

364–368.

7. Tumanov, V.I., Kreimer, G.A., & Safonov, O.S. (1969). Prochnostnye i plasticheskie svoystva tverdyh splavov WC–Co pri szhatii [Durability and plasticity properties of WC–Co hard alloys under compression.] *Izvestiia AN SSSR. Metalurhiia – Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Metallurgy*, 4, 249–252 [in Russian].
8. Fridman, J.B. (1974). *Mekhanicheskie svoystva metalov [Mechanical properties of metals]*. (Vols. 1–2). M.: Mashinostroenie [in Russian].

УДК 544.1;538.9

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-265-271

С.О. Лисовенко¹, **О.С. Роїк²**, кандидати хімічних наук **І.О. Гнатенко¹**,
І.В. Андреев¹, **О.С. Осіпов¹**, кандидати технічних наук

¹*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, e-mail: gnatenko_i@ukr.net*

²*Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка,
просп. Академіка Глушкова 4, 03127 м. Київ, Україна*

ОСОБЛИВОСТІ РЕНТГЕНОГРАФІЧНОГО ВИВЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ СПЕЧЕНОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ WC–6Co, ОБРОБЛЕНОГО В АПАРАТІ ВИСОКОГО ТИСКУ ТИПУ «ТОРОЇД»

Тверді сплави системи WC–6Co, що застосовуються для виготовлення матриць типу «ковадло із заглибленням» в апаратах високого тиску, працюють в умовах циклічних навантажень під високим тиском (до 1–10 ГПа) та високою температурою (1000–1700 °C). Тому важливою задачею роботи було визначити зміни у фазовому складі матеріалу або в окремих його компонентах, що працюють за таких умов. Для цього застосовували рентгенографічний метод аналізу матеріалів. Встановлено, що в результаті дії високого тиску (8 ГПа) та високої температури (1550 °C в 1 та 2 цикли навантаження) на твердий сплав фазовий склад матеріалу залишається незмінним, нових фаз не виникає. В результаті аналізу помічено відмінності в отриманих результатах у залежності від якості підготовки поверхні зразка перед проведенням зйомки. Тому в даній роботі показано вплив якості обробки поверхні досліджуваних зразків на визначення їх фазового складу. Чим вища якість підготовленої поверхні, тобто поверхні зразка де готувався шліф (дзеркальна поверхня без подрятин та з мінімальною шорсткістю, менше 1 мкм), тим точнішими будуть результати вимірювання ширини піків, а також їх кількість та якість. При зйомці поверхні зразка твердого сплаву WC–6Co безпосередньо після грубого шліфування алмазними кругами зернистістю більше 120 мкм було отримано рентгенограми з широкими піками, що призводило до злиття близько стоячих.

Ключові слова: *рентгенофазовий аналіз, твердий сплав, шорсткість поверхні, ширина піків, апарат високого тиску, обробка під тиском*

Тверді сплави часто застосовуються як конструкційні елементи в апаратах високого тиску (АВТ) при синтезуванні різного роду матеріалів (синтетичні алмази, кубічний нітрид бору та матеріали на його основі, алмазні композиційні твердосплавні матеріали та інше). Зазвичай, це матриці різних типів (чечевиця, ковадло із заглибленням) в апаратах високого тиску типу «Тороїд» або пуансони в багатопуансонних апаратах високого тиску типу *Walker* або типу *Kawai*, що працюють в умовах високих тисків (до 10 ГПа) та високих температур (до 2000 °C) і

витримують декілька циклів навантажень за таких умов. Тому пошук шляхів збільшення ресурсу роботи даних твердосплавних матеріалів і досі є актуальним [1–4]. Саме з цією метою проводяться дослідження з визначення впливу циклічних баротермічних навантажень (1 та 2 цикли) на зміну фазового складу твердого сплаву WC–6Co. З метою визначення такого впливу та розуміння процесів, що відбуваються внаслідок дії високого тиску та температури на матеріал, важливо фіксувати мінімальні відхилення від вихідного стану матеріалу.

