

УДК. 669.018.25

**М. Бугра; Л. Бодрова, канд.техн.наук***Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

## **ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СТВОРЕННЯ ГРАДІЄНТНИХ СТРУКТУР У СПЕЧЕНИХ ТВЕРДИХ СПЛАВАХ**

*У роботі розглянуто теоретичні основи та технологічні аспекти створення градієнтних структур у спечених твердих сплавах. Проаналізовано особливості формування таких структур на макро- та мікрорівнях, а також залежність їх властивостей від технологічних параметрів. Показано перспективність використання спечених твердих сплавів з градієнтною структурою як багатофункційних матеріалів у деяких галузях сучасної техніки.*

Серед спечених композиційних матеріалів важливе місце займають матеріали, отримані на основі порошків карбідів вольфраму, титану, танталу і хрому, що зцементовані металами групи заліза і називаються твердими сплавами. Такі композиції відзначаються рядом унікальних властивостей, поєднують високу твердість, стійкість до корозії і зношування в різних середовищах, жаростійкість, теплопровідність та ін. Завдяки цим властивостям вироби з твердого сплаву широко використовуються в багатьох галузях промисловості. У металообробній і гірничодобувній промисловості твердосплавний інструмент просто незамінний при обробці металів різанням і тиском, бурінні гірських порід і добуванні кам'яного вугілля. Досить ефективним є використання твердосплавних виробів у машино- та приладобудуванні.

Починаючи з перших днів створення твердих сплавів, основні зусилля дослідників були спрямовані на підвищення їх стійкості, працездатності, довговічності. Ця проблема розв'язувалася традиційними методами порошкової металургії – вдосконаленням технологічних процесів виготовлення виробів, легуванням тугоплавкої складової і зв'язки.

На сьогодні спечені композиційні вироби, як правило, отримують за допомогою стандартного процесу порошкової металургії, що включає операції змішування вихідних порошків і формування з них виробів з подальшим спіканням. При цьому вміст і параметри тугоплавкої і в'язучої фаз є сталими за об'ємом виробів. Тому фізико-механічні властивості різних частин виробу є однаковими.

Поряд з цим твердосплавні вироби працюють у складних умовах, коли одні їх частини зазнають силових навантажень – ударних, розтягу, циклічних, а інші частини підлягають інтенсивному зношуванню, що значно скорочує строк їх служби. Так, за статистикою, у гірничодобувній галузі 85-90 % втрат інструменту виникає через поламки породоруйнівних елементів, їх зношування, а також через непропаювання твердосплавних елементів до сталених державок та виходу з ладу державок. Тому очевидно, що значного підвищення довговічності та продуктивності твердосплавних інструментів і взагалі виробів з твердого сплаву можна досягнути шляхом надання їм диференційованих за об'ємом властивостей, тобто формуванням градієнтної структури на макро- та мікрорівнях.

Перші спроби в цьому напрямку зроблені ще у 30-ті, але більш активно дослідницькі роботи почали проводитися в 50-60-ті роки минулого століття. Для виготовлення твердосплавних виробів з градієнтною структурою застосовували метод пошарового пресування з подальшим спіканням. Він полягає у тому, що виріб формується із спресованих шарів, що відрізняються за вмістом зв'язки і розміром частинок тугоплавкої фази, тобто градієнтна структура формується на макрорівні. Так, наприклад, у гірничодобувній галузі запропоновано використовувати буровий інструмент, оснащений спеченими твердосплавними елементами, що складаються з зносостійкої зони, яка контактує з гірською породою, і міцної основи. Необхідні властивості зон створюються застосуванням спечених твердих сплавів WC-Co з різним

