

Максимум ДСК пика для прессовки с градиентным строением соответствует температуре 1058 °С, при этом максимальная скорость потери массы достигается при 1052 °С. Потери массы связаны с наличием эндотермического пика в диапазоне температур 962 – 1084 °С.

Эндотермический пик ассиметричен, с плечом в районе 962 – 1034 °С. Для эндотермического процесса характерно два этапа: первый в районе 962 – 1034 °С (с максимумом при 995 °С), второй в районе 1034 – 1084 °С (с максимумом в районе 1058 °С).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о протекании целого ряда физико-химических взаимодействий между компонентами вольфрамокобальтовой порошковой смеси.

При этом на характер взаимодействий значительное влияние оказывает процентное содержание кобальта в сплаве. Уменьшение количества кобальтовой составляющей от 15 до 6 % приводит к смещению максимумов пиков на ДСК-кривых от 1019 до 1107 °С.

Для твердого сплава с градиентной структурой характерно промежуточное положение максимума пика относительно порошковых смесей ВК6 и ВК15, составляющее 1058 °С. Отмеченный факт свидетельствует об увеличении температуры взаимодействия между компонентами порошковой смеси между собой при уменьшении объемной доли кобальтовой составляющей.

УДК 621.762.03

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРОТЕКАЮЩИХ В ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СПЕКАНИИ

А.Г. Тюрин, С.В. Веселов, А.А. Лосинская, П.А. Попелюх

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано изменение фазового состава порошковых смесей ВК6 и ВК15 при их нагреве от 20 до 1200 °С.

Ключевые слова: вольфрамокобальтовые твердый сплав, порошковая металлургия, градиентная микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение в промышленности высокопрочных сталей требует разработки новых инструментальных материалов с повышенным комплексом механических свойств, таких как износостойкость, красно-

92

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 3882-74. Сплавы твердые спеченные. Марки.- М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.-12 с.
2. Лисовский, А. Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах / А. Ф. Лисовский. – Киев : Наук. думка, 1984. – 256 с.
3. Тюрин А.Г. Исследование особенностей структурообразования вольфрамокобальтовых покрытий, полученных оплавлением высокоэнергетическими источниками / А.Г. Тюрин, А.И. Смирнов, И.Ю. Резанов и др. // Обработка металлов. – 2012, № 1(54) – С. 100-106.

Работа выполнена в рамках реализации проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», государственный контракт № 16.513.11.3004 от 08 апреля 2011 года.

Терентьев Д.С., аспирант,

E-mail: terentiev240485@mail.ru

Буров В.Г., к.т.н., проф., декан

Механико-технологического факультета,

E-mail: wburow@yandex.ru

Разумаков А.А., аспирант,

E-mail: razum-lexa@rambler.ru

Головин Е.Д., к.т.н., ассистент кафедры

«Материаловедение в машиностроении»,

E-mail: edgolovin@yandex.ru

Новосибирский государственный технический

университет, 630092, Новосибирск, пр. К.Маркса,

20, НГТУ, каф. ММ

стойкость, трещиностойкость. Одним из самых интересных и перспективных инструментальных материалов является твердый сплав. Благодаря своим уникальным свойствам твердые сплавы, на основе карбида вольфрама и кобальта нашли широкое при-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3/1 2012

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРОТЕКАЮЩИХ В ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СПЕКАНИИ

менение в металлообработке, тем самым, вытеснив другие материалы, ранее применяемые для режущих инструментов. Традиционно твердые сплавы изготавливают методами порошковой металлургии, включающими в себя операции измельчения, перемешивания, компактирования и спекания при высоких температурах в защитной атмосфере.

При этом на этапе спекания возможно протекание ряда нежелательных фазовых превращений, которые могут приводить к частичному растворению упрочняющего компонента, образованию новых фаз в структуре твердого сплава, что в итоге может отрицательно отразиться на механических свойствах твердосплавного изделия. В этой связи, исследование фазовых превращений, протекающих при нагреве твердосплавных порошковых смесей до температур жидкофазного спекания, представляет важный научный интерес. Появление нового исследовательского оборудования существенно расширяет возможности получения новых знаний в исследуемой области. Целью работы является исследование фазовых превращений, происходящих в вольфрамокобальтовых порошковых смесях при нагреве до температур жидкофазного спекания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материалов применяемых в экспериментах использовали твердосплавные порошковые смеси ВК6 и ВК15. Перемешивание порошков карбида вольфрама и кобальта осуществляли на планетарной мельнице Fritsch pulverisette 6, по технологическим режимам, представленных в таблице 1.

