

на правах рукопису

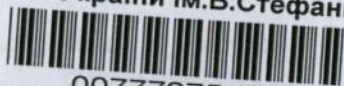
Шатов Олександр Володимирович

ФОРМУВАННЯ КРИСТАЛІВ ωC У ТВЕРДИХ СПЛАВАХ
ТА ВПЛИВ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛННБ України ім. В. Стефаніка



00777275 (Z)

АВ 31.411
лем матеріалознавства НАН України

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Фірстов С.О.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
Солонін Ю.М.

доктор технічних наук
Лошак М.Г.

Провідна організація: Донецький фізико-технічний інститут
НАН України

Захист відбудеться "24" 1 1995 р. о 14 год на
засіданні спеціалізованої ради Д 016.23.01 в Інституті проблем
матеріалознавства НАН України (Київ, вул. Кржижанівського, 3).

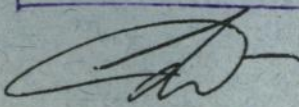
Відгуки на автореферат, завірені печаткою установи, прохаємо
надсилати за адресою: 252680, Київ-142, вул. Кржижанівського 3,
Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Вченому секретарю
релі спеціалізованої ради Д 016.23.01 Падерно Ю.Б.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Ін-
ституту проблем матеріалознавства НАН України.

Автореферат разіслано "25" 11 1994 р.

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

Вчений секретар
спеціалізованої ради


Ю.Б. Падерно

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. При вивченні структури утворення твердих сплавів у процесі рідкофазного спікання найбільша увага традиційно приділяється зміні таких параметрів геометричної структури, як середній розмір карбідних кристалів, суміжність карбідних кристалів та середня довжина пробігу у зв'язуючій фазі. Зміна цих параметрів відбувається у напрямку зниження поверхневої енергії системи. Але зниження поверхневої енергії системи також відбувається за рахунок набування карбідними кристалами характерної форми. Стосовно форми кристалів WC у твердих сплавах відомо, що їх огранення завершується у перші хвилини рідкофазного спікання, у результаті чого кристали WC набувають форми правильної трикутної призми з чіткою огранкою. Пересічною є думка, що форма кристалів WC однакова у твердих сплавах і тому для порівняння мікроструктур можливо використання стереологічних характеристик. Але із порівняння мікроструктур та форм кристалів WC у різних сплавах WC-Co, наведених у роботах Чернявського К.С., Чапорової І.Н., Трет'якова В.І., Кортєвіля Дж. та Понса Л., впливає, що форма кристалів WC може змінюватися від більш рівномірно опуклої до більш сплюсненої, залишаючись при цьому правильною трикутною призмою.

Таким чином, становить інтерес вивчення закономірностей формоутворення кристалів WC у твердих сплавах та виділення умов і параметрів, що впливають на їх форму. Проведення цих досліджень дозволить навчитися керувати формою кристалів WC, вивчити закономірності впливу форми кристалів WC на структуру, механічні властивості та руйнування твердих сплавів. Пошук нових можливостей зміни структури твердих сплавів з метою підвищення їх механічних властивостей уявляється надзвичайно актуальною задачею, враховуючи великий дефіцит вольфраму та металів зв'язуючої фази твердих сплавів.

Мета та задачі дослідження. Головною метою цієї роботи було з'ясування закономірностей формоутворення кристалів WC у твердих сплавах, вивчення можливостей змінення форми кристалів WC та впливу змінення форми кристалів WC на структуру, механічні властивості та руйнування твердих сплавів. Для її досягнення були поставлені наступні задачі:

1. Розглянути процес формоутворення карбідних кристалів у твердому сплаві та визначити параметри та умови, що змінюють їх форму.
2. Вивчити можливість та закономірності змінення форми кри-

талів WC у твердих сплавах при введенні домішки, сегреуючої на міжфазну межу.

3. Розробити фактор форми, чутливий до змінення відношення довжин ребер кристалів WC , та методику його вимірювання.

4. Вивчити закономірності впливу змінення форми кристалів WC на структуру твердого сплава.

5. Вивчити закономірності впливу змінення форми кристалів WC на механічні властивості та руйнування твердих сплавів.

Основні наукові положення, що виносяться на захист.

1. Ефект та механізм змінення форми кристалів WC при введенні домішок титану у твердий сплав WC-Ni .

2. Універсальний фактор форми - ступінь рівновісності форми кристалів WC , - що має велику чутливість до змінення відношення довжин ребер кристалів WC у твердих сплавах та методика його вимірювання.

3. Ефект зниження суміжності кристалів WC у твердих сплавах WC-Ni при зниженні ступеня рівновісності форми кристалів WC .

4. Закономірності впливу змінення ступеня рівновісності форми кристалів WC на механічні властивості та руйнування твердих сплавів WC-Ni .

Наукова новизна дисертаційної роботи. Вперше розглянуто процес структуроутворення твердих сплавів, враховуючи особливості формоутворення кристалів WC . Показано, що при рідкофазному спіканні твердих сплавів кристали WC набувають деяку стаціонарну нерівноважну форму, що є проміжною між формою зростання та рівноважною формою.

Запропоновано новий універсальний фактор форми - ступінь рівновісності форми кристалів WC , - що має високу чутливість до змінення відношення довжин ребер кристалів WC у твердих сплавах. Розроблено методику експериментального вимірювання цього фактора форми.

