расплава кобальта содержание жидкой фазы достигло 60 % (по объему), т. е. увеличилось более чем в 4 раза. После достижения в образце содержания жидкой фазы 60 % (по объему) процесс поглощения прекратился (рис. 1), удельная поверхность частиц карбида вольфрама практически не изменилась, а площадь контактной поверхности карбидных частиц уменьшилась в четыре раза.

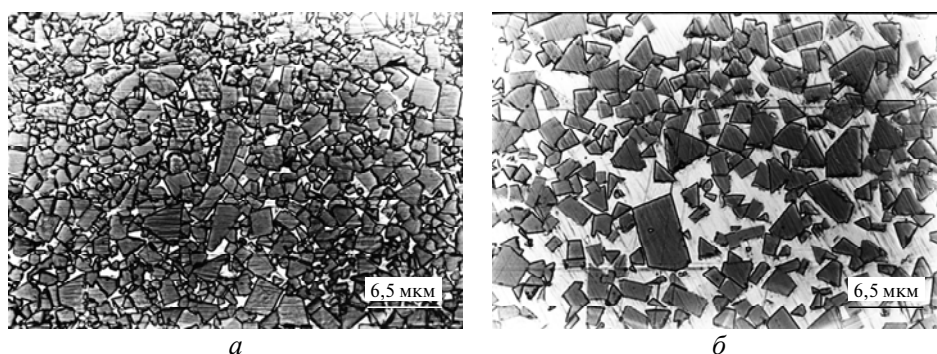


Рис. 1. Микроструктура композиции WC—6Co в начальном состоянии (а) и после взаимодействия с расплавом кобальта (б).

Поглощение химически равновесной жидкости композиционными материалами представляет новый вид массопереноса, который назвали миграцией жидкой фазы.

Для понимания явления ПМР необходимо учесть все структурные изменения композиции и в первую очередь перестройку тугоплавкого скелета. В зависимости от характера перестройки тугоплавкого скелета может возникать или поглощение расплавов металлов из окружающей среды, или обратный процесс — выпотевание жидкости из образца. Из проведенных выше рассуждений следует, что явление ПМР следует рассматривать в двух масштабах: с позиции макрокинетики, т. е. непосредственного течения жидкости в объеме образцов, и микрокинетики — перекристаллизации тугоплавких частиц, которая осуществляется на молекулярном уровне в микрообъемах спеченного образца.

Кинетические закономерности процесса миграции расплавов кобальта в композиции WC—Co были исследованы по методике массопереноса жидкости в полуограниченном стержне [33]. Спеченные образцы с различным начальным содержанием связующего металла и удельной поверхностью частиц карбида вольфрама приводили в контакт с расплавом кобальта, насыщенным вольфрамом и углеродом. В результате поглощения расплава кобальта в образцах увеличивалось содержание связующего металла. Максимальное содержание кобальта установлено в слоях образца, прилегающих к поверхности контакта с расплавом. По мере удаления от этой поверхности содержание кобальта уменьшалось до начальных его значений в образце (рис. 2). Глубина проникновения расплава кобальта в образцы и время миграции хорошо описываются параболической зависимостью (рис. 3).

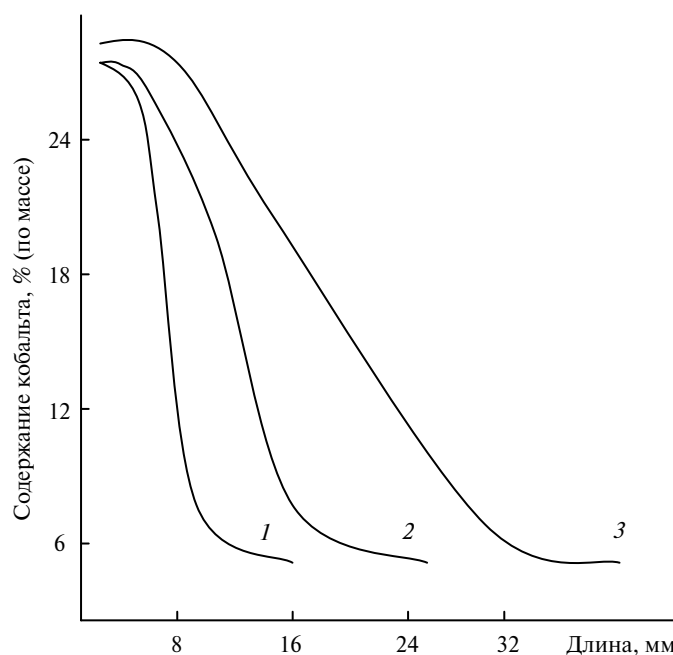


Рис. 2. Распределение кобальта по длине образцов WC—6Co при времени контакта с расплавом кобальта: 180 (1), 480 (2), 1500 (3) с.