Определение фазового состава твердосплавных порошковых смесей проводили методом рентгенофазового анализа в нагретом состоянии при температурах 20, 400, 600, 800, 1000 и 1200 °С на рентгеновском $\theta - \theta$ дифрактометре ARL X'TRA компании «Thermo Electron SA».

Таблица 1 - Технологические параметры перемешивания смесей

Параметр	Значение
Масса смеси, г	137
Масса мелющих шаров, г	405
Диаметр шаров, мм	10
Количество шаров	50
Емкость размольного стакана, мл	250
Мощность привода, кВт	1,1

Съемка дифракционных картин производилась по схеме Брэгга – Брентано с применением в качестве источника рентгеновского

излучения длиннофокусной трубки с медным анодом мощностью 2,2 кВт. Падающее на образец расходящееся излучение и отраженный сходящийся пучок не монохроматизировались, что позволяло исключить потери интенсивности на монохроматорах и существенно повысить чувствительность прибора к обнаружению новых фаз. В качестве детектора рентгеновских лучей использовался энергодисперсионный Si(Li) детектор, позволяющий анализировать входящий пучок и фиксировать только излучение в диапазоне энергий, отвечающих $\text{Cu } K\alpha_1/\alpha_2$ длинам волн. Дифракционные картины были зарегистрированы в пошаговом режиме сканирования со временем накопления $t = 3-10$ с на точку и шагом $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ и 0.02° .

Нагрев образцов производили в вакуумной камере дифрактометра модели НТК2300 производства компании Anton Paar. Камера обеспечивает нагрев в диапазоне температур от 20 до 1600 °С. Скорость нагрева образцов составляла 1 °С/с. Вакуум в камере обеспечивался на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ мбар. Порошковая смесь наносилась на платиновую пластину – держатель образца, в нижней части которой крепилась Pt-10 % RhPt термopара, что позволяло в процессе нагрева фиксировать температуру анализируемого порошка.

Съемка дифракционных картин осуществлялась в угловом диапазоне $2\theta = 30 - 90^\circ$ в пошаговом режиме сканирования со временем накопления $t = 3$ с на точку и шагом $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$. Выбор углового диапазона рентгенограммы обусловлен появлением в нем (в случае образования фазы) наиболее сильных линий следующих фаз: WC, W_2C , M_6C , $M_{12}C$, α и γ кобальта и других фаз системы Co-W-C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты анализа рентгенограмм фазового состава порошковых смесей ВК6 и ВК15 при различных температурах свидетельствуют о протекании ряда химических взаимодействий между компонентами порошковых смесей приводящих к образованию новых фаз. На рисунке 1 представлены рентгенограммы, характеризующие фазовый состав порошковой смеси ВК 15 при температурах 400, 600 и 1200 °С. Следует отметить, что фазовый состав порошковой смеси ВК15 при температуре 400 °С идентичен фазовому составу при комнатной температуре.

