

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. И.Н. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукописи

ПОНОМАРЕВ Семен Семенович

НЕРАВНОВЕСНОСТЬ СОСТАВА СВЯЗУЮЩЕЙ ФАЗЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

специальность 01.04.07 - физика твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев 1992

Работа выполнена в Институте проблем материаловедения АН Украины

Научный руководитель: чл.-корр. АН Украины, доктор физико-математических наук, профессор
Фирстов С.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Солонин П.М.

доктор технических наук
Майстренко А.Л.

Ведущая организация: Всесоюзный научно-исследовательский
проектный институт тугоплавких ме-
таллов и твердых сплавов

ЛННБ України ім.В.Стефаніка

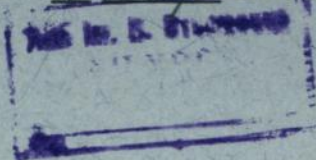


00816363 (R)

Защита состоится 24 "марта" 1992 г. на заседании специ-
ализированного совета Д 016.23.01 в Институте проблем материало-
ведения АН Украины (252680, Киев, ГСП, ул. Кржижановского, 3). *8/4*

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИПИ
АН Украины.

Автореферат разослан 21 "апреля" 1992 г.



Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат технических наук

Д.Б. ПАДЕРНО

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Природа механических свойств материала традиционно рассматривается под углом зрения связи структуры с механическими свойствами. При анализе применения этого подхода к твердым сплавам выяснилось, что исследователи весьма ограниченно трактуют понятие структуры. Под структурой твердого сплава они понимают преимущественно его геометрическую структуру, так как описывают ее исключительно геометрическими параметрами: $d_s, \lambda_b, C_s, N_s, V_s, f_s$ и т.п.

В то же время, в работах М.Г. Лошака, Л.И. Александровой, И.М. Мухи, И.Н. Чапоровой, В.И. Кудрявцевой, А.А. Михайлова и др. исследователей имеются факты, свидетельствующие о том, что некоторые воздействия на твердый сплав, оставляющие его геометрическую структуру практически фиксированной, изменяют его механические свойства. Это означает, что геометрические параметры далеко неполно характеризуют структуру твердого сплава. Очевидно, что в этой ситуации для полноты описания наряду с геометрическими параметрами необходимо рассматривать параметры, характеризующие степень неравновесности структурного состояния. Наиболее важным таким параметром у вольфрамовых твердых сплавов является степень пересыщения состава связующей фазы.

Учет степени неравновесности структурного состояния в связи структуры с механическими свойствами является теоретической основой применения термообработки к твердым сплавам. Проведение исследований в этой области могло бы реабилитировать термообработку твердых сплавов как технологический прием сознательного изменения свойств сплава в желаемом направлении и способствовать его более широкому внедрению в производство. Реализация предлагаемого подхода к поиску решения проблемы повышения механических и эксплуатационных свойств твердых сплавов в настоящее время представляется чрезвычайно актуальной ввиду острейшего вольфрамо-кобальтового дефицита и недостаточного качества выпускаемых твердых сплавов.

Цель и задачи исследования. Основной целью настоящей работы явилось установление закономерностей влияния степени неравновесности состава связующей фазы на механические свойства твердого сплава. Для ее достижения были поставлены следующие задачи.

I. Выявить полный набор параметров, характеризующих неравновесность структурного состояния твердого сплава, и устранить их влияние при изучении связи состава связующей фазы с механическими свойствами.

2. Разработать необходимые методики для аттестации неравновесных структурных состояний и идентификации механизмов разрушения твердых сплавов.

3. Установить связь между неравновесными составами связующей фазы в твердом сплаве и способами их получения.

4. Выявить закономерности влияния степени неравновесности состава связующей фазы на механические свойства твердого сплава.

Основные научные положения, выносимые на защиту.

1. Подход к проблеме понимания закономерностей формирования механических свойств твердых сплавов, заключающийся в учете степени неравновесности структурного состояния в связи структуры с механическими свойствами.

2. Комплекс аналитических методик количественной оже-фрактографии, позволяющий регистрировать толщину, сплошность и состав тонких пленок на поверхности карбидов и осуществлять раздельное определение всех ареальных полей поверхности разрушения. Моделные представления о поверхности разрушения твердого сплава, полученные в результате его применения.

3. Метод определения состава связующей фазы, основанный на использовании математической модели, описывающей кинетику распада твердого раствора вольфрама и углерода в кобальте. Установленная при его применении закономерность, связывающая состав связки с параметрами структуры сплава и режима охлаждения.

4. Эффект и механизм выделения свободного углерода на межфазных границах сплавов групп ВК и ТК при высоких степенях пересыщения состава связующей фазы. Закономерности изменения механизмов разрушения обеих групп сплавов при дестабилизации межфазных границ.

5. Механизм термоупрочнения твердых сплавов при закалке, обусловленный повышением эффективной поверхностной энергии разрушения за счет микрорастрескивания дестабилизированных межфазных границ.

6. Закономерности влияния скорости охлаждения и степени неравновесности состава связующей фазы на механические свойства твердых сплавов.

Научная новизна диссертационной работы. Впервые благодаря использованию комплекса разработанных методик количественной оже-фрактографии детально и количественно описана поверхность разрушения твердых сплавов группы ВК. При этом установлен факт структурно-морфологического подобия тонких слоев связующей фазы, оставшихся на межфазных и межкарбидных границах после прохождения

трещины, определены локальные и интегральные характеристики поверхности разрушения, имеющие важное значение для идентификации и понимания механизмов разрушения твердых сплавов.