Знайдено ефект впливу домішок титану на форму кристалів WC у твердому сплаві WC-Ni . Показано, що цей ефект обумовлено сегрегацією титану, що розчинено у зв'язуючій фазі, на міжфазну межу у твердому сплаві.

Вперше розглянуто вплив змінення форми кристалів WC на структуру твердих сплавів. Знайдено ефект зниження суміжності кристалів WC у твердих сплавах WC-Ni при зниженні ступеня рівновісності форми кристалів WC .

Вперше розглянуто та знайдено ефекти, а також запропоновано пояснення впливу змінення форми кристалів WC на механічні властивості та руйнування твердого сплава. Показано, що форма кристалів WC безпосередньо не впливає на тріщиностіакість, але змінює шлях розповсюдження тріщини, призводячи до підвищення частки транскристалітного руйнування кристалів WC та зниженню частки міжкристалічної моди руйнування. Показано, що зниження ступеня рівновісності форми кристалів WC обумовлює підвищення міцності твердого сплава за рахунок зниження суміжності кристалів WC та, таким чином, зниження розміру критичного дефекта. Також знайдено, що зниження ступеня рівновісності форми кристалів WC призводить до підвищення твердості твердого сплава за рахунок підвищення відносної частки базисної грані у загальній поверхні кристалів WC , що має більш високу мікротвердість зрівняно з призматичною гранню.

Практична цінність роботи. Знайдені у роботі відповідності між формою кристалів WC та способами її змінення дозволяє використовувати винайдені результати та закономірності впливу форми кристалів WC на структуру та механічні властивості твердих сплавів у площині практичних інтересів.

Розроблені методики кількісного визначення змінення форми, уявлення про формоутворення та закономірності змінення форми кристалів WC у твердих сплавах можуть бути використані для розповсюдження досліджень та практичних прикладів ідеї керування формою кристалів тугоплавкої фази та її впливу на механічні та експлуатаційні властивості на інші гетерофазні матеріали, що виготовляються за методом рідкофазного спікання. Знайдені закономірності впливу змінення форми кристалів WC на структуру та механічні властивості твердих сплавів можуть бути основою для розробки принципово нових змін у технології виготовлення твердих сплавів з метою оптимізації геометричної структури та підвищення механічних та експлуатаційних властивостей твердих сплавів.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи докладались та обговорювались на International Conference "Structure and Properties of the Brittle and Quasiplastic Materials" (Ріга, 1994), на семінарі за напрямком "Фізика твердого тіла та фізичне матеріалознавство" Інституту проблем матеріалознавства НАН України (Київ, 1994), на Першій Міжнародній конференції "Актуальні проблеми міцності" (Новгород, 1994).

Публікації. Основні положення дисертації надруковано у 4 ро-

ботах, список яких наведено у кінці автореферату.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти глав, висновків та списку використаної літератури. Роботу викладено на 166 сторінках. Вона має 31 малюнок, 1 таблицю, додаток та список літератури із 129 найменувань.

Особисто Шатовим О.В.:

- розроблено нового фактора форми - ступінь рівновісності форми кристалів WC (P_{WC}) та методика його експериментального вимірювання;
- проведено вимірювання ступеня рівновісності форми кристалів WC , хімічного складу та кількості домішки титану у твердих сплавах $WC-Ni$ та знайдено ефект зниження P_{WC} при підвищенні концентрації титану у зв'язуючій фазі твердих сплавів $WC-Ni$, а також запропоновано пояснення змінення форми кристалів WC при сегрегації титану на міжфазну межу у твердому сплаві;
- проведено вимірювання стереологічних параметрів мікроструктури твердих сплавів $WC-Ni$, знайдено ефект зниження суміжності кристалів WC при зниженні P_{WC} , а також запропоновано пояснення цього ефекта;
- знайдено закономірності змінення тріщиностійкості, міцності на згин, твердості та шляху розповсюдження тріщини у твердих сплавах $WC-Ni$ при зміненні P_{WC} .

Об'єктами дослідження були тверді сплави $WC-Co$ та $WC-Ni$. Основні методи дослідження: скануюча електронна мікроскопія, рентгеноспектральний мікроаналіз, оже-електронна спектроскопія, комп'ютерна обробка зображення, комп'ютерне моделювання, стандартні та традиційні методики механічних іспитів на міцність на згин, на тріщиностійкість та твердість твердих сплавів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі до дисертації обґрунтовано актуальність роботи, поставлено мету та задачі дослідження, відзначено новизну одержаних результатів, сформульовано положення, що виносяться на захист.

Першу главу дисертації присвячено аналізу сучасних уявлень про процеси утворення кристалів, закономірності структуроутворення твердих сплавів при рідкофазному спіканні, вплив структури на механічні властивості та руйнування твердих сплавів.

У першому розділі розглянуто основні уявлення про утворення кристалів. Визначено умови набування кристалом рівноважної форми. Розглянуто механізми зростання кристала та форму, що набуває

кристал у процесі зростання. Обговорені умови, що змінюють форму кристала.

У другому розділі розглянуто сучасні уявлення про закономірності спікання та утворення структури твердих сплавів, обговорено відомі можливості керування структурою, наведено результати вивчення форми карбідних кристалів у твердих сплавах. Показано, що вивчення форми карбідних кристалів у твердих сплавах звично обмежується визначенням завершення огранення кристалів. При цьому вважається, що форма карбідних кристалів у твердих сплавах є рівноважною, тобто детермінується анізотропією поверхевих енергій граней кристалів. Але відомо, що у процесі рідкофазного спікання твердих сплавів карбідні кристали підвержено процесу зростання й, тому, їх форма повинна детермінуватися анізотропією швидкостей зростання граней кристалів, тобто повинна уявляти собою форму зростання. Відмічено, що розв'язанню цієї суперечності в уявленнях про формоутворення карбідних кристалів у твердих сплавах, також як й вивченню можливостей змінення форми карбідних кристалів та його впливу на структуру твердого сплава не приділяється достатньої уваги та уявляє великий інтерес.