Важной кинетической характеристикой исследуемого процесса является скорость движения жидкой фазы в спеченном теле. Скорость движения расплава кобальта в образцах зависит от времени контакта и начального содержания связующего металла (табл. 2). В начальный момент взаимодействия образца с расплавом скорость движения жидкой фазы композиции составляла 90—70 мкм/с и затем по мере увеличения времени контакта до 1080 с скорость движения жидкости снижалась и составляла 30—20 мкм/с.

Композиционные тела могут поглощать любые расплавы и жидкие металлы, которые смачивают поверхность карбидных частиц и снижают капиллярное давление на поверхности тела. Чтобы запустить механизм миграции, необходимо нарушить равновесие сил, действующих на жидкую фазу в объеме тела и обеспечить проникновение расплава в каналы, образованные тугоплавкими частицами. Эти условия выполнялись в композициях WC—Co, WC—Ni, TiC—Co, Cr₃C₂—Ni, TiC—Ni при погружении образцов в расплавы на основе Co или Ni [33].

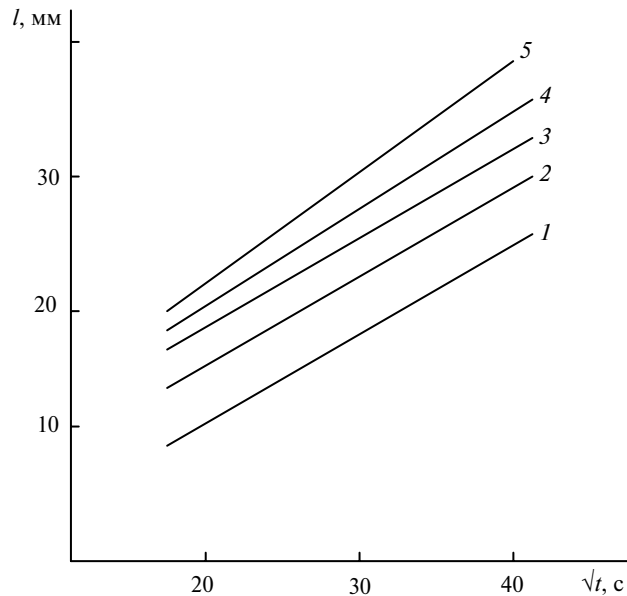


Рис. 3. Зависимость глубины проникновения расплава кобальта в образцы из композиции WC—Co от времени миграции: WC—4Co (1), WC—6Co (2), WC—8Co (3), WC—10Co (4), WC—15Co (5).

Таблица 2. Скорость движения расплава кобальта в композиции WC—Co

Композиция	Скорость, мкм/с, за время t , с					
	90	180	300	480	780	1080
WC—6Co	68	62	47	36	30	25
WC—8Co	79	66	50	38	32	26
WC—10Co	89	67	53	42	34	28
WC—15Co	90	69	57	46	36	30
WC—20Co	77	58	40	34	26	24

Выше автором рассмотрено формирование структуры композиции WC—Co при ее обработке расплавом кобальта, который был с ней в равновесии. При поглощении химически равновесных металлических расплавов каких-либо изменений в составе фаз не происходит, изменяется только их содержание, а также площади контактных и межфазных поверхностей. В результате такого взаимодействия в объеме изделия образуется структура с переменным содержанием связующего металла. Расплав кобальта, поглощаемый спеченным телом, может служить средством для переноса различных элементов в объем композиционного тела и таким образом осуществлять легирование материала. Такой расплав является химически неравновесным по отношению к композиции WC—Co, поэтому массоперенос жидкой фазы осуществляется как по механизму миграции, так и диффузией. Используя явление ПМР, можно легировать композиционные материалы элементами, которые растворяются в расплаве кобальта. Взяв за критерий сродство элемента к углероду, их разделили на две группы. К первой группе отнесли элементы, сродство которых к углероду больше, чем у вольфрама, а ко второй — элементы, срод-

ство которых к углероду меньше. Условно эти элементы можно расположить в следующий ряд: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo > W > Ni, Co, Re, Ru, Cu. Одной из особенностей композиции WC—Co является то, что эти элементы не растворяются в карбиде вольфрама. Имеются только данные о растворении в WC молибдена и хрома. Это значит, что все легирующие элементы оказывают основное влияние на состав и состояние связки и межфазных границ. Элементы первой группы могут отбирать углерод у карбида вольфрама. В этом случае в композиции WC—Co возможно образование η_1 -фазы. Чтобы не допустить ее образования, в расплаве кобальта необходимо увеличить углеродный потенциал таким образом, чтобы в композиции WC—Co эти элементы смогли образовать соответствующие карбиды (Mo_2C , Cr_3C_2 , TaC и т. п.) или твердые растворы карбидов, не отбирая углерод у карбида вольфрама. Количество вводимого легирующего элемента лимитируется его растворимостью в расплаве кобальта и количеством поглощенного расплава. Явление ПМР дает наилучший эффект, если его используют для локального легирования изделий. В качестве транспортного агента легирующих элементов может быть использован любой расплав, который смачивает композицию.