На основе математической модели, описывающей кинетику распада твердого раствора связующей фазы, построен метод определения ее состава. Показано, что основными параметрами, определяющими состав связки, являются толщина прослойки и скорость охлаждения сплава после спекания, с ростом которых увеличивается содержание вольфрама и углерода в связующей фазе.

Обнаружен эффект выделения свободного углерода на межфазных границах сплавов групп ВК и ТК. Показано, что выделение свободного углерода является следствием высокой степени неравновесности состава связующей фазы и кинетики диффузионных процессов ее распада при охлаждении. Определена область существования термодинамически стабильных границ. Установлена более высокая стабильность границ $(Ti, W)C-Co$ по сравнению с границами $WC-Co$.

Установлена смена механизма разрушения твердых сплавов при дестабилизации межфазных границ. Показано, что выделение свободного углерода приводит к смене механизма разрушения обеих групп сплавов как на микро-, так и на мезоуровне.

Впервые рассмотрена, показана и учтена роль состояния внутренних поверхностей раздела в формировании механических свойств твердых сплавов. Установлены закономерности изменения ударной вязкости, прочности при изгибе и твердости сплавов групп ВК и ТК в зависимости от степени неравновесности состава связующей фазы.

Практическая ценность работы. Установленное в работе соответствие между структурными состояниями и способами их получения легко позволяет полученные результаты и обнаруженные закономерности при исследовании влияния степени неравновесности состава связующей фазы на механические свойства твердых сплавов использовать в плоскости практических интересов.

Выработанные представления могут быть практическим руководством для сознательной оптимизации режимов термообработки; поиска новых структурных состояний, обеспечивающих повышение механических и эксплуатационных свойств, и способов их создания; выбора области рационального применения термообработанного твердого сплава. Они могут служить основой для распространения исследований и практических применений идеи создания неравновесных структурных состояний с целью повышения механических свойств на другие группы твердых сплавов как родственные группам ВК и ТК (ВН), так и более отпаленные (безвольфрамовые твердые сплавы); для изучения

механизмов износа и закономерностей пегралации структуры твердого сплава при бурении и резании.

Разработанные методики количественной оже-фрактографии и метод определения состава связующей фазы могут быть перенесены на другие классы материалов и использованы в исследовательской практике.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы поклапывались и обсулпались на 6-th *International Symposium "High-Purity Materials in Science and Technology" (Dresden, 1985)*, V и VI Всесоюзных конференциях "Физика разрушения" (Черновцы, 1985. Киев, 1989), конференции молодых ученых ИПМ АН УССР "Порошковая металлургия и керамическая технология" (Киев, 1986), XI и XII Всесоюзных конференциях "Физика прочности и пластичности металлов и сплавов" (Куйбышев, 1986 и 1989), *European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (Stuttgart, 1987)*, Всесоюзной научно-технической конференции "Проблемы повышения технического уровня производства металлов и сплавов" (Донецк, 1987), семинаре "Актуальные проблемы прочности" (Новгород, 1988), конференции молодых ученых и специалистов "Физическое материаловедение и физико-химические основы создания новых материалов" (Львов, 1989), I Всесоюзной школе-семинаре "Структура и химическая микронеоднородность в материалах" (Киев, 1990).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 13 работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 211 страницах машинописного текста. Она содержит 31 рисунок, 4 таблицы и список литературы из 144 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации обосновывается актуальность работы, ставится цель исследования, отмечаются основные новые результаты, полученные при выполнении работы, формулируются положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена анализу современных представлений о связи структуры с механическими свойствами и влиянии термической обработки на состояние твердого сплава с целью улучшения его механических и эксплуатационных характеристик.

В первом разделе рассмотрены представления о структуре твердых сплавов и ее дефектах, дан обзор экспериментальных данных по

механическим свойствам, механизмам деформации и разрушения, обобщены модели, связывающие структуру с механическими свойствами. Показано, что исследователи ограниченно трактуют понятие структуры. Они не учитывают роль внутренних поверхностей раздела в формировании механических свойств твердого сплава и изменчивость свойств его структурных элементов, обусловленную отклонением их структурного состояния от равновесного.

Во втором разделе обсуждаются представления об эволюции структурного состояния твердого сплава в неравновесных процессах. Подчеркивается, что большая их часть базируется на данных, полученных на модельных сплавах, а вопрос о корректности их перенесения на связку в твердом сплаве не рассматривается. Отмечается противоречивость результатов определения состава связки, микро- и макронапряжений и наличие различных мнений о влиянии указанных факторов на механические свойства. Указывается на отсутствие данных о влиянии степени неравновесности структурного состояния на механизмы разрушения твердого сплава.

В третьем разделе изложены взгляды различных исследователей на механизмы термоупрочнения и приведены данные о влиянии режимов термообработок на механические свойства твердых сплавов. Отмечается противоречивость результатов по применению термообработок к твердым сплавам и отсутствие общепризнанных представлений о физической природе термоупрочнения. Указывается на отсутствие, кроме эмпирических, каких-либо принципов выбора режимов термообработки, приводящих к повышению свойств конкретных сплавов.