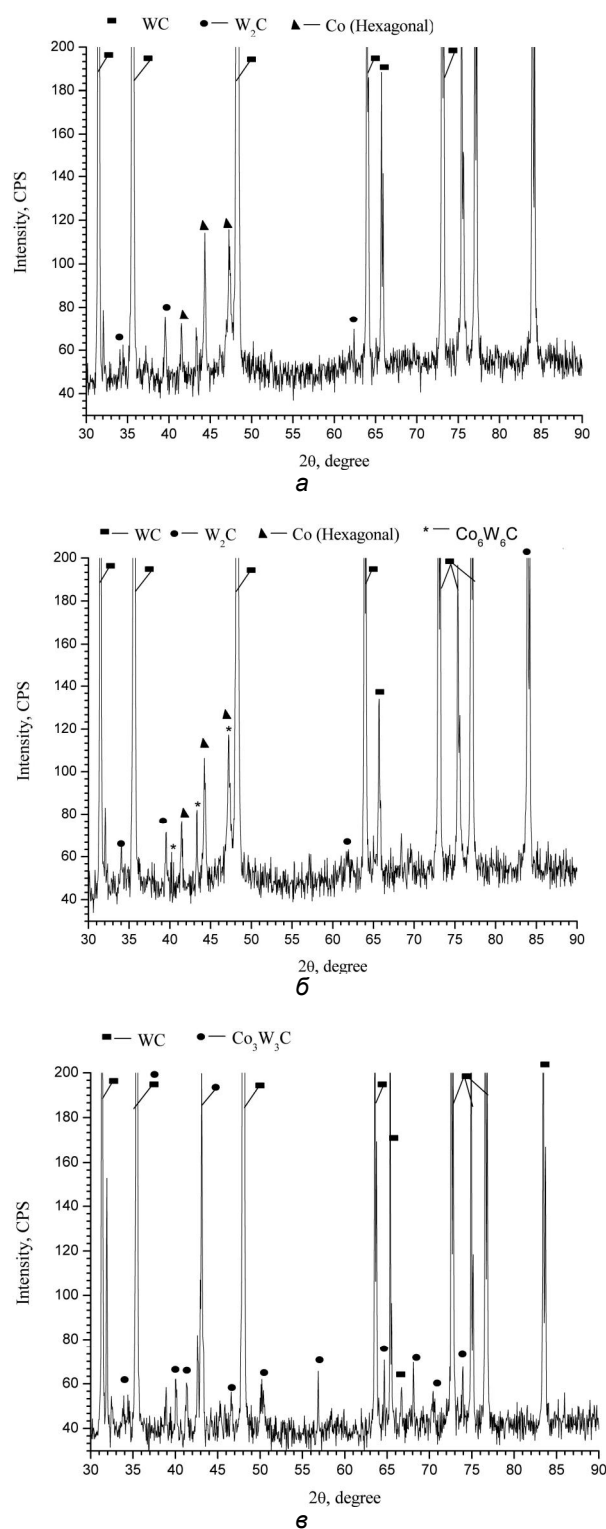


Рисунок 1 – Рентгенограммы фазового состава сплава BK15 при температурах: а – 400 °С; б – 600 °С; в – 1200 °С

В структуре сплава присутствует кобальт с гексагональным типом решетки (α -кобальт), карбид вольфрама (WC) и карбид вольфрама

W_2C . Сравнивая интенсивности пиков от фаз WC и W_2C можно отметить незначительную объемную долю карбида W_2C . Замена кобальта с гексагональным типом решетки на β – модификацию кобальта, имеющей ОЦК решетку, происходит в интервале температур 600-800 °С.

Отклонение от литературных данных, согласно которым температура полиморфного превращения кобальта (α -Co $\rightarrow$ β -Co) составляет 427 °С [2], вероятно связано с наличием оксидной пленки на поверхности частиц кобальта, а также некоторым градиентом температур в поперечном сечении исследуемой порошковой смеси.

Кроме того, при температуре 600 °С фиксируется появление соединения вольфрама и кобальта Co_6W_6C . Образование соединения данного стехиометрического состава обусловлено физико-химическим взаимодействием Co и WC. В диапазоне температур 800 – 1000 °С происходит замена соединения Co_6W_6C на Co_3W_3C и при 1000 °С фаза Co_6W_6C не фиксируется. Появившаяся фаза устойчива до температуры 1200 °С. Это позволяет предположить, что образование жидкой фазы происходит на базе соединения Co_3W_3C . При охлаждении порошковой смеси до комнатных температур происходит распад этого соединения с образованием кобальта и карбида вольфрама.

Отсутствие пиков на рентгенограммах соответствующих кобальтовой фазе (рисунок 1, в) вероятно связано с уменьшением объемной доли кобальта в порошковой смеси. При данных условиях съемки рентгеновский дифрактометр позволяет достоверно определять наличие фаз, объемная доля которых не менее 5 %. Химическое взаимодействие кобальта и карбида вольфрама с образованием соединения Co_3W_3C приводит к уменьшению объемной доли кобальтовой фазы в сплаве, тем самым делая невозможным точную регистрацию кобальта в составе порошковой смеси.