У третьому розділі розглянуто уявлення про вплив структури твердих сплавів на їх механічні властивості та процес руйнування. Відмічено, що вивчення кореляції між змінням параметрів структури та тріщинистіючістю твердих сплавів є предметом цілого ряду робіт, у тому числі, Шерманта з Остерштоком та Шлесара з співавторами. У цих роботах змінення стереологічних параметрів мікроструктури є наслідком змінення, головним чином, об'ємної частки карбідної фази у твердих сплавах. Відсутність можливості змінення середньої довжини пробігу у зв'язуючій фазі та суміжності карбідних кристалів незалежно від об'ємної частки карбідної фази не дозволяє однозначно виділити той параметр структури, з яким корелює тріщинистіючість та, таким чином, визначити причину її змінення. Тому звично наводять одночасно два графіка кореляційних залежностей тріщинистіючісті від середньої довжини пробігу у зв'язуючій фазі та від суміжності кристалів w_s .

Використання підходів механіки та фізики руйнування дозволяє розділити задачі вивчення тріщинистіючісті та критичних дефектів, що ініціюють руйнування у твердих сплавах. Відомо, що критичними дефектами у твердих сплавах можуть бути пори, включення інших фаз та особливо великі карбідні кристали. В той же час, у роботах

Герланда Дж., Чернявського К.С., Лошака М.Г. висловлюється припущення, що при відсутності цих дефектів структури критичними дефектами можуть бути ділянки міжкарбідних меж. Але відсутність можливостей змінення суміжності карбідних кристалів при незмінній об'ємній частці карбідної фази не дозволяло експериментально перевірити це припущення.

Відмічено, що змінення форми кристалів WC у твердих сплавах може дозволити навчитися змінювати суміжність кристалів WC у твердих сплавах при незмінній об'ємній частці карбідної фази. Використання цієї можливості може дозволити знову переглянути вказанні кореляції тріщиностійкості та, таким чином, визначити складову частину структури, руйнування якої детермінує тріщиностійкість. Крім цього, це може дозволити експериментально перевірити припущення, що ділянки міжкарбідних меж можуть бути критичними дефектами, що ініціюють руйнування твердого сплаву. Зауважено також, що дані про вплив форми кристалів WC на твердість та руйнування твердих сплавів у літературі відсутні.

На кінець глави формулюються задачі цієї роботи.

У другій главі описано використані у роботі матеріали та традиційні методи дослідження. Об'єктами дослідження були тверді сплави WC-Co та WC-Ni. Кількість зв'язуючої фази у сплавах WC-Ni становило від 8 до 22 мас.%. У тверді сплави WC-Ni було введено домішки карбиду титана (від 0,04 до 0,4 мас.% за титаном), враховуючи високу здатність титану до сегрегації на міжфазову межу. Рідкофазне спікання зразків WC-Ni було проведено у вакуумі за традиційною технологією. Тверді сплави WC-Co було виготовлено за стандартною технологією.

Дослідження структури та поверхні руйнування виконувалось за методом скануючої електронної мікроскопії на приладі JSM T-20 (JEO, Японія). Вимірювання стереологічних характеристик структури твердих сплавів виконувалось за допомогою діджитайзера та комп'ютера.

Хімічний склад твердих сплавів WC-Ni вивчався за методом кількісного рентгеноспектрального мікроаналізу на приладі Superprobe-733 (JEO, Японія). Мікрохімія поверхні руйнування та поверхні кристалів WC у твердих сплавах WC-Ni досліджувалась за методом оже-електронної спектроскопії на приладі JAMP-10S (JEO, Японія), що має растровий електронний пристрій, який дозволяє провадити локальний аналіз, та пристрій для приготування поверхні

руйнування зразків у високовакуумній камері приладу.

Механічні іспити на згин та вимірювання твердості провадилося за стандартними методиками. Тріщинозчужність вимірювалась на зразках з надрізом, який було виконано електроіскровим методом.

Третя глава присвячена розробці нового фактора форми - ступеня рівновисності форми кристалів $WC (P_{wc})$, - що має високу чутливість до змінення відношення довжин ребер кристалів WC у твердих сплавах, а також методики експериментального вимірювання цього фактора форми.

Проведено порівняння відомих факторів форми, огляд яких наведено у роботах Чернявського К.С. й Салтикова С.А., та аналіз застосовності цих факторів форми до кількісного визначення змінення форми кристалів WC у твердих сплавах. Показано, що ряд факторів форми або не може бути застосовано до визначення змінення форми кристалів WC у твердих сплавах, або для їх застосування необхідно проведення доповнюючих розрахункових та статистичних досліджень. Фактор Уоррена P , що описує ступінь огранення кристалів, кажучи взагалі, може бути застосовано до кристалів WC у твердих сплавах. Але відомо, що кристали WC у твердих сплавах мають чітко виражену огранку й тому ступінь їх огранення завжди знаходиться біля одиниці.