В заключении главы ставятся задачи настоящей работы.

Во второй главе описаны использованные в работе материалы и стандартные методы исследования. Объектами исследования являлись твердые сплавы групп ВК (ВК6 и ВК8)* и ТК (ТК15К6 и ТК10). Они были изготовлены промышленным способом по традиционной технологии спекания в водороле. Все указанные сплавы удовлетворяли требованиям ГОСТ 3382-74 "Сплавы твердые спеченные".

Структурные исследования выполнялись методами оптической металлографии, просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг и растровой электронной микроскопии.

Состав и химическая неоднородность твердых растворов вольфрама и углерода в кобальте изучались методом рентгеноспектрального микроанализа на приборе *Superprobe* 733. Микрохимия внутренних поверхностей раздела в твердых сплавах исследовалась методом оже-электронной спектроскопии на приборе *JAMP-MS*, оснащенном растровой приставкой, позволяющей проводить локальный анализ, и

устройством для приготовления поверхности разрушения образцов в высоковакуумной камере прибора.

В качестве термообработок использовали нагрев до температуры 1200°C с последующим охлаждением в различных средах (в печи, в песке, на воздухе, в масле, мелными шинами и т.п.), что обеспечило широкий диапазон скоростей охлаждения и, соответственно, широкий интервал изменения степени неравновесности состава связующей фазы.

Механические испытания на изгиб и ударную вязкость, а также измерение твердости проводились по стандартным методикам.

Третья глава посвящена разработке и применению комплекса аналитических методик количественной оже-фрактографии, предназначенного для изучения тончайших деталей поверхности разрушения, распознавания различных мод механизма разрушения, создания модельных представлений о поверхности разрушения и количественного ее описания.

В общем случае попавляющая часть поверхности разрушения сплавов группы ВК занимает фasetки границ карбидов WC , значительно меньшую ее долю - участки объемной связки и довольно малую ее часть - фasetки скола зерен WC . Основные трудности при изучении поверхности разрушения связаны с фasetками карбидных границ (участки объемной связки и транскристаллитного скола карбидов можно легко распознать и дать им описание). Это множество представлено на поверхности разрушения фasetками межфазного и межкарбидного типа. Лишь на малой доле межфазных границ присутствуют следы объемной связки (паутинообразный узор), по которым их можно идентифицировать. Основная же их часть, как и межкарбидные фasetки, выглядит идеально гладкой. Для понимания механизмов разрушения твердого сплава необходимо уметь различать два этих типа границ.

Изучение гладких фasetок карбидных границ при помощи оже-микроскопа показало, что практически все они покрыты тонкими пленками кобальта. Наличие пленок связки на межкарбидных границах обусловлено тем, что в структуре твердого сплава контакты $WC-WC$, которые макроскопически выглядят смежными, в попавляющем числе случаев содержат адсорбированный кобальт. Определение морфологических параметров указанных пленок представляло особый интерес, так как, с одной стороны, они содержат информацию о характере прохождения третиной межфазных и межкарбидных контактов, а с другой стороны, по ним, если они различаются, можно было бы различить эти типы границ.

Для определения основных морфологических признаков кобальтовых пленок был использован метод локальной оже-электронной спектроскопии. Он предоставляет нам параметры, чувствительные к их толщине (h_{Co}), сплошности (γ_{Co}) и составу (C_W). Так, для интенсивностей оже-пиков кобальта и вольфрама энергии E в случае локальной схемы регистрации оже-спектров с поверхности гладких фасеток карбидных границ справедливы выражения:

$$I_{Co}(E) = \gamma_{Co} C_{Co} I_{Co}^{\infty}(E) [R_{WC}(E)/R_{Co}(E)] \{1 - \exp[-h_{Co}/\lambda_{Co}(E) \cos \theta]\}, \quad (1)$$

$$I_{WC}(E) = I_1(E) + I_2(E) + I_3(E), \quad (2)$$

где $I_{Co}^{\infty}(E)$ - интенсивность оже-пика Co энергии E от объемного образца; член в квадратных скобках учитывает эффект обратного рассеяния электронов подложкой из WC ; член в фигурных скобках описывает усечение зоны выхода оже-излучения в пленке Co по отношению к объемному образцу; $I_1(E) = (1 - \gamma_{Co}) I_{WC}^{\infty}(E)$ - вклад в интенсивность оже-пика W от непокрытого участка подложки; $I_2(E) = \gamma_{Co} I_{WC}^{\infty}(E) * \exp[-h_{Co}/\lambda_{Co}(E) \cos \theta]$ - вклад от участка подложки, экранированного кобальтовой пленкой; $I_3(E) = \gamma_{Co} C_W I_{WC}^{\infty}(E) \{1 - \exp[-h_{Co}/\lambda_{Co}(E) \cos \theta]\}$ - вклад от W , растворенного в кобальтовой пленке. У кобальта использовались аналитические низко- и высокоэнергетический оже-пики с энергиями 53 и 775 эв, а у вольфрама - оже-пики с энергиями 169 и 1736 эв. На основе (1) и (2) были построены выражения для отношения интенсивностей оже-пиков кобальта, вольфрама и вольфрама к кобальту. Три указанных уравнения легко разрешаются относительно интересующих нас структурно-морфологических параметров кобальтовой пленки: h_{Co} , γ_{Co} и C_W . Отношение интенсивностей оже-пиков Co и W удобно представить в виде графических зависимостей (рис. 1, а, б). Пользуясь ими, по экспериментально измеренным значениям отношений интенсивностей можно легко определить параметры h_{Co} в монослоях (м.с.) и γ_{Co} . Результаты опробования этих методов на сплаве ВК6 приведены в виде распределений пленок по толщине и сплошности на рис. 1, в, г. Для сплава ВК6 среднее значение толщины пленок составило 4.5 м.с., их сплошности - 0.8 и содержание W в них - около 3 ат. %. Отсутствие бимодальности в представленных на рис. 1, в, г распределениях означает, что морфологические параметры пленок, лежащих на фасетках межкарбидных и межфазных границ, одинаковы. Следовательно, по морфологии пленок два типа границ разделить нельзя.