розміром частинок карбиду вольфраму. У зносостійкій зоні використовуються частинки карбиду вольфраму розміром 1-2 мкм, а в основі – близько 5 мкм [1]. Ця ідея отримала дальший розвиток у роботі [2], де повідомляється про збільшення зносостійкості шарошечних долот у 1,5-2 рази за рахунок застосування твёрдосплавних штирів, основа яких виготовлена з твёрдого сплаву ВК11В (11 % Со, 89 % WC за масою), а робоча частина, що контактує з гірською породою – із твёрдого сплаву ВК2 (2,05 % Со, 97,95 % WC за масою). Зміни властивостей зон було досягнуто за рахунок не тільки зернистості карбідної фази, але й зміни вмісту цементуючої зв'язки. Застосовуючи аналогічний підхід до проблеми підвищення стійкості гірничорізального інструменту автори робіт [3,4] обґрунтували доцільність виготовлення твёрдосплавних різців з шарів, що чергуються ВК4-ВК15, ВК10-ВК4-ВК10 і ВК8-ВК4-ВК8. Виробничі випробування цих різців на каміннофрезерному верстаті при обробці базальту показали, що їх зносостійкість у 1,5-2 рази більша від зносостійкості серійних різців, виготовлених із спеченого сплаву ВК8 [4]. Позитивні результати отримані і при виготовленні спечених твёрдосплавних свердел, центральна частина яких містила багатокобальтовий сплав ВК20 (20 % Со, 80 % WC за масою), а периферія – малокобальтовий ВК6 (6 % Со, 94 % WC за масою). Для виготовлення свердел застосовували метод мундштучного пресування, що дозволив отримати коаксіальні шари із змінним вмістом зв'язки. Зносостійкість у свердлі зростала від центру до периферії. У роботі [5] подано спосіб виготовлення двошарових твёрдосплавних інструментів для обробки циліндричних поверхонь пластичним деформуванням, що працюють на стиск (дорни, прошивки) і на розтяг (волоки, протяжки, філь'єри). Підвищення їх міцності досягається за рахунок того, що робочий і несучий шари виготовляють з матеріалів з різними коефіцієнтами лінійного термічного розширення, причому для робочого шару використовують твёрдосплавний матеріал із вмістом зв'язки 2-8 мас. % і коефіцієнтом лінійного термічного розширення меншим, ніж коефіцієнт лінійного термічного розширення несучого шару. При цьому несучий шар виконується з твёрдосплавного матеріалу із вмістом зв'язки 16-20 мас. %. Позитивний ефект досягається за рахунок того, що при спіканні і охолодженні завдяки різниці в коефіцієнтах лінійного термічного розширення матеріалів, що формують відповідні шари, створюється попередньонапружений стан стиску або розтягу. Дослідження твёрдосплавних інструментів, виготовлених таким способом, як у лабораторних, так і в експлуатаційних умовах підтвердили можливість їх застосування в промисловості.

Отже, аналіз опублікованих робіт щодо застосування спечених твёрдосплавних виробів із змінним вмістом цементуючої зв'язки у різних областях техніки дозволяє зробити висновок про ефективність цього напрямку. Для його успішного розвитку необхідно розв'язати ряд завдань, пов'язаних з технологією отримання твёрдосплавних матеріалів. Зокрема, необхідно дослідити поведінку рідкої фази при спіканні багатшарових виробів з різним вмістом зв'язки. Досі в літературі не існувало єдиної думки щодо цього.

Деякі дослідники [6, 2] вважали, що різний вміст цементуючої зв'язки, закладений у процесі пресування шарів, зберігається після спікання. Ця точка зору підтримана в роботі [8] на основі металографічних досліджень і замірів твердості зразків, що склалися з таких шарів: ВК20-ВК6-ВК20, ВК6-ВК20-ВК6, ВК20-Т15К6-ВК20, Т15К6-ВК20-Т15К6. Отримані в роботі [8] результати замірів твердості не можуть бути достатніми для ствердження, що процес міграції рідкої фази між шарами відсутній. На значення твердості в шарах міг значно впливати розмір частинок карбиду вольфраму [9]. Зроблені авторами [8] висновки не підтверджені подальшими дослідженнями [10, 11].

У роботі [2] вивчався перерозподіл розплаву кобальту між шарами із спеченого сплаву ВК11В-ВК2. В період спікання рідка фаза мігрувала до шару ВК2 з меншим вмістом кобальту, що викликало певне збільшення його об'єму. Перерозподіл розплаву кобальту під час спікання виробів встановлено в роботах [10, 12]. Грунтуючись на

уявленнях про рівновагу рідкої фази в спечених твердих сплавах [13], слід визнати, що в багатошарових різцях ВК10-ВК4-ВК10 і ВК8-ВК4-ВК8 відбулося вирівнювання вмісту зв'язки за об'ємом виробу, при цьому середній масовий вміст кобальту, очевидно, був нижчий за 8 %, що й забезпечило зниження інтенсивності зношування цих різців [4].

