

І.О. Гнатенко, С.О. Лисовенко, І.В. Андреев, О.С. Осіпов, кандидати технічних наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074 м. Київ, e-mail: gnatenko_i@ukr.net*

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ТИСКУ (7,5 ГПа) НА КРИСТАЛІЧНУ БУДОВУ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ, ЩО ВХОДИТЬ ДО СКЛАДУ ТВЕРДОГО СПЛАВУ WC – 6% Co

Спечені тверді сплави системи WC–Co часто застосовуються як елементи конструкцій апаратів високого тиску. Матриця апарату зазвичай виготовлена з твердого сплаву ВК6 та запресована в блок кілець під напругою. Структура та фазовий склад WC–Co твердих сплавів складається з тугоплавкої складової (WC) та металічної зв'язуючої фази (Co). В літературних джерелах вказується, що внаслідок дії високих тисків на тверді сплави відбувається підвищення їх фізико-механічних властивостей, що є результатом змін, що відбуваються в карбідній та зв'язуючій фазах. Тому вивчення впливу високого тиску (до 10 ГПа) на кристалічну будову карбіду вольфраму, що входить до складу твердих сплавів, що працюють в умовах високих тисків, є актуальним. Для визначення змін в кристалічній ґратці карбіду вольфраму використовували метод рентгеноструктурного аналізу. В результаті роботи було визначено, що застосування високих тисків (7,5 ГПа) при спіканні нормалізованих твердих сплавів WC – 6% Co в апаратах високого тиску чинить менший вплив на параметри кристалічної ґратки карбіду WC, ніж вільне спікання у вакуумі. Застосування обробки високим тиском 7,5 ГПа за температури 1700 °C не зменшує параметри ґратки WC, що входить до складу твердого сплаву WC – 6% Co. Зміни, що відбуваються в кристалічній ґратці карбіду WC при вільному спіканні у вакуумі, а також під дією високих тисків, обумовлені виникненням мікронапружень в зернах WC, що може відображатися на зміні фізико-механічних характеристик твердих сплавів.

Ключові слова: *твердий сплав, спікання, високий тиск, кристалічна ґратка, карбід вольфраму.*

Актуальність

Спечені тверді сплави системи WC–Co часто застосовуються як елементи конструкцій апаратів високого тиску [1, 2]. Апарати високого тиску типу «тороїд» застосовуються для вирощування алмазів. Матриця апарату зазвичай виготовлена з твердого сплаву ВК6 та запресована в блок кілець під напругою. Оскільки вимоги до апаратів високого тиску зростають, особливо з розширенням ростового середовища, виникають нові модифіковані апарати високого тиску, що дозволяють створювати надвисокі тиски [3, 4]. Зростають і вимоги до матеріалів комплектуючих цих апаратів, що переважно виготовляються з композиційних матеріалів на основі карбідів вольфраму. Тому дослідження поведінки сплавів на основі карбідів вольфраму та інших тугоплавких карбідів під дією високих тисків та температур є актуальними [5–7].

Слід виділити декілька напрямків застосування високих тисків, такі як: спікання пресовок з твердого сплаву та допікання (обробка) вже попередньо спечених твердосплавних матеріалів. Дані щодо того, які процеси відбуваються при спіканні та допіканні твердих сплавів під тиском в їх структурі, неоднозначні.

У випадку безпосереднього спікання твердосплавних зразків під тиском авторами [5–8] вказується на підвищення фізико-механічних властивостей, при застосуванні тиску до попередньо спечених матеріалів (допікання) в [9] вказується на появу η -фази, що негативно відбивається на властивостях. В обох випадках слід розуміти, що під дією високих тисків відбуваються зміни в структурі матеріалу, які по-різному відображаються на фізико-механічних властивостях твердих сплавів. Структура та фазовий склад WC–Co твердих

сплавів складається з тугоплавкої складової (WC) та металічної зв'язуючої фази (Co). В літературних джерелах [5–8] вказується, що внаслідок дії високих тисків на тверді сплави відбувається підвищення їх фізико-механічних властивостей, що є результатом змін, що відбуваються в карбідній та зв'язуючій фазах. Тому вивчення впливу високого тиску (до 10 ГПа) на кристалічну будову карбиду вольфраму, що входить до складу твердих сплавів, що працюють в умовах високих тисків, є актуальним завданням з погляду розуміння процесів, що відбуваються у твердому сплаві, а також визначення способів підвищення експлуатаційної стійкості конструкційних елементів апаратів високого тиску.