Між універсальними факторами форми, запропонованими Салтиковим С.А.:

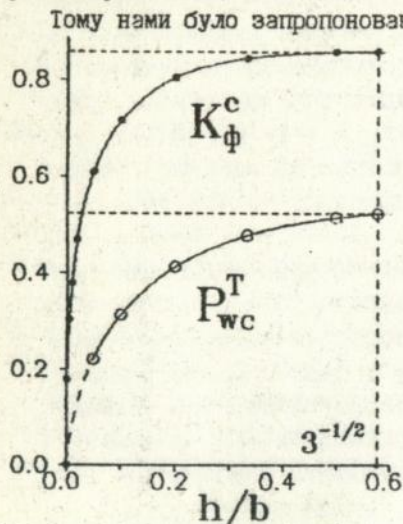
$$K_{\Phi}^C = (36 \cdot \pi)^{1/6} \cdot v^{1/3} / S^{1/2} \quad (1)$$

та ДеГоффом:

$$K_{\Phi}^{\Gamma} = P_P \cdot N_A / (4 \cdot N_L^2), \quad (2)$$

як відомо, є лінійна кореляція. Тут v та s - об'єм та площа поверхні кристала відповідно, P_P , N_A , N_L - стандартні стереологічні позначення, що відповідно є частка крапок, потрапляючих на переріз кристалів, кількість кристалів на одиниці площини шліфа та кількість кристалів на одиниці довжини перетинаючої лінії. Немає сумніву, що обидва ці фактори можуть бути застосовані до вивчення змінення форми кристалів WC у твердих сплавах. Але, як виявилось, залежність K_{Φ}^C від відношення довжин призматичного (h) та базисного (b) ребер призми (h/b) має помітно нерівномірний характер (мал. 1). Так, при зниженні (h/b) від максимального значення $1/\sqrt{3}$ до $\sim 0,2$ величина K_{Φ}^C змінюється незначно (на 7%), після чого K_{Φ}^C різко знижується. Така залежність може привести не тільки до помітних погрешностей визначення відношення (h/b), але й до поміт-

них спотворень залежностей цього фактора форми від умов формоутворення кристалів WC .



Мал. 1. Залежність K_{ϕ}^C та P_{WC}^T від h/b .

відношення мінімальної ($D_{min}^{II.M.}$) до максимальної ($D_{max}^{II.M.}$) хорд, що проходять через центр мас фігури перерізу:

$$P_{WC} \stackrel{\text{def.}}{=} < \frac{D_{min}^{II.M.}}{D_{max}^{II.M.}} >_{\text{пер.} WC} \quad (3)$$

Математично строго визначення фактора P_{WC} дозволило провести комп'ютерне моделювання задачі про вираховування теоретичних значень P_{WC}^T у залежності від (h/b) (мал. 1). Як видно із мал. 1, P_{WC} дійсно є фактором форми, тобто однозначно детермінується відношенням (h/b) та не залежить від абсолютних значень розмірів, площин та об'ємів правильної трикутної призми. Більш цього, більш рівномірна залежність P_{WC}^T від (h/b) показує, що фактор P_{WC} більш чутливий до змінень відношення (h/b) у всьому діапазоні змінення (h/b) порівняно з фактором Салтикова K_{ϕ}^C (мал. 1).

Методика експериментального визначення ступеня рівності форми кристалів WC у твердих сплавах складається з вимірювання відношення відповідних хорд (см. (3)) на перерізах кристалів WC , що присутні на шліфі твердого сплаву, та осереднені цього відношення по усім перерізам кристалів WC . У кінці глави розглянуто можливі причини різниці між експериментальними та теоретичними

значеннями ступеня рівності форми кристалів WC .

У четвертій главі розглянуто аспекти формування кристалів WC у процесі рідкофазного спікання твердого сплава, обговорені можливості змінення форми кристалів WC , вивчені закономірності змінення ступеня рівності форми кристалів WC при введенні домішок титану у твердий сплав $WC-Ni$, розглянуто вплив змінення форми кристалів WC на суміжність кристалів WC у твердих сплавах $WC-Ni$.

При аналізі літературних даних у главі I було відмічено, що в уявленнях про формування карбідних кристалів у твердих сплавах є суперечність. З одного боку, вважається, що форма карбідних кристалів є рівноважною, а з другого боку, оскільки у процесі рідкофазного спікання карбідні кристали піддані процесу зростання, то їх форма повинна бути формою зростання. Щоб розв'язати цю суперечність, розглянемо процеси, що приймають участь у формуванні кристалів WC у твердих сплавах: процес релаксації форми, що призводить до утворення рівноважної форми ("рф") кристала, та процес перерозподілу речовини між кристалами WC , які розчинаються та зростають, що призводить до утворення форми зростання ("фз") кристала. Оцінка рушійних сил цих процесів та відповідних їм дифузійних потоків ($j_{рф}$ та $j_{фз}$) дозволила знайти критерій змінення форми кристалів WC у твердих сплавах:

$$\frac{j_{рф}}{j_{фз}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\lambda}{d_k} \cdot \frac{\left(\frac{h}{b}\right) - \left(\frac{h}{b}\right)_{рф}}{2\left(\frac{h}{b}\right) + \left(\frac{h}{b}\right)_{рф}} \cdot \left(\frac{F_{\epsilon D}^{K3}}{F_s^{K3}} \sqrt{v_p} - 1 \right)^{-1} \approx 1, \quad (4)$$

де d_k - розмір кристала WC ; λ - середня довжина пробігу у зв'язуючій фазі; (h/b) - відношення довжин призматичного та базисного ребер кристала WC ; $(h/b)_{рф}$ - теж саме, що відповідає рівноважній формі кристала WC ; F_s^{K3} та v - поверхнева енергія міжфазної межі карбід-зв'язка та об'єм зростаючого кристала WC ; $F_{\epsilon D}^{K3}$ та v_p - теж саме для кристала WC , що розчинається.