Найбільш повні дослідження впливу зернистості і вмісту в'язучого металу на процес перерозподілу рідкої фази в об'ємі виробів проведені в роботі [11], де методом локального рентгеноспектрального аналізу безпосередньо визначено вміст в'язучого металу в багатошарових зразках. Основу досліджуваних зразків становили сплави ВК8 і ВК10, в яких розмір частинок карбиду вольфраму змінювали від 1,4 до 2,6 мкм, а поверхневі шари виготовляли з твердих сплавів ВК2В, ВК2, ВК2М. Середній розмір частинок тугоплавкої фази цих сплавів відповідно дорівнював 2,8; 2,0; 1,6 мкм. У результаті досліджень встановлено, що в шарах зразка ВК2М-ВК8-ВК2М в період рідкофазного спікання відбувалася міграція розплаву кобальту із шару ВК8 до шарів ВК2М, у результаті чого масовий вміст в'язучого металу в шарі ВК8 знизився від 7,98 до 3,0 %, а в шарах ВК2М збільшився від 2,48 до 4,30 %. Таким чином, після спікання вміст в'язучого металу в шарах ВК2М перевищив його вміст у шарі ВК8. При збільшенні розміру частинок карбиду вольфраму в малокобальтових шарах кількість розплаву кобальту, що мігрував із шару ВК8 зменшилася. Так у зразках ВК2В-ВК8-ВК2В середній масовий вміст кобальту в шарі ВК2В становив майже 3 %. На основі отриманих результатів автори [11] сформулювали правило підбору твердосплавних сумішей при пошаровому виготовленні з них виробів. Щоб отримати зносостійкий поверхневий шар з мінімальним вмістом в'язучого металу, необхідно виготовляти його з крупнозернистих сумішей, а основу виробу – з дрібнозернистих. Якщо треба досягнути високого вмісту в'язучого металу в поверхневому шарі, то необхідно формувати його з дрібнозернистих сумішей, а основу – з крупнозернистих. Ці дослідження вперше експериментально підтвердили запропонований у роботі [14] критерій для визначення напрямку міграції рідкої фази у контактуючих композиційних тілах. Розплав металу мігрує до шарів із більш дрібнозернистою структурою.

Процес міграції рідкої фази в шарах різного складу вдало використаний у роботі [15] для створення зносостійкої оболонки на поверхні виробу. Основу виробу пресували із суміші, що містить не менше, як 80 % WC (за масою), а оболонку – із суміші порошків TiC, TaC, VC з приблизно таким же або більш високим вмістом карбідної фази. У період спікання рідка фаза мігрувала з оболонки в основу, в результаті чого на поверхні виробу утворювався зносостійкий шар. Перехід рідкої фази з оболонки в основу викликаний більш високим тиском міграції в композиції WC-Co, порівняно з композицією на основі карбідів TiC, TaC, VC. Це пояснюється тим, що при поглинанні рідкої фази в композиції відбувається перебудова карбідного скелету, руйнуються раніше утворені контакти між частинками і утворюються нові. А оскільки карбіди TiC, TaC, VC мають більш міцний скелет, то міграція розплаву зв'язки проходить саме до шару з WC.

Процес перерозподілу рідкої фази у виробках, отриманих пошаровим пресуванням сумішей різного складу, інтенсивно відбувається в період рідкофазного спікання, коли у виробі діють капілярні сили. Після ущільнення виробу, видалення з його об'єму газової фази, пор, капілярні сили зникають і рух рідкої фази відбувається під дією тиску міграції. При достатній витримці в об'ємі тіла, що спікається, урівноважується тиск міграції. Це означає, що для прогнозування розподілу в'язучого металу за об'ємом виробу можна використати умову рівноваги рідкої фази [21]. З цієї умови випливає, що змінний вміст в'язучого металу в різних шарах виробу виникає при неоднаковому розмірі частинок тугоплавкої фази.

Деякі нерівноважні стани у виробі можна зафіксувати за допомогою спеціальних технологічних прийомів. Для підвищення міцності циліндричних виробів на остаточно

спечений стержень із сплаву ВК6 напресовували оболонку із суміші ВК20, після чого виріб спікали [16]. У період спікання в зовнішньому шарі протягом певного часу діють капілярні сили, що протидіють тисковим міграціям сплаву ВК6. Це дозволяє при правильному виборі часу спікання уникнути міграції в'язучого металу з шару ВК20 і отримати пластичну, збагачену кобальтом оболонку.

Поряд з позитивними характеристиками метод пошарового пресування має ще й певні недоліки, що обмежують його застосування у промисловості. Так, у результаті перерозподілу розплаву металів зв'язки між шарами змінюється їх початковий склад; у багатьох випадках цей процес некерований. Міграція рідини викликає зміну геометричної форми виробів, що може призвести до короблення. Технологія, що передбачає виправлення цього недоліку шляхом впровадження двостадійного спікання і попередньої обробки виробів перед кінцевим спіканням [12], є малоефективною і трудомісткою. Шари з різним розміром частинок тугоплавкої фази мають неоднакову залежність усадки від температури [17]. Це також може викликати короблення виробів або виникнення тріщин. Щоб усунути викривлення геометричної форми, автори роботи [18] пропонують пресувати кожний шар окремо, а потім між ними розміщувати металевий прошарок, який в період спікання має компенсувати різницю коефіцієнтів усадки шарів. Запропоноване технічне рішення є малоефективним, оскільки в період рідкофазного спікання металевий прошарок розплавляється і мігрує до одного з шарів, викликаючи відповідну зміну його форми. Треба також зауважити, що при спіканні виробів, сформованих із шарів, що відрізняються за складом і структурою, виникають труднощі при виборі температурного режиму спікання, тому що кожний склад має індивідуальний оптимальний режим, що забезпечує високу якість спеченого матеріалу. На практиці у цьому випадку підбирають температуру спікання, близьку до температури, оптимальної для шару із максимальним вмістом в'язучого.