Методика експерименту

Для проведення досліджень по впливу високого тиску на тонку структуру карбиду вольфраму WC, що входить до складу твердого сплаву WC–6% Co, було виготовлено 4 партії зразків (таб. 1).

Таблиця 1. Технології отримання зразків

№ партії	Технологічний процес отримання зразка з твердого сплаву WC–6% Co
1	Замішування, пресування, нормалізуюче спікання у водні за температури 1050 °С
2	Замішування, пресування, нормалізуюче спікання у водні за температури 1050 °С, безпосереднє спікання під тиском 7,5 ГПа за температури 1700 °С (витримка 40 с)
3	Замішування, пресування, нормалізуюче спікання у водні за температури 1050 °С, безпосереднє спікання у вакуумі за температури 1450 °С, витримка 20 хв.
4	Замішування, пресування, нормалізуюче спікання у водні за температури 1050 °С, безпосереднє спікання у вакуумі за температури 1450 °С, допікання під тиском 7,5 ГПа за температури 1700 °С (витримка 40 с)

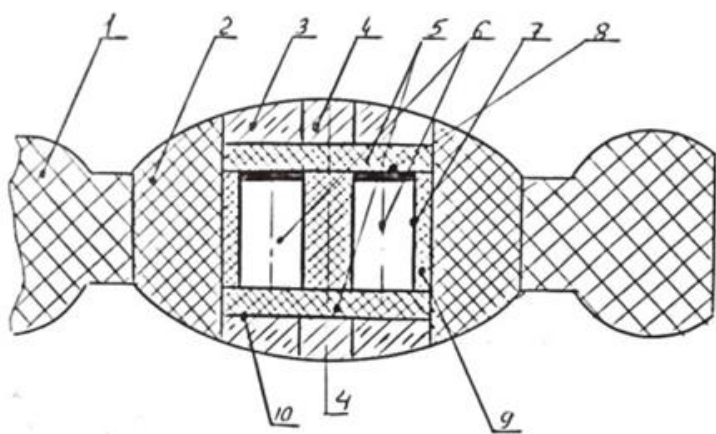


Рис. 1. Схема спорядження комірки високого тиску: 1 – кільце (CaCO₃); 2 – втулка (CaCO₃); 3 – шайба (CaCO₃); 4 – струмопровід (сталь Ст3); 5 – диск графітовий (марка ТЗ); 6 – зразок (твердий сплав ВК6); 7 – екран з ніобію (Nb); 8 – шар порошку Al₂O₃; 9 – багатопозиційна матриця графітова (марка ТЗ); 10 – диск (Mo)

Приготування дослідних зразків здійснювали за загальноприйнятою методикою. Порошки карбиду WC та Co у відповідних пропорціях було розмелено у кульовому млині протягом 48 год, пластифіковано шляхом замішування із розчином каучуку в бензині та сформовано дослідні зразки Ø7,5×7,5 мм. Температура спікання складала 1450 °С, витримка – 20 хв. Залишковий тиск при спіканні складав 2,6 Па. Розміри спечених зразків після спікання склали Ø6,0×6,0 мм. Коефіцієнт усадки – 1,25. Одержані зразки твердого сплаву за методикою, описаною вище, піддавалися обробці тиском в апараті високого тиску типу «Горойд-30» (рис. 1). Тиск при обробці становив 7,5 ГПа, температура 1700 °С, витримка 40 с.