Із використанням критерія (4) показано, що у процесі рідкофазного спікання твердих сплавів кристали WC набувають деяку стаціонарну нерівноважну форму, що є проміжною між формою зростання та рівноважною формою. Їх форма визначається цілим рядом параметрів: анізотропією швидкостей зростання та поверхневої енергії граней кристала WC у зв'язуючій фазі, відношенням середньої довжини пробігу у зв'язуючій фазі до середнього розміру карбідного кристала (λ/d_k), а також дисперсією кристалів WC за питомою по об'єму поверхневою енергією ($(F_{\epsilon D}^{K3}/v_p)/(F_s^{K3}/v)$). При цьому, підви-

шення відношення (λ/d_K) та зниження $((F_{\text{сп}}^{K3}/V_D)/(F_{\text{с}}^{K3}/V))$ призводить до наближення форми кристалів WC до рівноважної форми. Навпаки, зниження відношення (λ/d_K) та підвищення $((F_{\text{сп}}^{K3}/V_D)/(F_{\text{с}}^{K3}/V))$ призводить до наближення форми кристалів WC до форми зростання. Порівняння форм кристалів WC у твердих сплавах WC-15 мас. %Co та WC-50 мас. %Co дійсно показало, що у сплавах з меншою кількістю зв'язуючої фази й, тому, з меншим значенням (λ/d_K) кристали WC мають більш високе значення відношення довжин ребер (h/b) порівняно із сплавами з більшою кількістю зв'язуючої фази.

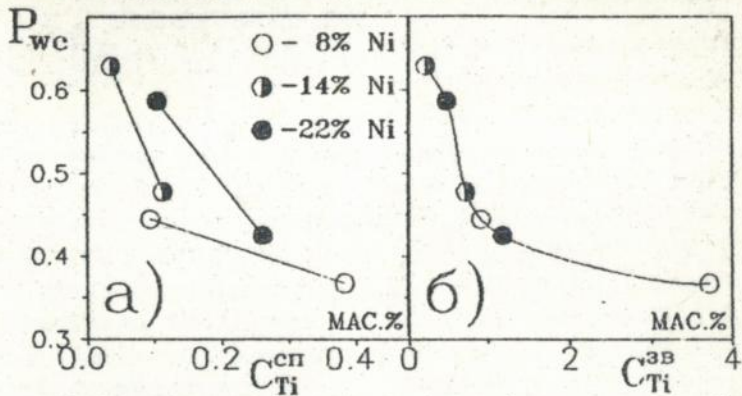
Показано, що найбільш ефективним засобом змінення форми кристалів WC у твердих сплавах при незмінній кількості зв'язуючої фази у сплаві є змінення анізотропії поверхневих властивостей граней кристала WC: швидкостей зростання та поверхневих енергій. Досягнути змінення поверхневих властивостей кристала WC у твердому сплаві можливо за рахунок введення домішки, що схильна до сегрегації на міжфазну межу. У якості домішки було обрано титан. Виявилось, що домішки титану близько часток відсотка дуже сильно знижують ступінь рівності форми кристалів WC у твердих сплавах WC-Ni з різною кількістю зв'язуючої фази (мал. 2,а). Морфологічне вивчення кристалів WC у твердих сплавах також показало, що з підвищенням кількості титану у сплаві кристали WC набувають форми більш плоскої правильної трикутної призми. Крім цього, на базисній грані кристалів WC з'являються ступеньки зростання, що чітко спостерігаються у скануючому електронному мікроскопі. Поява ступеньок зростання не тільки підтверджує той факт, що титан змінює стан міжфазної межі у твердому сплаві, але також й той факт, що форма кристалів WC у твердому сплаві є нерівноважною, як це було показано вище.

Проведення оцінки сегрегації титану на міжфазну межу при рідкофазному спіканні твердих сплавів WC-Ni за моделлю, розробленою Мідема та Геркема, показало, що ентальпія сегрегації становить близько $\Delta H^{\text{сегр}} \approx 35$ кДж/моль, що при температурах, характерних до рідкофазного спікання твердих сплавів ($T_{\text{сп}} \approx 1500^\circ\text{C}$), відповідає коефіцієнту збагачення міжфазної межі:

$$\frac{C_{\text{Ti}}^{\text{МФМ}}}{C_{\text{Ti}}^{\text{ЗВ}}} = \exp(-\Delta H^{\text{сегр}}/R T_{\text{сп}}) \approx 10, \quad (5)$$

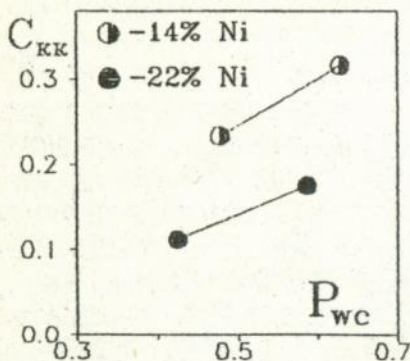
де $C_{\text{Ti}}^{\text{МФМ}}$ та $C_{\text{Ti}}^{\text{ЗВ}}$ - концентрації титану на міжфазній межі та у зв'язуючій фазі відповідно. Із (5) випливає, що концентрація титану на міжфазній межі пропорціональна концентрації титану у зв'язуючій фазі. Тому змінення стану міжфазної межі, а, тому, й форми