Вищевказані труднощі спонукали дослідників шукати нові способи отримання градієнтних структур у спечених композиційних виробах. Результатом цих пошуків став метод, заснований на явищі поглинання безпористими спеченими тілами розплавів металів, описаний Лісовським А.Ф [19]. При високих температурах спечені композиції, які складаються з рідкої фази і частинок тугоплавкої фази, інтенсивно поглинають розплави металів, у результаті чого вміст в'язучого металу зростає, а об'єм виробу збільшується. Цей вид масопереносу розплавів металів отримав назву міграції рідкої фази. Він виникає в результаті перегрупування частинок тугоплавкого скелета композиції. Механізм міграції можна уявити як розтікання рідини в композиційному тілі каналами, що утворені тугоплавкими частинками, тобто за своєю природою це конвекторне масоперенесення. Рушійною силою у цьому випадку є тиск міграції, що інтерпретується як тиск всмоктування. Якщо у рідкій фазі спеченого тіла і розплаві, що мігрує, є градієнт хімічного потенціалу компонентів, то одночасно з міграцією виникає дифузійний потік компонентів через рідку фазу.

Технологія цього методу передбачає спікання виробу з необхідним мінімальним вмістом в'язучого металу за оптимальним температурним режимом, а потім насичення розплавом металу ділянок виробу, де потрібно отримати підвищений вміст в'язучого металу. Це забезпечує високу міцність і пластичність вибраних частин виробу. Як розплав для насичення можуть використовуватися метали, які добре змочують тугоплавку фазу виробу (крайовий кут змочування  $\Theta \approx 0$ ). Це дозволяє змінювати в потрібному напрямку не тільки вміст, але й склад в'язучого металу, тобто легувати зв'язку. Проникнення рідкого металу в остаточно спечене тіло спричиняє значні структурні зміни в матеріалі, що викликають відповідні зміни його властивостей.

Щоб створювати вироби з потрібною градієнтною структурою і властивостями, необхідно навчитися керувати процесом міграції рідкої фази у спечених композиціях.

Теорія і методи управління фізико-хімічними процесами, що відбуваються в об'ємі спеченого тіла, були розглянуті Лісовським А.Ф [19]. Згідно з цією теорією після завершення рідкофазного спікання цементоване карбідне тіло можна розглядати як

структуровану дисперсну систему тверде тіло – рідина. Зміну енергії Гельмгольца описує рівняння [19]:

$$\Delta F = \frac{K}{3} \sigma_{TP} \left( 1 - \frac{\sigma_{TT}}{2\sigma_{TP}} \right) \frac{1}{d} \left( \frac{1-U}{U} \right)^{\frac{1}{3}} \Delta V_P, \quad (1)$$

де  $F$  – енергія Гельмгольца;  $\sigma$  – поверхневий натяг;  $d$  – розмір частинок;  $U$  – об’ємний вміст рідкої фази;  $K$  – коефіцієнт пропорційності;  $\Delta V_P$  – кількість поглинутої рідини;  $tt$  і  $tr$  позначають поверхні тверде тіло–тверде тіло і тверде тіло–рідина відповідно.

З цього рівняння випливає, що процес міграції виникає спонтанно ( $\Delta F < 0$ ), коли  $(\sigma_{TT}/2\sigma_{TP}) > 1$ . Композитні матеріали, для яких ця нерівність виконується, мають здатність поглинати власні розплави. Композиції, для яких  $(\sigma_{TT}/2\sigma_{TP}) \leq 1$ , не поглинають розплавів металів. У них градієнтну структуру можна отримати методом пошарового пресування. До першої групи належать WC-Co, WC-Ni, WC-Fe, TiC-Co, TiC-Ni, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni та інш., а до другої – WC-Cu, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Cu, W-Cu, W-Ag, Cu-Pb [20].

Процес міграції рідкої фази в об’ємі спеченого тіла описує таке диференціальне рівняння:

$$\Phi(\Pi) \frac{\partial \Pi}{\partial t} = -k_m \nabla^2 \Pi. \quad (2)$$

Тут  $k_m$  – коефіцієнт міграції;  $t$  – час;  $\Pi$  – тиск міграції;  $\nabla^2$  – оператор Лапласа;  $\Phi(\Pi) = -U_0 C \exp(-C\Pi)$ , де  $U_0$  – кількість рідкої фази, при якій настає повне розділення тугоплавких частинок;  $C$  – передекспоненційний коефіцієнт. Для спечених твердих сплавів WC-Co  $U_0 = 0,6$ ;  $C = 2,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/Дж.