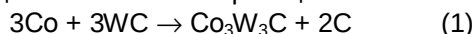
Сопоставляя результаты, полученные при выполнении рентгеноструктурного метода анализа можно проследить за эволюцией структурно-фазовых превращений, протекающих вольфрамокобальтовых твердых сплавах BK6 и BK15 при нагреве.

При нагреве порошковых смесей BK6 и BK15 до температуры 400 °С фазовый состав не изменяется и состоит из карбидов вольфрама (WC, W_2C) и кобальта с гексагональным типом решетки. Первые изменения фазового состава фиксируются рентгеноструктурным

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРОТЕКАЮЩИХ В ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СПЕКАНИИ

анализом в диапазоне температур 400 – 600 °С. В отмеченном интервале происходит аллотропическое превращения кобальта, при котором имеет место перестройка типа кристаллической решетки с α – кобальта с гексагональным типом решетки на β – кобальт с ОЦК решеткой.

Следующее превращение происходит в диапазоне температур 800 – 1000 °С и связано с образованием новой фазы $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. Образовавшаяся фаза устойчива до температуры выше 1200 °С вплоть до появления жидкой фазы. Процесс химического взаимодействия сопровождается полным исчезновением карбида вольфрама состава W_2C . Исчезновение карбида такого типа возможно только при наличии в смеси свободного углерода, который мог образоваться в результате взаимодействия кобальта и вольфрама предположительно по реакции:



Образовавшийся свободный углерод приводит к увеличению его концентрации в карбиде W_2C и появлением монокарбида вольфрама (WC). Углерод, появившийся в результате протекания реакции (1) необходим для протекания данной реакции в обратном направлении. В случае его нехватки в процессе охлаждения фаза $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ может сохраниться до комнатной температуры, что отрицательно сказывается на механических свойствах инструментальных материалов. Например, в соответствии с требованиями ГОСТ 4872—75 [3] не допускаются включения фазы $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (η -фаза) в структуре твердого сплава для режущего инструмента, поскольку ее появление приводит к уменьшению объемной доли пластичной кобальтовой составляющей и значительному охрупчиванию материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Методом рентгеноструктурного анализа определен фазовый состав порошковых смесей ВК6 и ВК15 при температурах 20, 400, 600, 800, 1000 и 1200 °С.

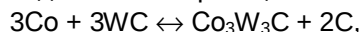
В температурном интервале 400 - 600 °С происходит взаимодействие Co и WC с образованием химического соединения $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$.

Дальнейшее увеличение температуры до 1000 °С приводит к образованию соединения $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ взамен $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Непосредственно при температуре близкой к температуре

спекания (1200 °С) в порошковых смесях ВК6 и ВК15 присутствуют карбид вольфрама(WC) и соединение $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$.

При охлаждении порошковых смесей ВК6 и ВК15 с 1200 °С до комнатной температуры происходит распад соединения $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ с образованием кобальта и карбида вольфрама.

Вероятно, при нагреве вольфрамокобальтовых порошковых смесей имеет место взаимодействие по реакции



соответственно при охлаждении реакция протекает в обратном направлении. В случае нехватки углерода в процессе охлаждения фаза $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ может сохраниться в структуре твердого сплава до комнатной температуры, что отрицательно сказывается на механических свойствах инструментальных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков, В.И. Металлокерамические твердые сплавы. Физико-химические основы производства, свойства и области применения / В.И. Третьяков. – М.: Металлургиздат, 1962. – 592 с.
2. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 2. Даффа – Меди. / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 671 с.
3. ГОСТ 4872-75 Изделия для режущего инструмента из твердых спеченных сплавов.- М.: СтандартИнформ, 2006.-12 с.

Работа выполнена в рамках реализации проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», государственный контракт № 6.513.11.3004 от 08 апреля 2011 года.

Тюрин А.Г., к.т.н., доц., доцент,

e-mail: tyurin78@mail.ru

Веселов С.В., к.т.н., доцент,

e-mail: veselov_s@inbox.ru

Лосинская А.А., аспирант,

e-mail: anna.losinskaya@mail.ru

Попелюх П.А., аспирант,

e-mail: f-r-i-k@yandex.ru

Новосибирский государственный технический университет, кафедра «Материаловедение в машиностроении», 630092, Новосибирск, просп. К.Маркса, 20, НГТУ, каф. ММ.