кристалів WC , повинно відбуватися монотонно із змінням концентрації титану у зв'язуючій фазі. Дісно, побудування залежності R_{wc} від $C_{Ti}^{зв}$ показує, що R_{wc} монотонно знижується з підвищенням $C_{Ti}^{зв}$ незалежно від кількості зв'язуючої фази у сплаві (мал. 2,б). Більш цього, із (5) випливає, що помітне зміння концентрації титану на міжфазній межі аж до повного її заповнення атомами титану повинно відбуватися при концентраціях титану у зв'язуючій фазі від часток відсотка до максимум 10%. При цих концентраціях також слід очікувати помітне зміння форми кристалів WC . Дісно, як випливає із мал. 2,б, різке зниження R_{wc} відбувається при концентраціях титану у зв'язуючій фазі близько 1%. Таким чином, спостерігається задовільна відповідність між експериментальними результатами та оцінкою, що наведено вище.



Мал. 2. Залежність R_{wc} від кількості домішки титану у сплаві $C_{Ti}^{сп}$ (а) та від концентрації титану у зв'язуючій фазі $C_{Ti}^{зв}$ (б) у сплавах $WC-Ni$ з кількістю зв'язуючої фази 14 та 22 мас. %.

Розглянута можливість керування формою кристалів WC у твердих сплавах дозволила провести вивчення впливу зміння форми кристалів WC на структуру твердих сплавів. Стереологічне дослідження структури твердих сплавів $WC-Ni$ з однаковими середніми лінійними перетинами кристалів WC показало, що при зниженні R_{wc} спостерігається зниження суміжності кристалів WC (C_{IKK}) у твердих сплавах з різною кількістю зв'язуючої фази (мал. 3). На жаль, побудування кількісної моделі утворення суміжності карбідних кристалів у твердих сплавах на цей момент не уявляється можливим. Тому запропоновано якісне пояснення зниження суміжності, що складається з урахування зниження імовірності контактів базисних з ба-



Мал. 3. Зниження C_{kk} у твердих сплавах WC-Ni при зниженні P_{wc} .

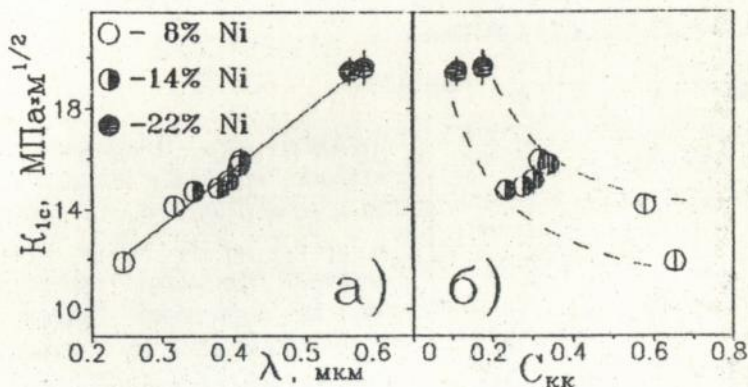
обумовлює зниження загальної суміжності кристалів WC у твердих сплавах.

У п'ятій главі розглянуто вплив змінення форми кристалів WC на механічні властивості та руйнування твердих сплавів. Можливість змінення суміжності кристалів WC у твердих сплавах при зміні форм кристалів WC дозволила переглянути відомі кореляції між тріщиностійкістю та параметрами структури й визначити складову частину структури, руйнування якої детермінує тріщиностійкість твердих сплавів. Використання цієї можливості дозволило також перевірити допущення, що ділянки міжкарбідних меж можуть бути критичними дефектами, що ініціюють руйнування, а також виявити вплив змінення форми кристалів WC на шлях розповсюдження тріщини та на твердість твердих сплавів.

Вимірювання тріщиностійкості (K_{Ic}) твердих сплавів WC-Ni з близькими середніми лінійними перетинами кристалів WC (від 0,75 до 1,0 мкм), але з різною кількістю зв'язуючої фази та з різними значеннями P_{wc} (а тому й суміжності кристалів WC) показало, що тріщиностійкість лінійнопропорційно зростає з підвищенням середньої довжини пробігу у зв'язуючій фазі (λ) (мал. 4,а). Кореляції між зміненням тріщиностійкості та суміжності кристалів WC (C_{kk}) не спостерігається (мал. 4,б). Тому, тріщиностійкість твердих сплавів дійсно визначається, головним чином, енергетичними витратами на руйнування ділянок зв'язуючої фази, а не на руйнування міжкарбідних меж. Знайдені результати виявляються експериментальним підтвердженням цього висновку, що було зроблено раніше багатьма дослідниками на основі непрямих спостережень - при порі-

зисними, призматичних з призматичними гранями кристалів WC, а також зниження ареальної частки призматичної грані у загальній площині поверхні кристала WC при зниженні P_{wc} . Зниження частки призматичної грані у загальній площині поверхні кристала WC обумовлює зниження відношення площини контактів призматичних з базисними гранями кристалів WC до загальної площини поверхні кристала WC. Таким чином, зниження P_{wc} обумовлює

внянні енергії руйнування твердих сплавів ($G_{1c} \approx 500 \text{ Дж/м}^2$) та транс- й інтеркристалітного руйнування кристалів WC у полікристалі WC ($G_c \approx 50 \text{ Дж/м}^2$).