Стосовно тіл циліндричної форми рівняння (2) перетворюється до вигляду

$$\Phi(\Pi) \frac{\partial \Pi}{\partial t} = -k_m \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Pi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2} \right], \quad (3)$$

де  $r$  – радіус,  $z$  – циліндричні координати,  $\varphi$  – кут.

Міграцію рідкої фази в кулі описує рівняння:

$$\Phi(\Pi) \frac{\partial \Pi}{\partial t} = -k_m \left[ \frac{\partial^2 \Pi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Pi}{\partial r} \right]. \quad (4)$$

Тиск міграції має фізичний зміст тиску всмоктування і описується виразом

$$\Pi = b \frac{1}{d} \left( \frac{1-U}{U} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

де  $b = 1/3 \cdot [K(\gamma_{T-T} - 2g \cdot \gamma_{T-P})]$ ;  $K$  – коефіцієнт, що враховує геометричну форму частинок і порожнин, заповнених рідиною;  $d$  – розмір частинок;  $g$  – коефіцієнт, що враховує зміну геометричної форми частинок у період поглинання рідини;  $\gamma_{T-T}$ ,  $\gamma_{T-P}$  – поверхневий натяг на міжфазній границі відповідно тверде тіло – тверде тіло і тверде тіло – рідина;  $U$  – об’ємний вміст рідкої фази.

Механічна рівновага рідкої фази в об’ємі визначається рівністю тисків міграції  $\Pi$  і має наступний вигляд:

$$B_1 S_V^{(1)} \left( \frac{1-U}{U} \right)^{\frac{1}{3}} = B_2 S_V^{(2)} \left( \frac{1-U}{U} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

де  $B_1$ ,  $B_2$  – коефіцієнти, що враховують геометричні параметри фаз і міжфазні енергії;  $S_V$  – площа питомої поверхні частинок тугоплавкої фази;  $U$  – об’ємний вміст рідкої фази.

Якщо ця умова порушується, то рідина мігрує до об'єму, якому відповідає більше значення тиску міграції. Процес відбувається до моменту встановлення рівноважного стану.

З допомогою рівнянь (1)-(6) описують масоперенесення хімічно рівноважних розплавів під дією градієнту тиску міграції П, наприклад, розплаву кобальту, насиченого вольфрамом і вуглецем, у композиції WC-Co; розплаву нікелю, насиченого вуглецем і титаном, у композиції TiC-Ni і т. д., тобто масоперенесення дифузійно зводиться до нуля.

Якщо ж композиційне тіло контактуватиме з хімічно нерівноважним металевим розплавом, наприклад, WC-Co з розплавом нікелю, то поряд з процесом міграції рідкої фази буде відбуватися дифузія компонентів у рухомому розплаві. Для опису такого масоперенесення необхідно розв'язувати диференціальні рівняння міграції і дифузії, що пов'язано з певними труднощами. У деяких випадках, оцінивши внесок міграції і дифузії в масоперенесення рідкої фази, ці труднощі можна подолати. Якщо швидкість дифузії рідкої фази  $v_D$  у декілька разів перевищує швидкість міграції компонентів  $v_M$ , тобто  $v_D \gg v_M$ , то масоперенесення рідини можна описати на основі розв'язку рівнянь дифузії. Для умов, коли  $v_D \approx v_M$ , масоперенесення в об'ємі композиційного тіла можна розглядати як дифузійно компоненту у середовищі, що рухається зі швидкістю  $v_M$ . Цей процес при одномірній постановці задачі описує диференціальне рівняння

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - \frac{\partial(v_M C_a)}{\partial x}, \quad (7)$$

де  $C_a$ - концентрація компоненту а;  $D_a$ - коефіцієнт дифузії компоненту а.

Запропонована теорія міграції рідкої фази і дифузії компонентів є основою для управління процесом обробки металевими розплавами (ОМР) [19], що дозволяє отримувати тврдосплавні вироби з градієнтною структурою високої якості.