Одним зі способів дослідження твердих сплавів системи WC–6Co є рентгенодифракційний аналіз, який включає не лише фазовий якісний (за положенням піків) та кількісний (за їх площею), а й аналіз величини когерентних блоків та мікронапружень (за їх формою). Тому проведення рентгенофазового аналізу з метою визначення змін в кристалічних ґратках компонентів матеріалу має бути максимально точним. В даній роботі показано, як шорстка поверхня негативно впливає на результати зйомки твердосплавних зразків на θ - θ дифрактометрі. В роботі було проведено рентгеноструктурні дослідження спечених зразків із твердого сплаву WC–6Co (після обробки в апараті високого тиску типу «ТОРОІД»).

Методика проведення досліджень

В якості вихідних були використані порошкові суміші твердих сплавів WC–6Co серійного виробництва (СТП 00196144-0727-2004), виробник ВАТ «Кіровоградський завод твердих сплавів» та ДНВП «Алкон-твердосплав» концерну «АЛКОН» НАН України. В роботі використовували суміші середньозернистих ($d_{WC} = 2,0 \pm 0,2$ мкм) сплавів. Спресовані зразки у вигляді циліндрів $\varnothing 10$ мм і висотою 7,5 мм сушили в електричній шафі при температурах 100–120 °C протягом 24 годин, а потім піддавали попередньому спіканню (нормалізації) при температурі 1060 °C в графітовій крупці в водневому середовищі. Кінцеве спікання зразків проводили в середовищі вакууму з витримкою 30 хв. при температурі 1450 °C.

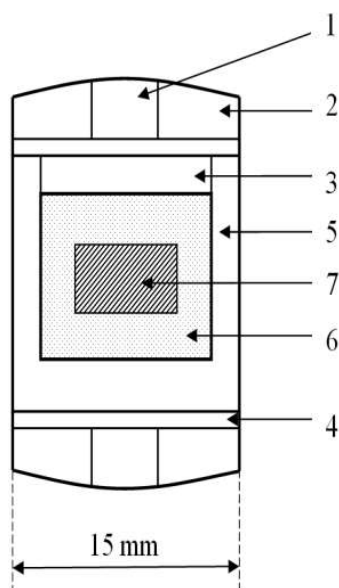


Рис. 1. Схема оснащення комірки високого тиску: 1 – ZrO_3 (40 об. %) + графіт (60 об. %); 2 – пірофіліт; 3 – графітовий диск; 4 – Мо, товщина 0,2 мм; 5 – графітовий стакан (нагрівач); 6 – CsCl; 7 – зразок WC–6Co

твердосплавні зразки з сплавів WC–6Co, які піддавалися баротермічній (НРНТ) обробці, за визначених умов (тиску 8 ГПа та температури 1550 °C) було повторно оброблено в 1 (партия 7) та 2 (партия 8) цикли навантаження в АВТ.

Спечені твердосплавні зразки до та після кожного циклу НРНТ обробки досліджувалися із застосуванням методу рентгенофазового аналізу.

Для проведення досліджень спечені зразки піддавали шліфуванню та поліруванню. Для циліндричних зразків непаралельність і не перпендикулярність не повинні перевищувати 0,01

мм або 10 мкм. Режим алмазного шліфування повинен забезпечувати відсутність на зразках шліфувальних мікротріщин і припікання. Процес шліфування – це послідовне стирання поверхні зразка алмазним абразивним інструментом на плоскошліфувальних верстатах різної конструкції; мінімальна шорсткість поверхні, що досягається на верстаті, становить 80–120 мкм.

Для досягнення максимальної чистоти поверхні, без подряпин, на поверхні попередньо шліфованого зразка готується шліф (полірована до дзеркального блиску поверхня). Операцію полірування виконують алмазною пастою АСМ 1/0 на колі, обтягнутому фетром. Операція полірування повинна виконуватись так, щоб шліфи не нагрівались вище 50 °С. Якість виготовленого шліфа перевіряється під мікроскопом при збільшенні 100–200 разів. Поверхня зразка не повинна мати рисок і подряпин, а також слідів вимивання або викришування структурних складових; мінімальна шорсткість має становити менше мкм.