На досліджуваних зразках до (партії № 1, № 3) і після прикладення тиску (партії № 2, № 4) було проведено рентгеноструктурний аналіз. Зйомка проводилась з використанням мідного випромінювання з використанням монохроматора для відсікання некогерентного вторинного випромінювання. З метою виявлення дефектів у зернах карбідної фази проведено рентгенодифракційне дослідження, яке здійснено за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з фокусуванням за Брегом-Брентано. Для зйомки використовувались щілини: 6 мм горизонтальна і 1 мм вертикальна. Зйомка проводилась в мідному випромінюванні з використанням β -фільтра. Розділення K_{α} -дублету проводилось за допомогою оптимізованого методу Речінгера з використанням програми wxRaays. Форму рефлексів апроксимували функцією Гауса.

Результати досліджень

Результати досліджень рентгенодифракційним методом структурного стану карбиду вольфраму, що входить до складу твердого сплаву WC - 6% Co (партії № 1-4), наведено на рис. 2 та табл. 2.

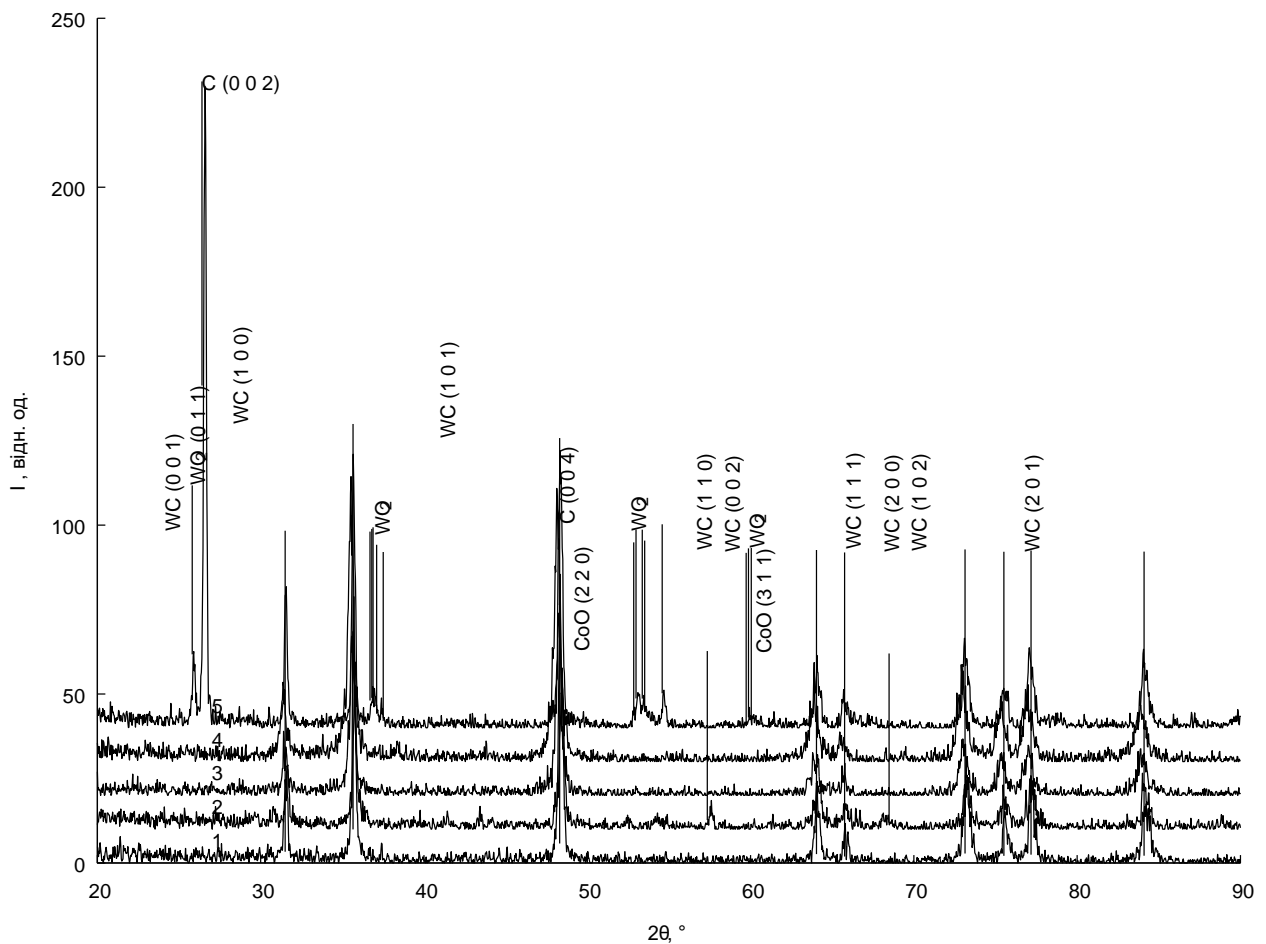


Рис 2. Дифрактограми зразків, виготовлених за різними технологічними режимами: 1 – партія № 1, 2 – партія № 2, 3 – партія № 3, 4 – партія № 4

З рис. 2 видно, що в зразку № 2 з'являються піки, які не характерні для зразків, отриманих по режимах № 1, 3 та 4. Тобто, фазовий склад зразка №2 в результаті дії високого тиску під час спікання твердого сплаву WC – 6% Co в апараті високого тиску призводить до виникнення нової фази. В результаті спікання за високого тиску в апараті типу «тороїд»

твердого сплаву утворюється оксид кобальту CoO , що свідчить про окиснення недопеченого матеріалу в результаті обробки. В зразках партії №4 (допечених під тиском) утворення оксидів не спостерігається. Такий результат можна пояснити тим, що в попередньо спеченому твердому сплаві процеси перекристалізації через рідку фазу вже пройшли і зв'язуюча металічна фаза Co перетворилася в твердий розчин W та C в Co , згідно з діаграмою стану $WC-Co$.