В отличие от элементов первой группы, элементы второй группы не образуют карбидных фаз. Некоторые из них, например Cu, Ni, имеют неограниченную растворимость в расплаве кобальта. Эти элементы в основном влияют на состав связующей фазы, образуя твердые растворы. При обработке спеченных изделий расплавами на основе меди, никеля или другими расплавами образуются комбинированные металлы, состоящие из нескольких зон, например WC—Cu/WC—Cu,Co/WC—Co; WC—Ni/WC—Ni,Co/WC—Co и т. п.

На примере взаимодействия расплава никеля с композицией WC—6Co рассмотрим механизм образования комбинированных композиционных материалов. В слоях образца, прилегающих к поверхности контакта, расплав никеля полностью вытеснил кобальт в более глубокие слои, в результате чего образовалась зона I, состоящая только из карбида вольфрама и никелевой связки (рис. 4). Следующая зона II представляет карбидный скелет, пронизанный связующими металлами никелем и кобальтом. Содержание никеля по толщине зоны II уменьшается, а кобальта увеличивается. Зона II формировалась в результате совместного действия миграции жидкой фазы в образце и взаимной диффузии никеля и кобальта.

В зоне III был обнаружен только кобальт, содержание которого несколько превосходит содержание кобальта в исходном образце. Повышенное содержание кобальта в зоне III возникло в результате его миграции из зон I и II, где расплав кобальта был полностью или частично замещен расплавом никеля. Процесс миграции жидкой фазы не коснулся последующей зоны, поэтому в ней сохранился исходный состав образца. В процессе миграции расплава никеля содержание связующего металла в образцах увеличивалось. Максимальное содержание связующего металла наблюдали в слое образца, прилегающем к поверхности контакта с расплавом никеля, и по мере удаления от поверхности контакта содержание его убывало.

Коэффициент взаимной диффузии никеля и кобальта в композициях WC—6Co и WC—6Ni при температуре 1660 К равен $4,3 \cdot 10^{-5}$ см²/с. На основании этих данных рассчитали скорость диффузии никеля и кобальта в композиции WC—6Co. Расчетные значения скорости диффузии v_d и скорости миграции v_m никеля и кобальта в композиции WC—Co при температуре 1660 К приведены ниже.

Время, с	360	780	1080	1500	2400
$v_{д}$, мкм/с	13,8	9,4	8,0	6,8	5,3
$v_{м}$, мкм/с	44	30	26	18	12

Из этих данных следует, что в композиции WC—Co скорость миграции расплава металла примерно в три раза больше скорости взаимной диффузии никеля и кобальта. Такое соотношение скоростей и определило характер распределения элементов, приведенный на рис. 4. Вышеописанные закономерности формирования структуры композиции WC—Co при взаимодействии с металлическими расплавами остаются справедливыми и для композиции WC—Ni.

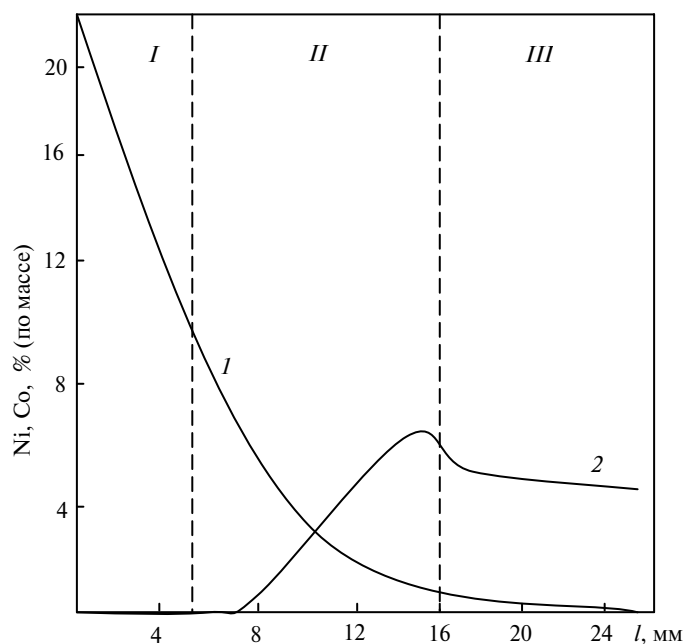


Рис. 4. Распределение никеля (1) и кобальта (2) по длине образцов из композиции WC—6Co после взаимодействия с расплавом никеля в течение 480 с [42].

Используя явление ПМР, композицию WC—Ni можно легировать любым элементом, при этом на нее распространяются основные принципы легирования, сформулированные для композиции WC—Co. При взаимодействии образцов из спеченной композиции WC—Ni с расплавом кобальта, насыщенным вольфрамом и углеродом, выявлено несколько зон, различающихся составом связи и структурой композиции — зона, содержащая кобальтовую связь; зона с кобальт-никелевой связкой; зона с повышенным содержанием только никеля и зона, по составу и структуре соответствующая начальному состоянию композиции. Если в расплав кобальта ввести кремний или другой элемент, то можно получить сложнолегированную композицию, состоящую из четырех зон [43].