Підготовлені зразки знімались в МоК α випромінюванні на установці ДРОН-3. Фокусування за Брегом-Брентано. Щілини: 1 мм — на коліматорі, 0,5 мм — на детекторі, горизонтальна щілина — 6мм. Реєстрація рентгенівського випромінювання здійснювалась з використанням сцинтиляційного блоку детектування БДС-6-05. Зйомка проводилась по точках.

Розрахунки проводились з допомогою програми XRCEA, яку розробляє один з авторів; її можна завантажити за посиланням: <https://github.com/Lysovenko/XRCEA>.

Програма дозволяє:

- порівнювати рентгенограму з наявними в базі даних шаблонами;
- аналітично розраховувати фон дифрактограми;
- знаходити позиції рефлексів або уточнювати їх, якщо вони грубо наперед задані, з використанням методу Нелдера – Міда;
- знаходити параметри комірки.

В даній роботі показано, як шорстка поверхня негативно впливає на результати зйомки твердосплавних зразків на θ - θ дифрактометрі.

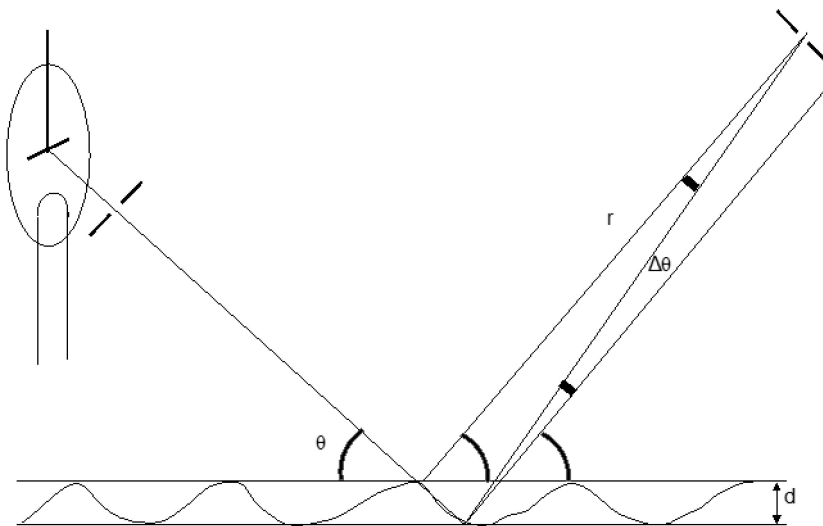


Рис. 2. Відбиття рентгенівських променів шорсткою поверхнею

дифрактометрі при зйомці зразка з шорсткою поверхнею.

З показаної на рис. 2 схеми можна вивести таке рівняння:

В роботах [5–7] на прикладі порошків показано вплив неоднорідності зразка на криву поглинання рентгенівських променів. Зі зменшенням кута розсіювання посилюється поглинання променів в порошок. Таким чином, при роботі з порошками та шорсткими поверхнями потрібно вносити поправку на поглинання, якщо площа/висота досліджуваних піків важлива.

На рис. 2 показана схема ходу рентгенівських променів в θ - θ

$$\operatorname{tg}(\Delta\theta) = \frac{d\sin(2\theta)}{\left(r - \frac{d\cos(2\theta)}{\sin(\theta)}\right)\sin(\theta)} \quad (1)$$

де $\Delta\theta$ – похибка кута розсіювання, яка виникає при відбитті з дна подряпини з глибиною d , θ – кут розсіювання рентгенівських променів. Вклад шорсткості в розширення піків зменшується зі зростанням кута розсіювання рентгенівських променів (2θ). Коефіцієнт поглинання $\text{MoK}\alpha$ випромінювання для Co – достатньо високий ($40.40 \pm 0.32 \text{ см}^2/\text{г}$), щоб рентгенівські промені заходили на невелику глибину, порівняно з глибиною подряпин від шліфування. Тому шорсткість сприяє збільшенню глибини проникнення променів, а отже, збільшенню $\Delta\theta$.

Результати дослідження

Порівняння рентгенограм зразків наведено на рис. 3.