Основная задача количественной оже-фрактографии, заключающаяся в определении ареальных долей структурных элементов на поверхности разрушения, решалась с использованием мелельных представлений о поверхности разрушения твердого сплава; построенных на

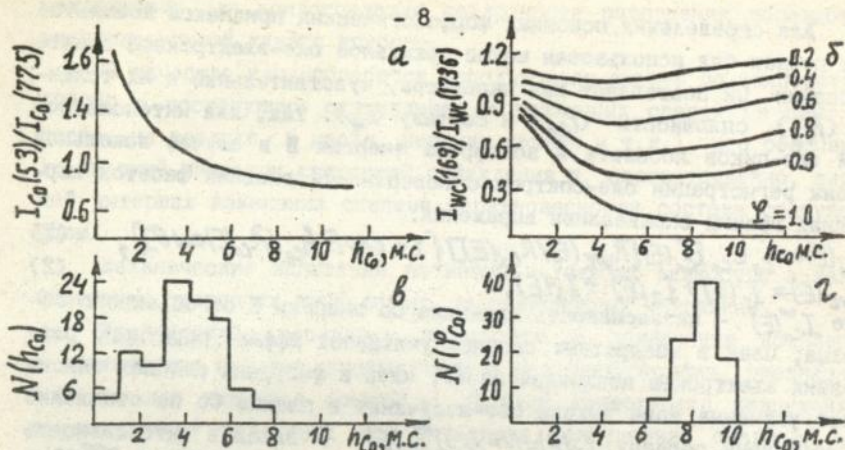


Рис. 1. Зависимости отношения интенсивностей оже-пиков Co (а) и W (б) от толщины кобальтовой пленки в монослоях. Распределения кобальтовых пленок по толщине (в) и сплошности (г) для сплава ВК6.

основе полученной информации о ее тонких деталях. Через структуру твердого сплава типа ВК возможны четыре способа распространения трещины: по телу карбида, через связку, по межкарбидной и межфазной границе. Этим четырем способам распространения трещины соответствуют ареальные поля A_c , A_b , A_{cc} и A_{cb} . При их отыскании использовались выражения для интенсивностей оже-пиков W и Co , в отличие от предыдущего случая, для схемы регистрации оже-спектров с представительных площадей поверхности разрушения. Они имеют вид

$$I_{Wc}(E) = I_{Wc}^{\infty}(E)A_c + [I_1(E) + I_2(E) + I_3(E)](A_{cc} + 0.5A_{cb}) + I_{Wc}^{\infty}(E)[R_{Co}(E)/R_{Wc}(E)](A_b + 0.5A_{cb}), \quad (3)$$

$$I_{Co}(E) = [I_{Co}^{\infty}(E)(A_b + 0.5A_{cb}) + I_0(E)(A_{cc} + 0.5A_{cb})](1 - C_w), \quad (4)$$

где все обозначения совпадают с введенными в (1) и (2).

В качестве уравнений для нахождения ареальных полей были взяты выражения для отношения интенсивностей оже-пиков W и оже-пиков Co , а также условие равенства суммы всех ареальных полей единицы. Выражение для отношения интенсивностей оже-пика W и Co является следствием первых двух уравнений. Решение указанной системы для сплава ВК6 привело к следующему результату: $A_c \approx 0$; $A_{cc} + 0.5A_{cb} \approx 0.7$; $A_b + 0.5A_{cb} \approx 0.3$. Неполное разделение ареальных полей явилось следствием неразличимости межфазных и межкарбидных границ.

С целью описания поверхности разрушения твердого сплава несоставными параметрами был предложен оригинальный метод разделения межфазных и межкарбидных границ. Он заключается в использова-

нии эффекта выпеления свободного углерода на межфазных границах, который подробно описан в пятой главе, в качестве способа нанесения меток на межфазные границы, по которым их можно было бы отличить от межкарбиновых границ. Термообработки, приводящие к выпелению свободного углерода, не изменяют значений ареальных долей. Однако в этом случае на поверхности разрушения межфазные границы покрыты уже не пленкой Co , как ранее, а пленкой C . Последнее обстоятельство отражается на интенсивности оже-пиков Co и C . Так, выражение для интенсивности оже-пика Co на сплаве с пленками C имеет вид

$$I'_{Co}(E) = [I'_{Co}(E)(A_B + 0.5A_{CB}) + I_o(E)A_{CC}](1 - C_w). \quad (5)$$

В качестве четвертого уравнения для старой системы было взято отношение интенсивностей оже-пиков Co на сплаве с метками. Это позволило разделить все ареальные доли. Решение новой системы для сплава ВКБ дало следующий результат: $A_C \approx 0$; $A_{CC} \approx 0.56$; $A_{CB} \approx 0.28$; $A_B \approx 0.16$.