Також в роботі було визначено параметри кристалічної ґратки WC , що входить до складу твердих сплавів $WC - 6\% \text{Co}$, отриманих за різних технологічних режимів (партія № 1–4). Так як кристалічна ґратка карбіду вольфраму має гексагональну сингонію, було визначено два параметри a та c , результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Параметри кристалічної ґратки карбіду вольфраму WC , що входить до складу твердого сплаву $WC - 6\% \text{Co}$ (довідкові параметри кристалічної ґратки WC : $a = 2,9062\text{Å}$; $c = 2,8378\text{Å}$)

№ партії	Назва	a (Å)	c (Å)	$K (1/\cos(\theta))$	$K (tg(\theta))$
1	Нормалізований $WC - 6\% \text{Co}$	2,9040	2,8368	0,51	0,55
2	Нормалізований та безпосередньо спечений під тиском 7,5 ГПа	2,9041	2,8416	0,60	0,63
3	Спечений в вакуумі	2,9113	2,8418	0,59	0,64
4	Спечений у вакуумі та допечений під тиском 7,5 ГПа	2,9118	2,8461	0,65	0,71

Як видно з табл. 2, спікання в вакуумі веде до деякого збільшення параметрів a та c , що свідчить про розширення кристалічної ґратки WC в процесі спікання твердого сплаву у вакуумі. Це можна пояснити включенням до ґратки WC незначної кількості сторонніх домішок в результаті рекристалізації карбіду через рідку фазу та утворенням твердого розчину $WC-Co$.

При порівнянні зразків з партії №1 та №2 видно, що спікання під високим тиском (7,5 ГПа) чинить менший вплив на параметри кристалічної ґратки карбіду WC , ніж вільне спікання у вакуумі. Слід зазначити, що під дією високих тисків та температур процеси, що відбуваються за вільного спікання твердих сплавів (поява рідкої фази, розчинення карбіду вольфраму та його рекристалізація, ріст зерен), відбуваються за значно вищих температур, про що свідчать дані, наведені в [9–11]. Тому вважаємо, що при 1700 °C під дією тиску 7,5 ГПа тільки з'являється рідка фаза, але в недостатній кількості для проходження всіх зазначених процесів при спіканні твердих сплавів.