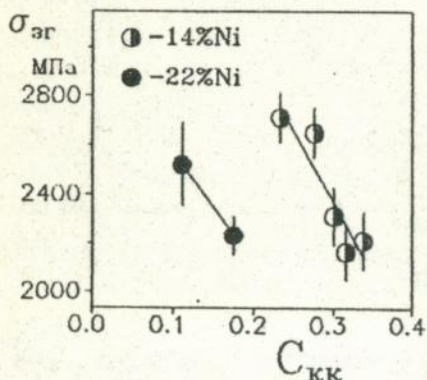
Мал. 4. Залежність тріщиностійкості (K_{1c}) твердих сплавів WC-Ni від λ (а) та C_{kk} (б).

Вивчення мікрохімії поверхні руйнування за методом оже-електронної спектроскопії показало, що при зниженні R_{wc} спостерігається зниження відношення інтенсивностей оже-пиків нікелю до вольфраму. Але, як було встановлено вище, зниження R_{wc} призводить до зниження суміжності кристалів WC і, тому, ареальна частка поверхні руйнування, що припадає на міжкарбідну межу, повинна знижуватись, а це означає, що відношення інтенсивностей оже-пиків нікелю до вольфраму повинно підвищуватися. Знизитися це відношення може тільки у тому випадку, якщо на поверхні руйнування підвищується ареальна частка, що припадає на транскристалітне руйнування кристалів WC. Дійсно, вивчення поверхні руйнування твердих сплавів за допомогою скануючої електронної мікроскопії показало, що із зниженням R_{wc} на поверхні руйнування виникає більша кількість ділянок транскристалітного руйнування WC, а частка міжкарбідної моди руйнування помітно знижується. Запропоновано пояснення змінення шляху розповсюдження тріщини, що складається з урахування зниження імовірності зустрічі тріщиною, адекватно орієнтованої та близько розташованої міжкарбідної межі, і підвищенні енергетичної вигідності транскристалітного руйнування кристалів WC порівняно з їх обходом по міжкарбідних та міжфазних межах або по зв'язуючій фазі.

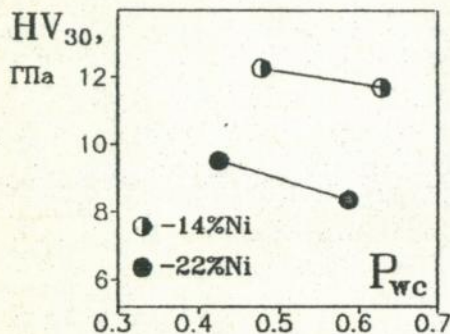
Вимірювання міцності на згин вивчаємих твердих сплавів WC-Ni

з однаковими середніми лінійними перетинами кристалів WC показало, що при зниженні P_{wc} , що супроводжується зниженням суміжності кристалів WC, спостерігається підвищення міцності твердих сплавів (мал. 5). Оцінка розміра дефекта, що ініціює руйнування, ($C_{деф}^{кр}$) за формулою механіки руйнування:

$$C_{деф}^{кр} \approx \frac{\gamma^2}{\pi} \cdot \left[\frac{K_{Ic}}{\sigma_{зг}} \right]^2 \quad (6)$$



Мал. 5. Підвищення міцності на згин ($\sigma_{зг}$) твердих сплавів WC-Ni при зниженні $C_{кк}$.



Мал. 6. Підвищення твердості (HV_{30}) твердих сплавів WC-Ni при зниженні P_{wc} .

показала, що з пониженням суміжності кристалів WC знижується й розмір критичного дефекту у 1,4-1,7 разів. Таким чином, зниження суміжності кристалів WC, що спричинене зниженням P_{wc} , призводить до зменшення розміру критичного дефекта, що є причиною підвищення міцності твердого сплаву. Відповідно, критичним дефектом у цьому випадку виявляються ділянки міжкарбідних меж, що мають, як відмічалось вище, низьку енергію руйнування.

Вимірювання твердості за Вікерсом вивчених твердих сплавів WC-Ni показало, що зниження P_{wc} призводить до підвищення твердості (мал. 6). Згідно моделі, розробленої Лі Х. та Герландом Дж., твердість твердого сплаву визначається об'ємною часткою карбідної фази WC (v_v^K), суміжністю кристалів WC ($C_{кк}$) та власною твердістю кристалів WC (H_K) та зв'язуючої фази (H_3):

$$H = H_K \cdot v_v^K \cdot C_{кк} + H_3 \cdot (1 - v_v^K \cdot C_{кк}). \quad (7)$$

Але відомо, що кристали WC мають анізотропію мікротвердості. При цьому мікротвердість базисної грані перевищує мікротвердість

призматичної грані у 1,5 - 2 рази за даними різних авторів. Показано, що при зниженні R_{wc} відбувається підвищення ареальної частки базисних граней у загальній поверхні кристалів ws , що відповідає підвищенню "середнього" значення твердості кристалів ws (H_K), тому, загальної твердості твердого сплаву згідно з (7).

ВИСНОВКИ

1. Показано, що кристали ws у процесі рідкофазного спікання твердих сплавів набувають деяку стаціонарну нерівноважну форму, що визначається анізотропією швидкостей зростання та поверхневих енергій граней кристала ws , співвідношенням між середньою довжиною пробігу у зв'язуючій фазі та розміром кристалу ws , а також дисперсією кристалів ws за розмірами.