Формирование структуры трехфазных композиций при их обработке химически неравновесными расплавами было изучено на образцах (Ti, W)C—WC—Co [44]. При взаимодействии этой композиции с расплавом никеля происходил массоперенос жидкой фазы одновременно по механизмам диффузии и миграции. После выдержки 1200 с в образцах образовался слой тол-

щиной 10 мм с повышенным содержанием связующего металла. Никель проник в образцы на глубину до 25 мм; в этом слое наблюдали уменьшение содержания кобальта, который из образца диффундировал в расплав никеля (рис. 5).

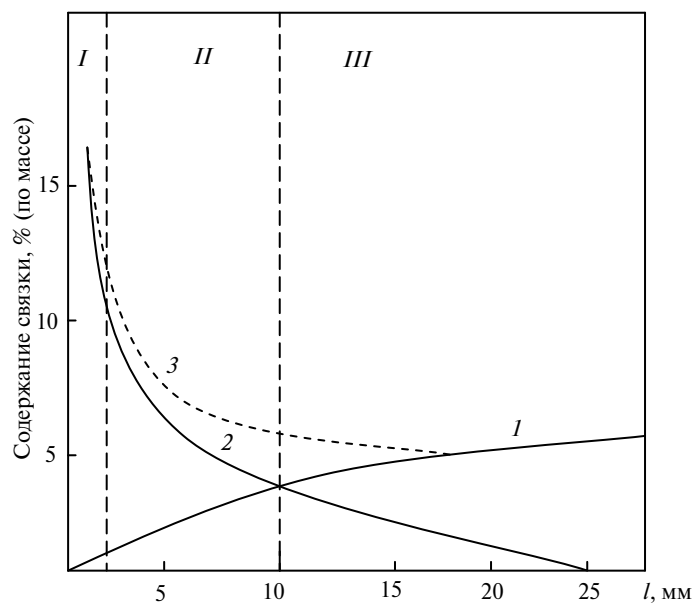


Рис. 5. Распределение кобальта (1), никеля (2) и связующего металла (3) в образце из композиции (Ti, W)C—WC—Co после взаимодействия с расплавом никеля в течение 1200 с [44].

Никель и кобальт имеют близкие коэффициенты диффузии, поэтому диффузионные потоки никеля в образец (Ti, W)C—WC—Co и кобальта из образца были примерно равными. Из этого следует, что увеличение содержания связующего металла на глубине 10 мм вызвано процессом поглощения расплава никеля композицией. В структуре образцов из композиции (Ti, W)C—WC—Co выделяется зона толщиной около 60 мкм, прилегающая непосредственно к месту контакта с никелевым расплавом. В этой зоне содержание связующего металла достигло 30 % (по объему), частицы (Ti, W)C сформировались в виде четко ограниченных кристаллов с ярко выраженной оболочкой [44]. Эти карбидные частицы возникли в результате перекристаллизации через жидкую фазу, а также осаждения вещества из расплава при охлаждении образцов. При обработке композиции (Ti, W)C—WC—Co расплавом железа были получены такие же закономерности распределения элементов по длине образцов и формирования структуры композиции.

Добавка адгезионно-активного элемента в расплав металла может интенсифицировать процесс поглощения жидкой фазы композицией. Введение в расплав кобальта 3 % (по массе) Cr позволило получить толщину слоя с повышенным содержанием связки в четыре раза большую, чем с толщина слоя, полученная при взаимодействии композиции (Ti, W)C—WC—Co с химически равновесным расплавом кобальта, а введение 3 % (по массе) Si способствовало еще более глубокому проникновению расплава кобальта в образцы (рис. 6). В этих опытах адгезионно-активные элементы Cr и Si диффундировали по границам карбидных частиц, изменяли поверхностное натяжение,

чем способствовали более интенсивной перекристаллизации частиц и перестройке карбидного скелета в целом.

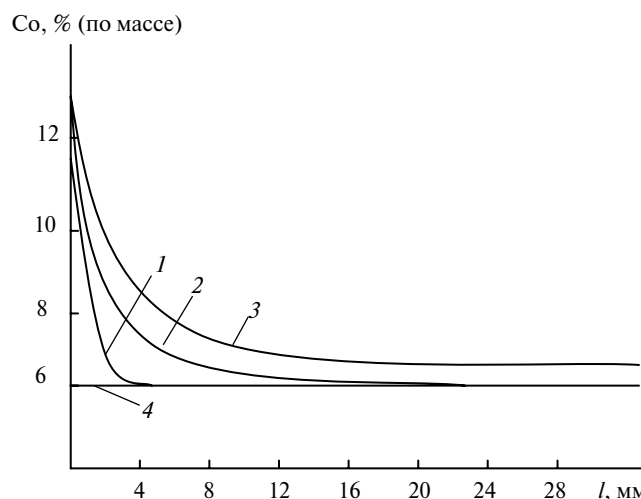


Рис. 6. Распределение кобальта по длине образцов (Ti,W)C—WC—Co после контакта в течение 1200 с с расплавом кобальта (1), расплавом кобальта с добавкой 3 % (по массе) хрома (2) и добавкой 3 % (по массе) кремния (3), исходное состояние (4) [45].