Застосування обробки високим тиском до вже спеченого твердого сплаву (порівняння зразків з партії № 3 та №4) майже не впливає на параметри кристалічної ґратки карбіду вольфраму WC . Тобто, тиск не зменшує параметри ґратки WC .

Також за визначеними співвідношеннями $1/\cos(\theta)$ та $tg(\theta)$ було проаналізовано вклад мікронапружень та дефектів у зміни параметрів кристалічної ґратки карбіду вольфраму. Кобальт, поглинаючи і перевипромінюючи мідне випромінювання, створює сильний дифузний фон, який впливає на ширину ліній. В області великих кутів частка дифузного

фону нижча, ніж в області малих. Тому для вимірювання ширини обирались лінії WC, які стоять в області великих кутів і знаходяться далеко від сусідніх ліній.

Залежність ширини дифракційного максимуму від $tg(\theta)$ має вищий коефіцієнт кореляції, ніж аналогічна залежність від $1/\cos(\theta)$, що вказує на більший вплив мікронапружень в зернах WC на ширину ліній, ніж концентрація дислокацій. Це узгоджується з результатами досліджень, наведеними в [12], де стверджується про виникнення під час баротермічної обробки в зернах WC множинних мікрodefektів, які виступають бар'єрами для переповзання дислокацій під час деформації, що веде до підвищення механічних властивостей.

Висновки

В результаті проведених досліджень можна констатувати, що застосування високих тисків (7,5 ГПа) при спіканні нормалізованих твердих сплавів WC – 6% Co в апаратах високого тиску чинить менший вплив на параметри кристалічної ґратки карбіду WC, ніж вільне спікання у вакуумі.

Застосування обробки високим тиском до вже спеченого твердого сплаву не впливає на параметри кристалічної ґратки карбіду вольфраму WC, тобто, тиск 7,5 ГПа за температури 1700 °C не зменшує параметри ґратки WC, що входить до складу твердого сплаву WC – 6% Co.

Зміни, що відбуваються в кристалічній ґратці карбіду WC при вільному спіканні у вакуумі, а також під дією високих тисків, обумовлені виникненням мікронапружень в зернах WC, що може відображатися на зміні фізико-механічних характеристик твердих сплавів.

Безпосереднє спікання твердих сплавів WC–Co в апараті високого тиску типу «тороїд» за вказаною у роботі схемою спорядження комірки високого тиску призводить до окислення зв'язуючої фази та виникнення в структурі матеріалу оксиду CoO.

I.O. Hnatenko, S. O. Lysovenko, I.V. Andreiev, O. S. Osipov

V. N. Bakul Institut for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF PRESSURE (7.5 GPa) ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF TUNGSTEN CARBIDE, WHICH IS A PART OF THE CEMENTED CARBIDE WC - 6% Co

Sintered hard alloys of the WC–Co system are often used as structural elements of high-pressure apparatus. The matrix of the device is usually made of a cemented carbides WC – 6% Co and pressed into a block of rings under tension. The structure and phase composition of WC–Co cemented carbides consists of a infusible component (WC) and a metal binder phase (Co). The literature data suggests that due to the action of high pressures on hard alloys there is an increase in their physical and mechanical properties, which is the result of changes occurring in the carbide and binder phases. Therefore, the study of the effect of high pressure (up to 10 GPa) on the crystal structure of tungsten carbide, which is part of cemented carbides operating under high pressures, is relevant. To determine changes in the crystal lattice of tungsten carbide the method of X-ray diffraction analysis was used. As a result of the work it was determined that the use of high pressures (7,5 GPa) in the sintering of green parts of cemented carbides WC–6% Co in high pressure apparatuses has a smaller effect on the parameters of the crystal lattice of WC carbide than free sintering in vacuum. The use of high-pressure treatment of 7,5 GPa at a temperature of 1700 °C does not reduce the parameters of the lattice WC, which is part of the cemented carbides WC–6% Co. Changes that occur in the crystal lattice of WC carbide under free sintering in vacuum, as well as under the action of high pressures, are caused by the occurrence of micro stresses in WC grains, which can be reflected in changes in physical and mechanical characteristics of cemented carbides.