В четвертой главе изложены вопросы, связанные с аттестацией неравновесных составов связующей фазы и способами их получения. В ней также рассмотрена проблема отделения влияния состава связки на механические свойства от влияния других факторов.

При анализе литературы по эволюции структурного состояния твердого сплава в неравновесных процессах было показано, что оно может отклоняться от равновесного за счет изменения не только состава связки, но и напряженного состояния сплава. Неизменность напряженного состояния сплава при варьировании состава связки осуществлялось следующими средствами. Постоянство уровня межфазных термических напряжений при определении механических свойств обеспечивалось фиксацией температуры испытания*). Отсутствие остаточных макронапряжений закалочной природы достигалось подбором режима термообработки, не сопровождающегося термопаром в момент начала охлаждения. В тех случаях, когда не удавалось избежать термоупара (закалка в масло), закалочные макронапряжения в значительной степени снимались путем шлифовки боковых поверхностей образца.

Для аттестации состава связки был разработан метод его определения, опирающийся на использование математической модели, описывающей кинетику распада твердого раствора связующей фазы. Реа-

*) Д.Н.Иващенко, С.С.Пономарев, А.В.Шатов. Закономерности формирования межфазных термических напряжений и прочность твердых сплавов // В кн.: Электрон. микроск. и прочн. матер. Киев. 1989. с. 102-113.

лизация такого подхода вместо использования какого-либо метода измерения состава связки позволила установить связь между степенью пересыщения твердого раствора связки и параметрами структуры сплава и режима охлаждения.

Опираясь на литературные данные и результаты исследования тонких фольг твердых сплавов на просвет, построение модели распада твердого раствора основывалось на следующих положениях и допущениях. Выделение из связки избыточного W и C при охлаждении происходит путем их осаждения на имеющихся в сплаве зернах карбида W_6C . Эта реакция распада является диффузионно-контролируемой. Более того, в силу отсутствия у C независимого стока, скорость этой реакции контролируется исключительно транспортом W , как элемента с минимальной диффузионной подвижностью. Для расстояния, на которое происходит диффузия W за время τ , справедливо выражение $L^2 = 2 D_w(\tau) \tau$. Заменяв в нем L на половину толщины прослойки связки, получим

$$\tau = \lambda^2 / 8 D_w(\tau), \quad (6)$$

где τ характеризует уже время восстановления равновесного состава связки посредством диффузии.

Суть метода определения состава связки по зависимости $\tau(T)$ иллюстрирует рис. 2,а. На нем приведены некоторый режим охлаждения сплава $T(t)$ и зависимость $\tau(T)$ для прослойки толщиной 0.6 мкм. Наклон касательной для первой кривой характеризует скорость охлаждения, а для второй - скорость восстановления равновесного состава. В области высоких температур она значительно выше скорости охлаждения. Здесь успевает происходить распад твердого раствора и состав связки при охлаждении следует кривой растворимости диаграммы равновесия. Начиная с температуры T_x , где наклон касательных к обеим кривым одинаков, происходит отставание состава от равновесного и быстрая его фиксация, так как скорость восстановления равновесного состава резко падает. Зная характеристическую температуру T_x по равновесной диаграмме легко определить состав связки. Предложенный метод определения состава связки показал удовлетворительное согласие с экспериментом.

Результаты использования этого метода представлены на рис. 2,б. Из них следует, что содержание W и C в прослойке связки повышается с ростом ее толщины и скорости охлаждения. Последнее обстоятельство обуславливает крайнюю неоднородность по составу связующей фазы в твердом сплаве по причине сильного различия в нем прослоек по толщине.

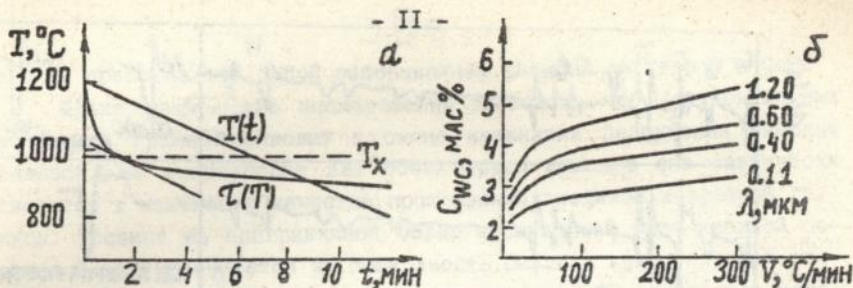


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая метод определения состава связующей фазы (а). Зависимость состава прослойки связки от скорости охлаждения для набора значений ее толщины (б).

Пятая глава посвящена изучению механизмов термоупрочнения и закономерностям влияния степени неравновесности состава связующей фазы на механизмы разрушения и механические свойства твердых сплавов групп ВК и ТК. Изменение состава связки достигалось варьированием скорости охлаждения от 1200°C , геометрическая структура и напряженное состояние сплава при этом оставались фиксированными.