Аналогичный эффект был получен в результате предварительного обжата образцов. После одноосного обжата образцов глубина проникновения в них расплава кобальта в 2,5 раза превосходила глубину проникновения его в образцы, не подвергавшиеся обжатию. Интенсификация массопереноса жидкости в обжатых образцах связана, по-видимому, с разупрочнением карбидного скелета. Под действием одноосного обжата в зоне контакта тугоплавких частиц возникли высокие напряжения. Это привело к нарушению некоторых контактов, появлению линий скольжения, повышенной концентрации дислокаций в зоне контакта. Разупрочнение тугоплавкого скелета благоприятно сказалось на его перестройке в процессе миграции жидкой фазы. Из представленных опытных данных следует, что физические и химические методы, вызывающие разупрочнение или разрушение тугоплавкого скелета, интенсифицируют процесс поглощения металлических расплавов.

При обработке металлическими расплавами трехфазных композиций возможно исчезновение в композиции одних фаз и возникновение новых, что способствует более глубоким структурным изменениям материала. Такой процесс рассмотрен на примере композиции WC—Ni—графит [46]. Композиция WC—Ni—графит состояла из матрицы WC—Ni (80 % (по массе) WC и 20 % (по массе) Ni), в которой были размещены частицы графита размером до 40 мкм. При 1660 К образцы из композиции WC—Ni—графит обрабатывали расплавом никеля, содержащим (по массе) 70 % Ni, 28,16 % W и 1,84 % C. Матрица образцов WC—Ni поглощала жидкую фазу. Расплав никеля взаимодействовал с частицами графита, растворяя их. Используемый никелевый расплав не был насыщен по углероду. Предельная растворимость углерода в никелевом расплаве составляла 2,48 % (по массе). Различная концентрация углерода в расплаве никеля (1,84 % (по массе)) и в жидкой фазе образцов (2,48 % (по массе)) создала градиент химического потенциала углерода, который и явился движущей силой процесса растворения графитовых включений. По мере растворения частиц графита его место занимала жидкая фаза и

после полного растворения на их месте образовались “озера” связующего металла (рис. 7, *a*). За зоной с растворенным графитом сформировался переходный слой, в котором графит частично растворился, его гранулы были окружены никелевой фазой (см. рис. 7, *б*). За этим слоем следовала композиция WC—Ni—графит с повышенным содержанием связующей фазы, в которой внедрены частицы графита. В эту зону расплав никеля поступил уже насыщенным углеродом, поэтому какого-либо его взаимодействия с графитом не произошло (см. рис. 7, *в*). Таким образом, в результате взаимодействия трехфазной композиции WC—Ni—графит с расплавом никеля был получен комбинированный материал, состоящий из двухфазной композиции WC—Ni и трехфазной WC—Ni—графит. Содержание графита в композиции WC—Ni—графит влияло на скорость образования двухфазной зоны.

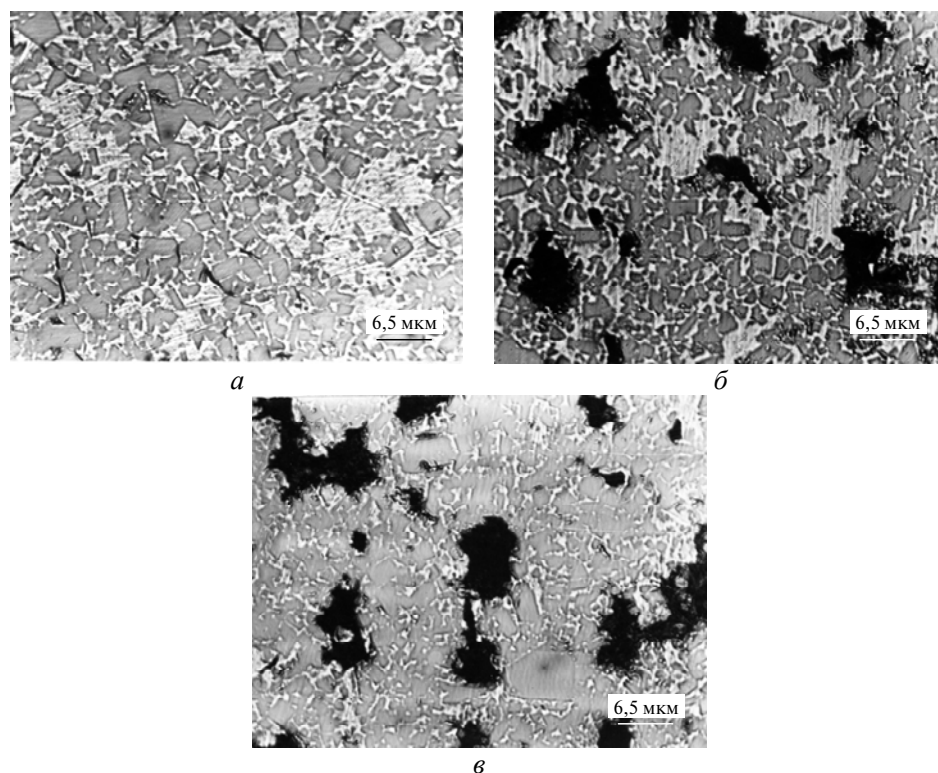


Рис. 7. Микроструктура образцов композиции WC—20Ni—3C после взаимодействия с расплавом никеля: зона с растворенным графитом (*a*), переходная зона (*б*), зона с повышенным содержанием связки в матрице и включениями графита (*в*).