Щоб оцінити діапазон зміни фізико-механічних властивостей виробів після їх насичення розплавами металів, у роботі [19] були визначені границя міцності на згин, ударна в'язкість, міцність на втому і термостійкість зразків із змінним по перерізу вмістом в'язучого металу. Границю міцності на згин і ударну в'язкість визначали на зразках розмірами 5x8x35 мм, що на грані 5x35 мм на глибину 4 мм насичували розплавами металів, ідентичними за своїм складом рідкій фазі зразків. Це дозволило отримати зразки, що складаються із шару 5x4x35 мм з підвищеним вмістом в'язучого металу і такого ж шару з початковою структурою і складом. При визначенні границі міцності на згин і ударної в'язкості на опорах розміщували грань з підвищеним вмістом в'язучого металу. Дослідження зразків виявили суттєве збільшення міцнісних характеристик зразків із змінним вмістом в'язучого металу. Границя міцності на згин зразків, що містять 4-8 % в'язучого металу (за масою), збільшилася на 23-40 %, ударна в'язкість – на 40-60 %, термостійкість – в 7-30 разів, довговічність – в 100 разів. На основі отриманих результатів можна зробити висновок про високу ефективність нової технології, що дозволяє отримувати великі градієнти вмісту в'язучого металу, а також досягати суттєвого збільшення міцнісних характеристик виробів.

За допомогою технології ОМР також можна створювати градієнтні структури у цементованих карбідах WC-Co на мікроскопічному рівні, тобто у фазі зв'язки [21]. Це здійснюється за рахунок поліморфного перетворення кобальту, а також осідання з розплаву кобальту карбідів легуючих елементів у вигляді дисперсних частинок на міжфазній границі WC-Co. У спечених твердих сплавах WC-Co кобальтова фаза є твердим розчином вольфраму і вуглецю, що далі називатиметься  $\beta$ -фазою. У  $\beta$ -фазі вольфрам стабілізує кубічну модифікацію кобальту, що зберігається в сплаві при кімнатній температурі. Кубічна модифікація кобальту має низьку енергію дефектів упаковки –  $17 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> [22], тому при виникненні напружень в об'ємі виробу відбувається часткове перетворення кубічної гранецентрованої (гцк) решітки Co на гексагональну щільно упаковану (гщу). Це перетворення відбувається за мартенситним

механізмом [23]. Таким чином, у сплавах WC-Co вже в процесі роботи у результаті часткового перетворення Co (гцк)  $\rightarrow$  Co (гцу) в  $\beta$ -фазі виникають мікроскопічні структури. Змінюючи енергію дефектів упаковки, можна керувати процесом поліморфного перетворення кобальту і створювати відповідні градієнтні мікроструктури в об'ємі виробу. В роботах [22, 24] показано, що кремній і реній у 3 рази зменшують енергію дефектів упаковки і стабілізують гексагональну модифікацію кобальту Co (гцу), в результаті чого в  $\beta$ -фазі вміст дисперсної фази Co (гцу) може досягати 50% (за об'ємом). Введення до 10 % заліза (за масою) у  $\beta$ -фазу стабілізує кубічну модифікацію кобальту, стримуючи поліморфне перетворення Co (гцк)  $\rightarrow$  Co (гцу). Аналогічно впливає на поліморфне перетворення кобальту в сплавах WC-Co нікель [25]. Отже, процес поліморфного перетворення кобальту можна контролювати введенням легуючих елементів з низькою спорідненістю до вуглецю і високою розчинністю в  $\beta$ -фазі, а саме Ni, Fe, Re. А такі легуючі елементи як Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, що мають високу спорідненість з вуглецем і майже не розчиняються в  $\beta$ -фазі, формують градієнтні мікроструктури завдяки осіданню частинок їхніх карбідів розміром 0,01 мкм [20] з розплаву кобальту на міжфазній границі WC-Co. Дослідження, виконані в роботі [21], показали, що легування  $\beta$ -фази твердих сплавів елементами першої групи викликає збільшення границі міцності на стиск і границі текучості, і призводить до зменшення пластичності матеріалу, а застосування елементів другої групи дає протилежний ефект. Тому комплексне використання легуючих елементів обох груп дозволяє створювати градієнтні структури у твердих сплавах WC-Co досить широкого призначення.

Незважаючи на певні переваги методу обробки спечених виробів металевими розплавами, він не виключає використання методу пошарового пресування сумішей з різним вмістом зв'язки і розміром карбідних частинок. Цей метод можна успішно застосовувати, наприклад, для сплавів, у яких тиск міграції або відсутній, або незначний (сплави на основі карбіду титану [26], а також для виготовлення виробів, в яких необхідно створити більш пластичну серцевину і зносостійку, тверду периферію, наприклад, у свердлах [27]).