При исследовании поверхности разрушения твердых сплавов с возрастающей степенью пересыщения состава связующей фазы методом оже-электронной спектроскопии было обнаружено присутствие в них углерода в различных состояниях. Этот факт наглядно иллюстрируется формами пика углерода в оже-спектрах, представленных на рис. 3, а, б, в. Для удобства увеличенные и вынесенные оже-пики углерода приведены с правой стороны соответствующих им спектров. Такая их эволюция свидетельствует о том, что углерод в сплавах изменяет свое состояние от связанного в карбидах (рис. 3, а) до свободного (рис. 3, в), проходя через суперпозицию указанных состояний (рис. 3, б). Локальным зондированием удалось установить, что свободный углерод в сплавах выпадает на фасетках межфазных границ в виде тонких пленок. С повышением скорости охлаждения, а следовательно, и с ростом степени пересыщения состава связки, увеличивается как доля межфазных границ, покрытых углеродными пленками, так и мощность самих пленок. При этом сначала наступает дестабилизация межфазных границ типа $WC-C_0$, а затем, уже при более высоких скоростях охлаждения, происходит выпеление углерода на межфазных границах типа $(Ti,W)C-C_0$.

Рассматривая вопрос о механизме дестабилизации межфазных границ, прежде всего, отмечено, что выпеление свободного углерода связано не с изменением общего состава сплава, а с его перераспре-

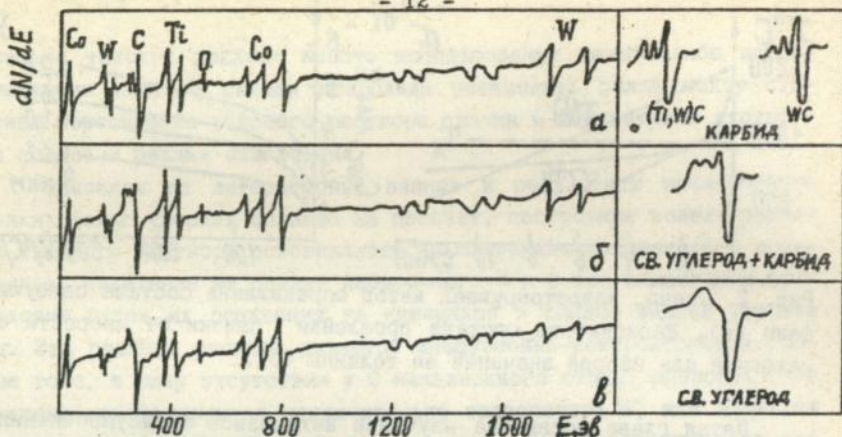


Рис. 3. Типичные оже-электронные спектры, снятые с больших площадей поверхностей разрушения твердого сплава Т15К6, охлажденного от 1200°C со скоростью 3 (а), 30 (б) и 300°C/мин (в).

репелением, так как первое обстоятельство было исключено принятыми мерами. Показано, что причиной перераспределения состава в твердом сплаве при охлаждении является зависимость растворимости W и C в связке от температуры, их сильно различающаяся диффузионная подвижность в кобальте и отсутствие у них независимых друг от друга стоков (межфазную границу $WC-Co$ они могут пересекать только в стехиометрическом соотношении). В результате распада твердого раствора при охлаждении в направлении поперек прослойки связки формируется концентрационный профиль W в виде симметричной выпуклой кверху кривой. Вглубь от межфазной границы концентрация W возрастает по причине поавленности диффузии на большие расстояния при понижении температуры. Указанное распределение W порождает в связке подобное себе по форме распределение напряжений. Область более высокой диффузионной подвижностью и отсутствием независимого от W стока, профиль которого заморожен, в созданном W поле напряжений распределение C принимает наиболее выгодную энергетически форму. Энергетически выгодным является распределение C , имеющее компенсационный характер по отношению к распределению W . Другими словами, в связке происходит расслоение твердого раствора, в отличие от W , вглубь от межфазной границы концентрация C уменьшается. Фазовое превращение происходит на границе, так как там облегчено зарождение. Оно происходит тогда, когда степень пересыщения твердого раствора имеет уровень не ниже некоторого критического. Свободный C выделяется потому, что приграничный слой

связки представляет собой пересыщенный твердый раствор С в Со.

Фрактографические исследования показали, что нестабилизация мефазных границ приводит к смене механизма разрушения твердых сплавов. На микроуровне для обеих групп сплавов она фактически сводится к изменению качества прохождения трещиной мефазной границы. Трещина из приграничной области связующей фазы шириной порядка 1 мкм перемещается на поверхность раздела между пленкой свободного углерода и связкой. На сплавах группы ТК происходят изменения и в мезомеханизме разрушения. Из-за более низкой термодинамической стабильности мефазной границы $WC-C_0$ на поверхности разрушения возрастает ареальная доля карбида WC за счет уменьшения ареальной доли комплексного карбида. Смена механизма разрушения на мезоуровне у сплавов группы ВК проявляется в уменьшении ареальной доли связующей фазы за счет возрастания ареальной доли фазеток карбидов мефазных границ и имеет место лишь на сплавах с толстыми прослойками связки. Показано, что смена мезомеханизма разрушения на сплавах с тонкими прослойками блокируется стремлением трещины к мефазной поверхности при прохождении вдоль прослойки связки в сплаве с чистыми по углероду границами, которое обусловлено уменьшением ее энергозатрат на распространение посредством геометрического стеснения пластической зоны.