После выдержки в течение 480 с в композициях WC—Ni—(1, 2, 3, 4) % графита толщина двухфазного слоя соответственно составила 5,6, 3,5, 2,0, 0,4 мм.

Чтобы интенсифицировать растворение частиц графита, использовали никель-титановый расплав (87,4 % (по массе) Ni и 12,6 % (по массе) Ti). Титан как карбидообразующий элемент связывает углерод в карбиды, снижая его активность в расплаве. Исследования показали, что при использовании никель-титанового расплава скорость растворения графитовых частиц увеличилась в 5—8 раз, на месте частиц графита образовалось скопление частиц сложного карбида (Ti, W)C и никелевой фазы. В конечном итоге в образцах

WC—Ni—графит сформировалась трехфазная комбинированная композиция (Ti, W)C—WC—Ni/WC—Ni—графит. Этот пример иллюстрирует возможность образования комбинированных композиционных материалов в результате исчезновения одной из фаз и возникновения новой.

Технология создания градиентных структур, основанная на явлении ПМР, получила название технологии ОМР (обработки металлическими расплавами). Эта технология состоит из двух блоков — аналитического и технологического (рис. 8).



Рис. 8. Основные этапы реализации технологии ОМР [47].

Аналитический блок включает анализ полей напряжений, возникающих в объеме изделия в процессе его работы, и конструирование модели изделия с дифференцированными свойствами, обеспечивающими высокую его работоспособность. Дифференцированные свойства создаются в результате формирования в объеме изделия градиентных структур. Чтобы получить требуемую структуру в объеме изделия, на основании решения дифференциальных уравнений миграции или диффузии рассчитывают основные технологические параметры процесса обработки изделия металлическими расплавами. Расчеты выполняют по программам, разработанным индивидуально для конкретной решаемой задачи. Технологический блок включает непосредственное изготовление композиционного изделия известными методами порошковой металлургии. Как правило, спекают изделие с однородной структурой и минимальным содержанием связки. Параллельно готовят необходимый расплав, которым по заданным режимам обрабатывают определенные участки изделия. Это позволяет в одних частях изделия сохранить свойства композиции с минимальным содержанием связки (высокие значения твердости, предела текучести, предела прочности при сжатии, износостойкости), а в других при помощи металлического расплава создать новый комплекс свойств (высокую ударную вязкость, трещиностойкость, усталостную прочность, энергопоглощаемость и т. п.). После выполнения всех операций получают композиционные изделия с градиентной структурой и дифференцированными по объему свойствами. По технологии ОМР созданы твердосплавные изделия с градиентной структурой для машиностроения, горнодобывающей и металлообрабатывающей промышленности [48—50].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы по созданию градиентных структур в спеченных твердых сплавах развиваются в трех направлениях — нанесение на поверхность изделия покрытий из карбидов, нитридов и оксидов химических элементов в различных комбинациях, формирование структуры в поверхностных слоях изделия путем подвода механической, ионной, электронной или лазерной энергии и создание градиентных структур в объеме изделия. В настоящее время по первому направлению основное внимание уделяется созданию наноструктурных покрытий, второе направление практически исчерпало возможности своего дальнейшего развития, третье — охватывает наиболее широкий класс твердосплавных изделий. Одной из перспективных технологий создания градиентных структур в объеме твердосплавного изделия является технология ОМР.

Представлено огляд опублікованих робіт по формуванню градієнтних структур в спечених твердих сплавах. Показано, що розвиваються три напрямки по створенню градієнтних структур. Перший з них включає нанесення поверхневих шарів на твердосплавний виріб шляхом осадження в різних комбінаціях карбідів, нітридів, оксидів різних хімічних елементів. Другий напрямок передбачає формування структури шару в виробі при його механічній обробці або в результаті дії високоенергетичними пучками електронів, іонів, а також лазерною обробкою. Третій напрямок розвиває технології створення градієнтних структур в об'ємі спечених твердосплавних виробів. Всі три напрямки мають мету адаптувати твердосплавний виріб до умов його роботи і таким шляхом збільшити його працездатність.

Ключові слова: спечені тверді сплави, градієнтна структура.