2. Розроблено новий універсальний фактор форми - ступінь рівновісності форми кристалів ws - чутливий до змінення відношення довжин ребер кристалів ws у твердих сплавах, а також методика його вимірювання. Ступінь рівновісності форми кристалів ws , за визначенням, є осереднене по геометрично рівноймовірним плоским перерізам кристалів ws значення відношення мінімальної до максимальної хорд, що проходять через центр мас фігури перерізу.

3. Знайдено ефект зниження ступеня рівновісності форми кристалів ws при введенні домішок титану у твердий сплав $ws-ni$. Показано, що ефект обумовлено сегрегацією титану, що розчинено у зв'язуючій фазі, на міжфазову межу у твердому сплаві $ws-ni$.

4. Знайдено, що при зниженні ступеня рівновісності форми кристалів ws відбувається пониження суміжності кристалів ws у твердому сплаві $ws-ni$. Запропоновано пояснення цього ефекта, що враховує зниження імовірності контактів базисних з базисними та призматичних з призматичними гранями кристалів ws та зниження відносної ареальної частки призматичних граней у загальній площині поверхні кристалів ws .

5. Показано, що суміжність та ступінь рівновісності форми кристалів ws не чинять прямого впливу на тріщиностійкість твердих сплавів $ws-ni$, яка визначається, головним чином, середньою довжиною пробігу у зв'язуючій фазі.

6. Знайдено, що при зниженні ступеня рівновісності форми кристалів ws відбувається змінення шляху розповсюдження тріщини при руйнуванні твердих сплавів $ws-ni$, що виявляється у зростанні частки транскристалітного руйнування кристалів ws та зниженні частки руйнування по міжкристалічним межах.

7. Показано, що при зниженні ступеня рівновісності форми кристалів WC відбувається підвищення міцності на згин твердих сплавів WC-Ni, яке обумовлено зниженням суміжності кристалів WC, що призводить до пониження розміру критичного дефекта.

8. Встановлено, що при зниженні ступеня рівновісності форми кристалів WC відбувається підвищення твердості твердих сплавів WC-Ni, яке обумовлено підвищенням у загальній площині поверхні кристала WC ареальної частки базисної грані, що має більш високу мікротвердість порівняно з призматичною гранню.

Основні положення дисертації опубліковано у роботах:

1. Шатов А.В., Фирстов С.А. Формообразование карбидных кристаллов в твердых сплавах // *Металлофизика*. - 1994. - т.16. - № 7. - С. 46-52.

2. Шатов А.В., Фирстов С.А. Изменение формы кристаллов WC при сегрегации титана на межфазную границу в твердых сплавах WC-Ni // *Металлофизика*. - 1994. - т.16. - № 7. - С. 53-59.

3. Shatov A.V., Firstov S.A. Aspects of carbide crystals shape formation in hard metals // *Proc. Int. Conf. Structure and Properties of the Brittle and Quaziplastic Materials*. - Riga: Inst. Inorg. Chem. of Latvian Ac. of Sci., 1994. - P. 149-153.

4. Шатов А.В., Фирстов С.А. О влиянии изменения формы кристаллов WC на трещиностойкость твердых сплавов WC-Ni // *Актуальные проблемы прочности: Тез. докл. В 2 ч.* - Новгород: НовГУ, 1994. - Ч.2. - С. 66.

Shatov A.V. Shape formation of WC crystals in cemented carbides and relation to mechanical properties.

The thesis as manuscript for competition on a candidate's degree (Ph.D.) on physics and mathematics with speciality in solid state physics - 01.04.07, Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kiev, 1994.

Results of theoretical and experimental investigations of WC crystals shape formation processes in cemented carbides, regularities of WC crystals shape change when dopant titanium segregates on interphase boundary as well as WC crystals shape change influence on microstructure, fracture and mechanical properties of cemented carbides are defended which published in 4 scientific papers. It is found that segregation of dopant titanium on interphase boundary in WC-Ni cemented carbide changes WC crystals shape. Decrease of WC crystals equiaxiality causes the WC crystals contiguity to decrease, that results in decrease of critical defect size and therefore in increase of cemented carbide strength.

Шатов А.В. Формообразование кристаллов WC в твердых сплавах и связь с механическими свойствами.

Диссертация в форме рукописи на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела, Ин-т пробл. материаловед. НАН Украины, Киев, 1994. Защищаются результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов формообразования кристаллов WC в твердых сплавах, закономерностей изменения формы кристаллов WC при сегрегации примеси титана на межфазную границу, а также влияния изменения формы кристаллов WC на микроструктуру, механические свойства и разрушение твердых сплавов, опубликованные в 4 работах. Установлено, что сегрегация примеси титана на межфазную границу в твердом сплаве WC-Ni изменяет форму кристаллов WC. При этом понижение степени равноосности формы кристаллов WC обуславливает понижение смежности кристаллов WC, которое приводит к понижению размера критического дефекта и, поэтому, к повышению прочности твердого сплава.

Ключові слова: тверді сплави, микроструктура, форма кристалів WC, сегрегація домішки, тріщиностійкість, міцність, твердість.

1155510

Ав 31.411

Підп. до друку 4.11.94. Формат 60x84/16. Папір офс.
друк. офс. Умов. друк. л. 0,8. Умов. фарб.-відб. 0,8
Обл.-вид. л. 1,12. Тираж 100 прим. Зам. 783

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

Дільниця Оперативної поліграфії
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.