Ще одна перспективна технологія виготовлення твердих сплавів з градієнтною структурою – капілярне зварювання – заснована на процесі міграції рідкої фази в з'єднаних деталях і капілярних ефектах, що виникають у зоні зварювання. Ця технологія включає виготовлення невеликих, простих за формою елементів виробу, що відрізняються за структурою і складом; обробку зварюваних поверхонь; складання виробу; нагрівання виробу вище температури плавлення в'язучого металу і витримку, достатню для формування структури зони зварювання. Для успішного протікання капілярного зварювання необхідно досягнути заповнення рідкою фазою порожнин, що містяться на з'єднаних поверхнях у зоні контакту. З результатів досліджень стійкості пор в композиційних матеріалах випливає, що утворені порожнини можуть заповнюватися розплавом металу самочинно, якщо їхній розмір не перевищує деякого розміру  $d_{кр}$ , що визначається за формулою [1]:

$$d_{кр} = \frac{H}{S_V} \left( \frac{U_M}{1-U_M} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (8)$$

де  $S_V$  – площа питомої поверхні частинок тугоплавкої фази;  $U_M$  – об'ємний вміст рідкої фази.

Процес зварювання має два етапи: 1) заповнення розплавом металу порожнин, утворених з'єднаними поверхнями елементів виробу; 2) формування однорідної структури в зоні зварювання. Особливістю зварювання елементів виробу з різним складом і структурою є те, що в період міграції рідкої фази змінюються об'єми цих елементів: об'єм елемента, з якого витікає розплав, зменшується і навпаки. Це

призводить до виникнення напружень у місці з'єднання елементів, що стримують процес міграції рідкої фази.

Велике значення для формування градієнтної структури у твердих сплавах мають також параметри атмосфери, в якій відбувається спікання. Це підтверджує робота [28], в якій досліджується вплив атмосфери спікання на вміст зв'язки у поверхневих шарах цементованих карбонітридів. Як відомо, зв'язка має тенденцію дифундувати в поверхневі шари кермету під час спікання, цим самим зменшуючи їх твердість. У роботі показано, що ретельна модифікація атмосфери на різних стадіях процесу спікання при температурах, вищих за температури утворення рідкої фази, дозволяє контролювати вміст зв'язки у поверхневих шарах кермету або взагалі звести його до нуля.

Незважаючи на позитивні результати лабораторних і виробничих досліджень, спечені вироби з градієнтною структурою ще не досить широко застосовуються в промисловості. Однією з причин цього є недосконалість технології їх виготовлення. На сьогодні тільки фірма Sandvik Coromant (Швеція) організувала масовий випуск твердосплавних виробів (твердосплавних вставок для бурових коронок) з градієнтною структурою, що досягається за допомогою контролю вуглецевого потенціалу атмосфери під час спікання і контролю масоперенесення рідкої фази. Ця ж фірма виробила принципово нову технологію виготовлення цементованого карбідного свердла, яке складається з двох різних карбідних шарів і призначене для обробки аустенітних нержавіючих сталей та інших в'язких матеріалів. Зовнішній шар містить WC, 12 % суміші карбідів і 11 % Co, а внутрішній – WC – 20 % Co. Під час спікання вміст кобальту у внутрішньому шарі зменшується до 14 %. Виникнення тріщин і пористості через неоднакову залежність усадки від температури шарів запобігається шляхом підбору відповідного складу і мікроструктури. У результаті зовнішній шар має твердість 1300, а внутрішній – 1170 од. за Віккерсом, в'язкість руйнування у внутрішньому шарі  $23 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а в оболонці –  $17 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Експлуатаційні випробування свердел показали збільшення строку їх служби у 2-10 разів.

Таким чином, використання градієнтних структур дозволяє досягнути певного компромісу між оптимальними об'ємними (міцність, в'язкість) та поверхневими (твердість, зносостійкість) властивостями матеріалів і цим частково розв'язати проблему технічних суперечностей між ними. Багатофункційні градієнтні сплави відіграватимуть все вагомішу роль у техніці, оскільки їх застосування дозволить суттєво розширити діапазон використання твердосплавних матеріалів, а також створювати принципово нові конструкції інструментів наступного покоління.

*Some theoretical basics and technological aspects of gradient structures formation in sintered hardmetals are considered. Features of making such structures on macroscopical and microscopical levels as well as their properties dependence on technological parameters are analyzed. Good prospects of sintered hardmetals with gradient structures application as multifunctional materials in a number of modern technique branches are shown.*

## Література

1. Naglung D.W. Пат. 2889138 (США). Rock drill cutting insert.– Оуб. 02.06.59.
2. Бабич М.М., Богатырев В.К., Бондаренко В.П. и др. Двухслойные штыри для оснащения шарошечных долот.– В кн.: Алмазный и твердосплавный инструмент в горном деле. Киев: Техніка, 1965, с. 86-90.
3. Барон Л.И. Разрушение горных пород проходческими комбайнами. Разрушение тангенциальным инструментом.– М.: Наука, 1973.– 173 с.
4. Макарян А.М. Влияние некоторых условий работы твердосплавного режущего инструмента на его износ при резании природного камня : Автореф. дис. канд. техн. наук.– М., 1968.– 18 с.
5. Кривий П.Д., Бодрова Л.Г., Кумановський Л.Н. и Крамар Г.М. А. с. 1785816 А1 (СССР). Инструмент для обработки цилиндрических поверхностей пластическим деформированием.– Оубл. 10.07.89.
6. Любимов В.Е., Муха И.М., Витрянюк В.К., Довбишук М.Н. А. с. 243377 (СССР). Сверло.– Оубл. в Б. И., 1969, № 16.