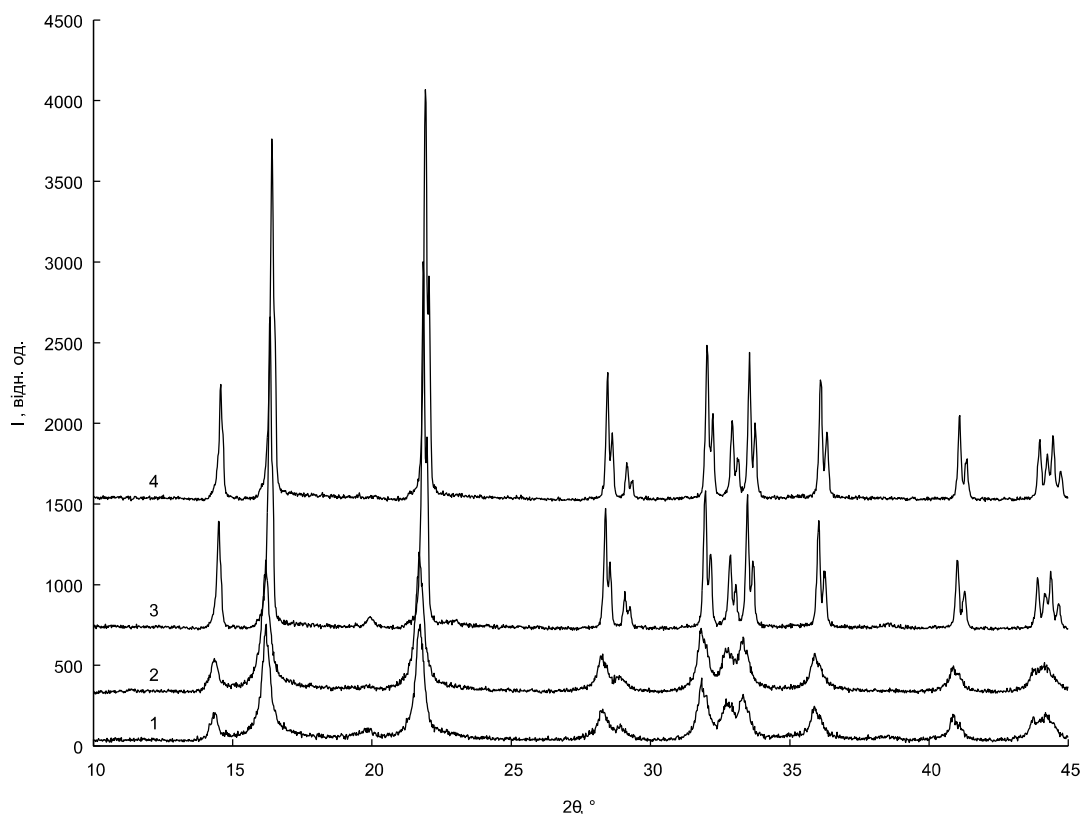


Рис. 3. Порівняння рентгенограм зі шліфованою та полірованою поверхнею. 1 – зразок 7 після шліфування, 2 – зразок 8 після шліфування, 3 – зразок 7 після полірування, 4 – зразок 8 після полірування

З рис. 3 видно, що у полірованих зразків (криві 3, 4) піки настільки вузькі, що $\text{MoK}\alpha$ -дублети починають візуально проявлятися при вже 28° , тоді як у відшліфованих піки (2 1 0) ($43,89^\circ$) та (2 0 2) ($44,33^\circ$) злились в одну широкую лінію (криві 1, 2).

Аналіз наведених рентгенограм показав, що якість підготовки поверхні дослідного зразка (з шліфом або без нього) може істотно спотворювати результати рентгеноструктурного аналізу, що призведе до хибних висновків і може вплинути на подальший хід досліджень.

При зйомці поверхні зразка твердого сплаву WC-6Co безпосередньо після грубого шліфування алмазними кругами зернистістю більше 120 мкм було отримано рентгенограми з широкими піками, що призводило до злиття близько стоячих.