Влияние скорости охлаждения и состава связующей фазы на механические свойства твердых сплавов проиллюстрированы на примере двух типов сплавов с одинаковым количеством связки (Таблица I). С увеличением степени пересыщения твердого раствора как прочность при изгибе, так и ударная вязкость падают. Однако в области промежуточных значений составов связки и скоростей охлаждения обе характеристики проходят через локальный максимум. Твердость обоих сплавов практически не изменяется. Характер паведения приведенных здесь механических свойств в зависимости от скорости охлаждения, хорошо согласуется с известными результатами И.М.Мухи.

Для объяснения физической природы максимума в зависимостях прочности и ударной вязкости от скорости охлаждения в работе предложен механизм термоупрочнения. Его суть состоит в том, что повышение скорости охлаждения приводит к возникновению в сплаве дефектов, представляющих из себя выделившиеся на мефазных границах пленки свободного углерода. При увеличении их количества в сплаве последовательно создаются конфигурации изолированных, взаимодействующих и связанных дефектов. В случае конфигурации взаимодействующих дефектов их микрорастрескивание при нагружении повышает эффективную поверхностную энергию разрушения. Это, в свою очередь,

Таблица I. Состав связки и механические свойства твердых сплавов.

СПЛАВ	!!	BK6			!!	TI5K6		
$V_{\text{охл.}}$, °C/мин	!! 3	! 30	! 120	! 200	!! 3	! 30	! 300	
C_{WC} , мас. %	!! 2.3	! 2.9	! 3.4	! 3.9	!! 2.4	! 3.0	! 4.1	
$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа	!! 1780	! 1620	! 1730	! 1400	!! 1180	! 1020	! 540	
$KC \cdot 10^4$, Дж/м ²	!! 3.0	! 2.4	! 2.9	! 2.1	!! 1.7	! 1.4	! 1.3	
HV, МПа	!! 13000	! 13000	! 13100	! 13100	!! 16700	! 16700	! 16800	

обеспечивает рост прочности и ударной вязкости. Описанный механизм подтверждается данными метода акустической эмиссии. На основе предложенных представлений о механизме термоупрочнения проведен анализ оптимизации температуры под закалку, из которого следует, что для достижения максимальной прочности с ростом количества связующей фазы необходимо повышать долю поврежденных границ в сплаве и уменьшать степень их повреждения.

В заключение показано, что закон формирования механических свойств твердых сплавов со слабыми границами не может быть удовлетворительно описан аппликативными моделями. Так как их свойства определяются уже не только свойствами компонентов, но и состоянием внутренних поверхностей раздела.

ВЫВОДЫ

1. Предложен и реализован новый подход к проблеме понимания закономерностей формирования механических свойств твердых сплавов, заключающийся в учете степени неравновесности структурного состояния в связи структуры с механическими свойствами.

2. На основе метода локальной оже-электронной спектроскопии с высоким пространственным разрешением разработан комплекс аналитических методик для изучения мельчайших деталей поверхности разрушения твердых сплавов, позволяющий обнаружить присутствие тончайших пленок на поверхности карбидов и оценить их толщину, состав и степень сплошности.

3. Решена основная задача количественной оже-фрактографии, заключающаяся в определении ареальных полей структурных элементов на поверхности разрушения. Впервые поверхность разрушения твердого сплава была описана несоставными параметрами. Полное разделение ареальных полей осуществлено при помощи оригинального по идее и реализации метода, использующего эффект выделения свободного углерода на межфазных границах в качестве способа нанесения на

них меток, обеспечивающих возможность отличить их от межкарбидных границ.

4. Благодаря применению разработанного комплекса метолик количественной оже-фрактографии получена детальная информация о поверхности изломов твердых сплавов. На ее основе построены реалистические модельные представления об их поверхности разрушения.

5. На основе математической модели, описывающей кинетику распада твердого раствора связующей фазы при произвольном режиме охлаждения, построен метод определения ее состава. Его использование позволило установить связь между степенью неравновесности состава связки и параметрами структуры сплава и режима охлаждения. Показано, что основными параметрами, определяющими состав связки, являются толщина прослойки и скорость охлаждения, с ростом которых увеличивается содержание C и W в связующей фазе. Высокий уровень неоднородности состава связки обусловлен значительным различием толщины прослоек в твердом сплаве.

6. Обнаружен эффект выделения свободного углерода на межфазных границах сплавов групп ВК и ТК при высоком содержании W и C в связующей фазе. Определена область существования термодинамически стабильных границ. Показано, что выделение свободного углерода является следствием высокой степени неравновесности состава связующей фазы и кинетики процесса ее распада при охлаждении. Более высокая стабильность границ $(T_i, W)C - C_0$ по сравнению с границами $WC - C_0$ обусловлена возможностью комплексных карбидов растворять в себе избыточный углерод благодаря наличию широкой области гомогенности по углероду.

7. При выделении свободного углерода на межфазных границах установлена смена механизма разрушения твердых сплавов, суть которой для обеих групп сплавов на микроуровне сводится к тому, что трещина при прохождении межфазной границы из приграничной области связующей фазы шириной около 1 нм перемещается на поверхность раздела между пленкой углерода и связкой. На сплавах группы ТК имеют место изменения и в мезомеханизме разрушения: ареальная доля карбида WC на поверхности разрушения возрастает из-за более низкой стабильности его межфазной границы. Смена механизма разрушения на мезоуровне у сплавов группы ВК проявляется в уменьшении ареальной доли связующей фазы и имеет место лишь на сплавах с толстыми прослойками связки. На сплавах с тонкими прослойками она подавлена эффектом притяжения трещины к межфазной границе.