It is analysed the published works on formation gradient structures in cemented carbides. It is shown, that develops three directions on creation gradient structures. First of them includes drawing superficial layers on a cemented carbide article by sedimentation in various combinations carbides, nitrides, oxides of various chemical elements. The second direction provides formation of structure of a layer in an article at its machining or as a result of influence by high-energy bunches of electrons, ions, and also laser processing. The third direction develops technologies of creation gradient structures in volume of cemented carbide articles. All three directions pursue the purpose to adapt a cemented carbide article to conditions of its work and such by to increase working capacity.

Keywords: cemented carbide articles, gradiented structure.

1. *Functionally graded materials* / Eds Y. Miyamoto, B. Rabin, W. Kaysser, R. Ford. — Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1999. — 320 p.
2. *Functionally graded materials VIII* / Eds O. van der Biest, M. Gasik, J. Vleugels. — Switzerland: Trans. Tech. Publ., 2005. — 798 p.
3. Клименко С. А. Перспективные защитные покрытия для лезвийных инструментов // Инструментальный світ. — 2004. — № 3. — С. 4—7.
4. Гладких Л. И., Свердлова Б. М., Фукс М. Я. Остаточные напряжения в поверхностном слое твердосплавных пластинок после алмазного шлифования // Физика и химия обработки материалов. — 1968. — 4, № 6. — С. 697—702.
5. Созин Ю. И., Вишнеvский А. С., Крючкова А. Р. и др. Рентгенографическое исследование поверхности твердых сплавов после алмазной обработки // Синт. алмазы. — 1969. — № 2. — С. 3—8.
6. Лошак М. Г., Александрова Л. И., Смагленко Ф. П. и др. Повышение прочностных характеристик твердых сплавов дробеструйной обработкой // Проблемы прочности. — 1976. — № 8. — С. 97—99.
7. Калистратова Н. П., Полещук К. Н., Геринг Г. И. и др. Модификация твердых сплавов мощными ионными пучками и послерадиационной термической обработкой // Физика и химия обработки материалов. — 1999. — № 1. — С. 10—14.

8. Полещенко К. Н., Поворознюк С. Н., Вершинин Г. А. Влияние условий ионнолучевого воздействия на структуру и свойства твердых сплавов // *Поверхность. Физика, химия, механика.* — 1995. — № 4. — С. 114—116.
9. Памфилов Е. А., Борзенкова Т. Г. Повышение износостойкости твердых сплавов лазерным излучением // *Вестн. машиностроения.* — 1982. — № 3. — С. 61—63.
10. *Nanostructured coatings* / Eds A. Covalerio, Y. T. De Hosson. — Berlin: Springer, 2006. — 648 p.
11. Андриевский Р. А. Сверхтвердые наноструктурные материалы на основе тугоплавких соединений // *Журнал функциональных материалов.* — 2007. — 1, № 4. — С. 129—133.
12. *Upadhyaya G. S. Cemented tungsten carbides. Production, properties, and testing.* — Westwood, New Jersey, USA, 1998. — 403 p.
13. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. — М.: МИСиС, 2004. — 464 с.
14. Яреско С. И. Физические и технологические основы упрочнения твердых сплавов. — Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2006. — 244 с.
15. Креймер Г. С. Прочность твердых сплавов. — М.: Metallurgia, 1971. — 247 с.
16. Туманов В. И. Свойства сплавов системы карбид вольфрама—карбид титана—карбид тантала (ниобия)—кобальт. — М.: Metallurgia, 1973. — 127 с.
17. *Pat. 2889138 US.* Rock drill cutting insert / D. W. Haglung. — Publ. 02.06.59.
18. *Pat. 2842342 US.* Rock drill cutting insert of hard metal / D.W. Haglung. — Publ. 08.07.58.
19. Бабич М. М., Богатырев В. К., Бондаренко В. П. и др. Двухслойные штыри для оснащения шарошечных долот // *Алмазный и твердосплавный инструмент в горном деле.* — Киев: Техника, 1965. — С. 86—90.
20. Барон Л. И. Разрушение горных пород проходческими комбайнами. Разрушение тангенциальным инструментом. — М.: Наука, 1973. — 173 с.
21. Макарян А. М. Влияние некоторых условий работы твердосплавного режущего инструмента на его износ при резании природного камня: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 1968. — 13 с.
22. Любимов В. Е., Муха И. М., Витрянюк В. К. Твердосплавные сверла с сердцевиной из высокопрочного сплава // *Станки и инструмент.* — 1971. — № 9. — С. 36—37.
23. *А. с. 243377 СССР.* Сверло / В. Е. Любимов, И. М. Муха, В. К. Витрянюк, М. Н. Довбищук. — Оpubл. 1969, Бюл. № 16.
24. *Pat. 3017770 US.* Cutting tool and method of making same / O. P. Werle. — Publ. 23.01.62.
25. *Pat. 1118369 UK.* Laminated carbide tool tips / L. D. Brownlee, T. Raine. — Publ. 03.07.68.
26. *А. с. 29254 СССР.* Способ изготовления фильеров / В. Д. Романов. — Оpubл. 28.02.33.
27. *А. с. 206106 СССР.* Способ производства прокатных валков / В. А. Попов, Л. С. Глек. — Оpubл. 1967, Бюл. № 24.
28. Довбищук М. Н., Витрянюк В. К., Крушинский А. Н., Муха И. М. Исследования возможности получения твердосплавных изделий с переменными физико-механическими свойствами // *Порошк. металлургия.* — 1966. — № 9. — С. 37—41.
29. *Pat. 2223472 France.* Produit fritte dur, et son procedede fabrication / Queune, Boisot. — Publ. 29.03.73.
30. Плющ Г. В., Прядко Г. А., Слезко А. И., Остапчук В. И. Получение биметаллических твердосплавных изделий методом мундштучного прессования // *Порошк. металлургия.* — 1971. — № 10. — С. 82—87.
31. Лисовский А. Ф., Бондаренко В. П., Куцовская Х. М. О перераспределении жидкой фазы в спеченных твердых сплавах WC—Co // *Технология изготовления твердосплавных изделий.* — Киев: ИСМ АН УССР, 1978. — С. 38—43.
32. Третьяков В. И., Емельянова Т. А., Дубинский С. А. и др. Миграция связующей фазы в слоистых изделиях из твердых сплавов WC—Co // *Твердые сплавы и тугоплавкие металлы.* — М.: Metallurgia, 1973. — Т. 14. — С. 80—86.
33. Лисовский А. Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. — Киев: Наук. думка, 1984. — 256 с.
34. *Pat. 1115908 UK.* Sintered hard metal / E. M. Trent. — Publ. 06.06.68.
35. *Pat. 2017153 UK.* Method of producing composite hard metal bodies / Krupp GMBH. — Publ. 13.03.72.
36. Бабич М. М. Неоднородность твердых сплавов по содержанию углерода и ее устранение. — Киев: Наук. думка, 1975. — 174 с.