Key words: *cemented carbide, sintering, high pressure, crystal lattice, tungsten carbide.*

І.А. Гнатенко, С.А. Лисовенко, І.В. Андреев, А.С. Осипов

Інститут сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ (7,5 ГПа) НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, ВХОДЯЩЕГО В СОСТАВ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC – 6% Co

Спеченные твердые сплавы системы WC–Co часто применяются в качестве элементов конструкций аппаратов высокого давления. Матрица аппарата обычно изготовлена из твердого сплава ВК6 и запрессована в блок колец под напряжением. Структура и фазовый состав WC–Co твердых сплавов состоит из тугоплавкой составляющей (WC) и металлической связующей фазы (Co). В литературных источниках указывается, что в результате действия высоких давлений на твердые сплавы происходит повышение их физико-механических свойств, что является результатом изменений, происходящих в карбидной и связывающей фазах. Поэтому изучение влияния высокого давления (до 10 ГПа) на кристаллическую структуру карбида вольфрама, который входит в состав твердых сплавов, работающих в условиях высоких давлений, является актуальным. Для определения изменений в кристаллической решетке карбида вольфрама использовали метод рентгеноструктурного анализа. В результате работы было определено, что применение высоких давлений (7,5 ГПа) при спекании нормализованных (брикеты после отгонки связующего) твердых сплавов WC – 6% Co в аппаратах высокого давления оказывает меньшее влияние на параметры кристаллической решетки карбида WC, чем свободное спекание в вакуумной среде. Применение обработки высоким давлением 7,5 ГПа при температуре 1700 °C не уменьшает параметры решетки WC, входящего в состав твердого сплава WC – 6% Co. Изменения, происходящие в кристаллической решетке карбида WC при свободном спекании в вакууме, а также под действием высоких давлений, обусловлены возникновением микронапряжений в зернах WC, что может отображаться на изменении физико-механических характеристик твердых сплавов.

Ключевые слова: *твердый сплав, спекание, высокое давление, кристаллическая решетка, карбид вольфрама.*

Література

1. Akaishi M., Setaka N. Fukunaga O. High Pressure Sintering of Tungsten Carbide // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy – 1981. Vol. 28, N 4. – P. 141–146.
2. Venter R., Critchley S., M. C. de Malherbe. The evaluation of tungsten carbide properties as applied to high pressure equipment // Materials Science and Engineering. – 1975. – Vol. 19, N 2. – P. 201–210.
3. Ying Z., Xiping C., Guangai S., Yuping L., Jian G., Duanwei H. Optimization of Tungsten Carbide Opposite Anvils Used in the In Situ High-Pressure Loading Apparatus. // Mathematical Problems in Engineering. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 607520, 5 pages.
4. Ishii T., Liu Z., Katsura T.. A Breakthrough in Pressure Generation by Kawai-Type Multi-Anvil Apparatus with Tungsten Carbide Anvils // Engineering. – 2019. – Vol. 5. – P. 434–440.
5. Mashhadikarimi M., Gomez U.U., Oliveira M.P., Guimaraes Rd.S., Filgueira M. Study HTHP Sintered WC/Co Hardmetal // Mat. Res. – 2017. – Vol. 20, N 1. – P. 138–143.
6. Karimi M. M., Gomez U. U., Oliveira M. P., Guimaraes R.D.S., Filgueira M. High pressure assisted WC/Co hardmetal sintering-effect of sintering temperature // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1809. – P. 020025-1–7.
7. Rodrigues M. F., Bobrovnichii G.S., Ramalho A. M., Filgueira M. Pressure Assisted WC-15 % wt Co Sintering // Materials Science Forum. – 2005. – Vols. 498-499. – P. 231–237.