8. Показано, что стремление трещины к межфазной границе при распространении вдоль прослойки связано с эффектом ее притяжения

к поверхности раздела. Этот эффект обусловлен уменьшением энергозатрат трещины на распространение посредством геометрического стеснения пластической зоны.

9. Предложен механизм термоупрочнения твердых сплавов при закалке. Его суть состоит в том, что термообработкой в сплаве создается определенная конфигурация взаимодействующих дефектов, представляющих из себя дестабилизированные мефазные границы. Микрорастрескивание дефектов при нагружении повышает эффективную поверхностную энергию разрушения, что, в свою очередь, приводит к росту прочности и ударной вязкости. Описанный механизм подтверждается данными метода акустической эмиссии.

10. Показано, что закон формирования механических свойств твердых сплавов со слабыми границами не может быть удовлетворительно описан аппликативными моделями. Их свойства определяются уже не только свойствами компонентов, но и состоянием внутренних поверхностей раздела. С ростом количества слабых границ идет характерное падение механических свойств с локальным максимумом. Эта закономерность обусловлена эволюцией структуры при накоплении дефектов.

Основные положения диссертации опубликованы в работах.

1. Ivashchenko Y.N., Ponomarev S.S., Firstov S.A. Investigations of Interphase Surfaces in Many-Phase Alloys by AES// High-Purity Mater. in Sci. and Tech: Abstr. of 6-th Intern. Symp.-Dresden: 1985.-Part II.-p.215.

2. Иващенко Ю.Н., Пономарев С.С., Фирстов С.А. и др. Исследование поверхности разрушения сплава Т15К6 методом оже-электронной спектроскопии// Физика разрушения: Тез. докл. V Респуб. конф.- Киев: ИПМ АН УССР, 1985.-с.152.

3. Иващенко Ю.Н., Пономарев С.С., Фирстов С.А. и др. Влияние термической обработки на механизм разрушения твердого сплава Т15К6// Физико-химическая механика материалов.-1985.-№6.-с.34-37.

4. Иващенко Ю.Н., Подрезов Ю.Н., Пономарев С.С. и др. Состав межфазных границ, трещиностойкость и особенности разрушения твердых сплавов// Физ. прочн. и пласт. метал. и спл.: Тез. докл. XI Всес. конф.- Куйбышев: КПТИ, 1986.-с.157-158.

5. Ivashchenko Y.N., Ponomarev S.S., Firstov S.A. et al. Study of Powder Surfaces and Interfaces in Powder Materials by Auger Spectroscopy// Abstr. of ECASIA-87.-Stuttgart:-1987.-p.179.

6. Иващенко Ю.Н., Пономарев С.С., Фирстов С.А. Количественная оже-фрактография твердых сплавов системы ВК// Структ., мех. св. и

разр. реал. крист.: Сб. науч. труд. - Киев: ИПМ АН УССР, 1988. - с. 139-146.

7. Иващенко Ю.Н., Пономарев С.С., Фирстов С.А. и др. Локальный оже-микроскопический анализ твердых сплавов // Актуальные проблемы прочности: Тез. докл. - Новгород: НИИ, 1988. - с. 86.

8. Иващенко Ю.Н., Пономарев С.С., Шатов А.В. К вопросу о методологии при изучении связи структуры с механическими свойствами // Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. науч. трудов - Киев: ИПМ АН УССР, 1989. - с. 118-126.

9. Пономарев С.С., Фирстов С.А., Шатов А.В. и др. Влияние термической обработки на химическую неоднородность твердых сплавов и связь с механическими свойствами // Физ. прочн. и пласт. метал. и спл.: Тез. докл. - Куйбышев: КуйПИ, 1989. - с. 207-208.

10. Иващенко Ю.Н., Пономарев С.С., Фирстов С.А. Неравновесность структурного состояния и прочность твердых сплавов // Физика разрушения: Тез. докл. - Киев: ИПМ АН УССР, 1989. - ч. 1. - с. 52.

11. Иващенко Ю.Н., Пономарев С.С., Фирстов С.А., Шатов А.В. Закономерности формирования химической неоднородности в связке твердых сплавов при термообработке // Структ. и хим. микронеодн. в метал.: Тез. докл. - Киев: ИПМ АН УССР, 1990. - с. 184-186.

12. Иващенко Ю.Н., Пономарев С.С., Шатов А.В. Закономерности изменения состава связующей фазы в твердых сплавах при термическом воздействии // Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. науч. труд. - Киев, 1991. - с. 43-58.

13. А.с. №1422509(СССР). Способ получения биметаллического режущего инструмента / А.А. Михайлов, С.А. Фирстов, С.С. Пономарев и др.

СМ

Подписано в печать 14.10.92. Формат 60x84/16. Печать офсетная. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,8 Усл. кр.-отт. 1,3. Уч. изд. л. 1,0 Тираж 120 экз. Заказ 1200.

Институт проблем материаловедения АН Украины.
252680, ГСП, г. Киев, ул. Кржижановского, 3.

Ротапринт Института проблем материаловедения АН Украины
252680, ГСП, г. Киев, ул. Кржижановского, 3.

467928



AB 25.781