37. *A. c. 509011 СССР*. Способ изготовления многослойных твердосплавных изделий / М. В. Касьян, И. А. Тер-Азарьев, Р. А. Оганесян. — Оpubл. 1976, Бюл. № 36.
38. *Pat. 4820482 US*. Cemented carbide body with a binder phase gradient and method of making the same / U. K. R. Fischer, E. T. Hartzell, J. G. H. Akerman. — Publ. 11.04.89.
39. *Delannay F., Pardolln D., Colin Ch.* Equilibrium distribution of liquid during liquid phase sintering of composition gradient materials // *Acta Materialia*. — 2005. — **53**. — P. 1655—1664.
40. *Guo J., Fan P., Fang Z. Z.* A new method for making graded WC—Co by carburizing heat treatment of fully densified WC—Co // *Proc. 17th Plansee Seminar, Reutte, Austria, 25—29 May, 2009*. — Vol. 2, HM50. — P. 1—6.
41. *Passbach S., Moseley S., Böhle W.* Metallurgical fundamentals of macroscopic gradient hardmetals // *Proc. 17th Plansee Seminar, Reutte, Austria, 25—29 May, 2009*. — Vol. 2, HM48. — P. 1—13.
42. *Лисовский А. Ф.* Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами.— Киев: Наук. думка, 2008. — 198 с.
43. *Лисовский А. Ф., Ткаченко Н. В., Грачева Т. Э., Черепенина Е. С.* Локальное легирование спеченных твердосплавных изделий // *Порошк. металлургия*. — 1986. — № 2. — С. 33—37.
44. *Lisovsky A. F., Gracheva T. E.* Some peculiarities of structure formation of (Ti, W)C—WC—Co sintered carbides when interacting with metal melts // *Int. J. Refrac. Met. and Hard Materials*. — 1992. — **11**, N 2. — P. 83—87.
45. *Лисовский А. Ф., Грачева Т. Э.* Некоторые особенности массопереноса жидкой фазы в композиционных материалах на основе карбидов вольфрама и титана // *Инженерно-физический журнал*. — 1987. — **53**, № 1. — С. 84 — 87.
46. *Лисовский А. Ф., Сирота К. И., Бондаренко В. П.* Исследование взаимодействия расплава никеля с композиционными материалами WC—Ni—графит // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. — 1983. — № 11. — С. 56—59.
47. *Лисовский А. Ф.* Явление ПМР: научное обоснование и практическое применение // *Сверхтв. материалы*. — 2001. — № 1. — С. 3 — 10.
48. *Lisovsky A. F., Gracheva T. E., Kulakovsky V. N.* Composition and properties of (Ti,W)C—WC—Co sintered carbides alloyed by MMI-process. // *Int. J. Refrac. Met. and Hard Materials*. — 1995. — **13**. — P. 379—383.
49. *Лисовский А. Ф., Диденко С. И., Грачева Т. Э.* Повышение стойкости твердосплавного инструмента после обработки металлическим расплавом // *Сверхтв. материалы*. — 1989. — № 5. — С. 47—50.
50. *Лисовский А. Ф.* Технология ОМР увеличивает ресурс работы спеченных твердосплавных изделий // *Инструментальный світ*. — 2005. — № 2. — С. 8—9.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 12.11.09