8. Marques C.M.F.G., Bobrovnichii G.S., Holanda J.N.F. The Possibility of Production of Cemented Carbides under High Pressure and High Temperature // *Materials Science Forum*. – 2012. – Vols. 727-728. – P. 380–385.
9. Бочечка О.О. Фізико-хімічні основи спікання алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури. – К.: Наукова думка, 2019. – 239 с.
10. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наукова думка, 1989. – 192 с.
11. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 192 с.
12. Zhang Y., Kou Z., Wang Z., Yang M., Lu J., Liang H., Guan S., Hu Q., Gong H., He D. Magic high-pressure strengthening in tungsten carbide system // *Ceramics International*. Part A. 2019. – Vol. 45, N 7. – P. 8721–8726.

Надійшла 18.06.20

References

1. Akaishi, M., Setaka, N. Fukunaga, O. (1981). High Pressure Sintering of Tungsten Carbide. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. Vol. 28, 4, 141–146.
2. Venter, R., Critchley, S., de Malherbe, M. C. (1975). The evaluation of tungsten carbide properties as applied to high pressure equipment. *Materials Science and Engineering*. Vol. 19, 2, 201–210.
3. Ying, Z., Xiping, C., Guangai, S., et al. (2014). Optimization of Tungsten Carbide Opposite Anvils Used in the In Situ High-Pressure Loading Apparatus.. *Mathematical Problems in Engineering*, Vol. 2014, Article ID 607520, 5 pages.
4. Ishi,i T., Liu, Z., & Katsura, T. (2019). A Breakthrough in Pressure Generation by Kawai-Type Multi-Anvil Apparatus with Tungsten Carbide Anvils. *Engineering*, 5, 434–440.
5. Mashhadikarimi, M., Gomez, U.U., Oliveira, M.P., et al. (2017). Study HTHP Sintered WC/Co Hardmetal. *Mat. Res.*, Vol. 20, 1, 138–143.
6. Karimi, M.M., Gomez, U.U., Oliveira, M.P., et al. (2017). High pressure assisted WC/Co hardmetal sintering-effect of sintering temperature. *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1809, 020025-1–7.
7. Rodrigues, M.F., Bobrovnichii, G.S., Ramalho A.M., & Filgueira, M. (2005). Pressure Assisted WC-15 % wt Co Sintering . *Materials Science Forum*. Vols. 498-499, 231–237.
8. Marques, C.M.F.G., Bobrovnichii, G.S., Holanda, J.N.F.(2012). The Possibility of Production of Cemented Carbides under High Pressure and High Temperature. *Materials Science Forum*, Vols. 727-728, 380-385.
9. Bochechka, O.O.(2019). *Fisyko-khimichni osnovy spikannyaalmaznyhporoshkivpid dieiu vysokogo tysku ta vysokoyi temperatury.[Physico-chemical bases of sintering of diamond powders under the action of high pressure and high temperature]*. Kyiv: Naukova dumka.[in Ukrainian].
10. Shulzhenko, A.A., Gargin, V.G., Shyshkin, V.A., Bochechka, O.O. (1989). *Polikristallicheskie materialy na osnove almaza. [Polycrystalline materials based on diamond]*. Kiev: Naukova dumka. [in Russian].
11. Tonkov, E.Yu. (1979). *Phazovye diagrammy elementov pri vysokom davlenii. [Phase diagrams of elements at high pressure]*. Moskva: Nauka. [in Russian].
12. Zhang, Y., Kou, Z., Wang, Z., et al. (2019). Magic high-pressure strengthening in tungsten carbide system. *Ceramics International*. Part A, Vol. 45, 7, 8721–8726.