Також в результаті проведених досліджень визначено оптимальні умови зйомки, за яких встановлено, що застосування НРНТ обробки до вже спечених твердих сплавів WC–6Co веде до зміни одного з параметрів кристалічної ґратки карбіду вольфраму; застосування повторного циклу НРНТ обробки також сприяє подальшому зменшенню параметру *c*.

Аналіз наведених рентгенограм показав, що внаслідок другого циклу НРНТ обробки досліджуваних сплавів піки ліній WC (002, 200, 102, 201 та 112) стали менш вираженими та більш розмитими. Це вказує на те, що зміни відбуваються на рівні кристалічної ґратки карбіду WC.

В роботі було визначено та співставлено між собою параметри кристалічної ґратки карбіду вольфраму для всіх циклів баротермічної обробки, результати наведено на рис. 4.

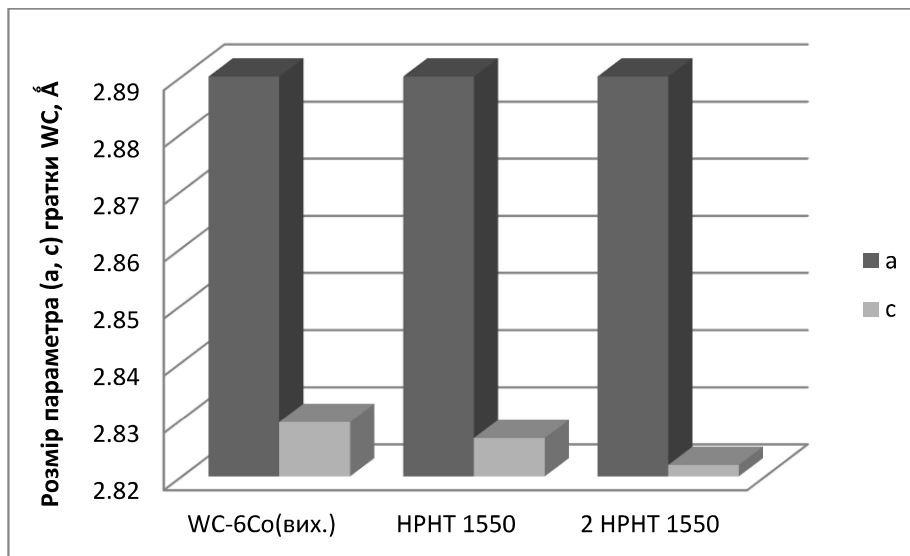


Рис. 4. Значення параметрів «a» та «c» кристалічної ґратки карбіду WC, що входить до складу твердих сплавів WC–6Co

Помітно, що зміни дуже відносні, проте тенденція до стиснення кристалічної ґратки карбіду простежується, і особливо це помітно саме після 2 циклу навантаження. Кожна наступна обробка впливає на кристалічну ґратку карбіду вольфраму, що поступово може змінювати його геометрію. Тобто, з кожним наступним циклом навантаження на матеріал відбуваються незворотні зміни в будові карбіду вольфраму, що може відобразитися і на напруженому стані матеріалу в цілому.

Висновки

1. Визначено фазовий склад твердого сплаву системи WC–6Co після баротермічної обробки в апараті високого тиску типу «ТОРОЇД». Встановлено, що в результаті дії високого тиску (8 ГПа) та високої температури (1550 °C в 1 та 2 цикли навантаження) на твердий сплав фазовий склад матеріалу залишається незмінним, нових фаз не виникає.

2. Чим вища якість підготовленої поверхні, тобто поверхні зразка де готувався шліф (дзеркальна поверхня без подряпин та з мінімальною шорсткістю, менше 1 мкм), тим точнішими будуть результати вимірювання ширини піків, а також їх кількість та якість.

3. При зйомці поверхні зразка твердого сплаву WC–6Co безпосередньо після грубого шліфування алмазними кругами зернистістю більше 120 мкм було отримано рентгенограми з широкими піками, що призводило до злиття близько стоячих.

4. При порівнянні результатів досліджень, особливо при визначенні впливу тих чи інших технологічних факторів на зміну структури та фазового складу твёрдосплавних матеріалів, слід зважати на якість підготовленої поверхні зразків. Чим менша шорсткість, тим вища якість зйомки.