7. Романов В.Д. А. с. 29254 (СССР). Способ изготовления фильеров.– Оpubл. 28.02.33.
8. Довбишук М.Н., Витрянюк В.К., Крушинский А.Н., Муха И.М. Исследования возможности получения твердосплавных изделий с переменными физико-механическими свойствами.– Порошковая металлургия, 1966, № 9, с. 37-41.
9. Креймер Г.С. Прочность твердых сплавов.– М.: Металлургия, 1971.– 247 с.
10. Плющ Г.В., Прядко Г.А., Слезко А.И., Остапчук В.И. Получение биметаллических твердосплавных изделий методом мундштучного прессования.– Порошковая металлургия, 1971, № 10, с. 82-87.
11. Третьяков В.И., Емельянова Т.А., Дубинский С.А. и др. Миграция связующей фазы в слоистых изделиях из твердых сплавов WC-Co.– В кн.: Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. М.: Металлургия, 1973, № 14, с. 80-86.
12. Queune, Voisot. Пат. 2223472 (Франция). Ptoduit fritte dur, et son procedede fabrication.– Оpubл. 20.03.73.
13. 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.
14. Лисовский А.Ф. Термодинамика проникновения кобальтового расплава в металлокерамические твердые сплавы // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел.– Киев : Наук. думка, 1972, с. 223-226.
15. Trent E.M. Пат. 1115908 (Англия). Sintered hard metal.– Оpubл. 6.06.68.
16. Пат. 2017153 (Англия). Method of producing composite hard metal bodies/Krupp GMBH. Оpubл. 13.03.72.
17. Бабич М.М. Неоднородность твердых сплавов по содержанию углерода и ее устранение.– Киев : Наук. думка, 1975.– 174 с.
18. Касьян М.В., Тер-Азарьев И.А., Оганесян Р.А. А. с. 509011 (СССР). Способ изготовления многослойных твердосплавных изделий.– Оpubл. в Б. И. 1976, № 36.
19. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах.– Киев: Наук. думка, 1984.– 256 с.
20. Lisovsky A.F. Formation of gradient structures in cemented carbides: theory and practice. "Proceed. of the 1999 Powder Metall. European Conference. Turin, Italy, November 8-10, 1999. Advances in Hard Materials Production" EPMA, London, 1999, pp. 301-306.
21. Лисовский А.Ф., Ткаченко Н.В. Создание градиентных структур в спеченных твердых сплавах // Сверхтвердые материалы.– 1995.– № 1.– С. 27-33.
22. Lisovsky A.F., Tkachenko N.V., Kebko V. Structure of a binding phase in realloyed WC-Co cemented carbides // Intern. Journ. of Refractory Metals and Hard Materials.– Vol. 10, № 1.– P. 33-36.
23. Manlang L., Xiaoying H., Shitian D. et. al. Diffraction contrast study of microstructure and deformation process of WC-Co cemented carbide // Intern. Journ. of Refractory Metals and Hard Materials.– 1983.– Vol. 2, № 3.– P. 129-132.
24. Lisovsky A.F., Tkachenko N.V. Composition and structure of cemented carbides produced by MMT-process // Powder Metal. Intern.– 1991.– Vol. 23, № 3.– P. 157-161.
25. Vassel C.H., Krawitz A.D., Drake E.F., Kenik F.A. Binder deformation in WC-(Co, Ni) cemented carbide composites // Metal. Tran.– 1985.– Vol. 16A.– P. 2309-2317.
26. Зырянов Е.В. Режущие свойства и применение маловольфрамовых твердосплавных пластин с переменным содержанием металлической связки по объему: Автореф. дис. канд. техн. наук.– Томск, 1986.– 16 с.
27. Любимов В.Е., Муха И.М., Витрянюк В.К. Твердосплавные сверла с сердцевиной из высокопрочного сплава // Станки и инструмент.– 1971.– № 9.– С. 36-37.
28. W Lengauer, J Garcia, K Dreyer, I Smid, D Kassel, H-W Daub, G Korb, L Chen. Diffusion-controlled fabrication of functionally graded cermets and hardmetals. "Proceed. of the 1999 Powder Metall. European Conference. Turin, Italy, November 8-10, 1999. Advances in Hard Materials Production" EPMA, London, 1999, pp. 475-482.

*Одержано 30.10.2000 р.*