S. O. Lysovenko¹, O.S. Roik², I.O. Hnatenko¹, I.V. Andreiev¹, O. S. Osipov¹

¹*V.M. Bakul of Institute of Superhard Materials NAS of Ukraine*

²*Kyiv National University of Taras Shevchenko*

FEATURES OF THE X-RAY STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF THE SINTERED WC–6Co CEMENTED CARBIDES AFTER HIGH PRESSURE TREATMENT IN APPARATUS OF THE «TOROID» TYPE

Cemented carbides of the WC–6Co system, used for the manufacture of dies of the «anvil with recess» type in high-pressure devices, work under the conditions of cyclic loads under high pressure (up to 1–10 GPa) and at high temperature (1000–1700 °C). Therefore, an important task of the work was to determine changes in the phase composition of the material or in its individual components operating under such conditions. For this, the X-ray method of material analysis was used. It was established that as a result of the action of high pressure (8 GPa) and high temperature (1550 °C in 1 and 2 load cycles) on a WC–Co cemented carbides, the phase composition of the material remains unchanged. As a result of the analysis, differences in the obtained results were noticed depending on the quality of the preparation of the surface of the sample before the shooting. Therefore, this work shows the influence of the quality of the surface treatment of the studied samples on the determination of their phase composition. The higher the quality of the prepared surface is, that being the surface of the sample where the grind was prepared (mirror surface without scratches and with minimal roughness, less than 1 μm), the more accurate the results of measuring the width of the peaks will be, as well as their number and quality. During X-ray imaging the surface of the WC–6Co hard alloy sample immediately after rough grinding with diamond wheels with a grain size of more than 120 μm, X-ray patterns with broad peaks were obtained, which led to the fusion of closely spaced ones.

Key words: X-ray phase analysis, cemented carbide, surface roughness, peak width, high-pressure apparatus, high-pressure treatment

Література

1. Ishii T., Liu Z., Katsura T. A. Breakthrough in Pressure Generation by a Kawai-Type Multi-Anvil Apparatus with Tungsten Carbide Anvils // *Engineering*. – 2019. – Vol. 5, N 3. – P. 434–440.
2. Ishii T., Shi L., Huang R., Tsujino N., Druzhbin D., Myhill R., Li Y., Wang L., Yamamoto T., Miyajima N., Kawazoe T., Nishiyama N., Higo Y., Tange Y., Katsura T. Generation of pressures over 40 GPa using Kawai-type multi-anvil press with tungsten carbide anvils // *Review of scientific instruments*. – 2016. – Vol. 87, N 2. – 024501.
3. Wada K., Yagi T., Gotou H., Iizuka R., Kawakami M., Kitamura K., Hayashi K. Development of new WC–Ni hardmetals for use in high pressure experiments // *High Pressure Research*. – 2015. – Vol. 35, N 3. – 263–272.
4. Hnatenko, I. O., Andreiev, I. V. & Bondarenko V.P. Analyzing the Effect of High Pressures and Temperatures on the Formation of the Structure and Properties of WC–Co Hard Alloys // *Journal of Superhard Materials*. – 2021. – Vol. 43, N 4. – P. 261–264.
5. Ungar T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening // *Scripta Materialia* — 2004. — 51, N 8. — P. 777–781
6. Hermann H., Ermrich M. Microabsorption of X-ray intensity in randomly packed powder specimens // *Acta Cryst.* – 1987. – Vol. A43. – P. 401–405.

7. Scarlett, N., Madsen, I. Effect of microabsorption on the determination of amorphous content via powder X-ray diffraction // Powder Diffraction, - 2018. – 33, N 1. – P. 26–37.

Надійшла 21.08.22

References

1. Ishii, T., Liu, Z., & Katsura, T. A. (2019). A Breakthrough in Pressure Generation by a Kawai-Type Multi-Anvil Apparatus with Tungsten Carbide Anvils. *Engineering*, 5, 3, 434–440.
2. Ishii, T., Shi, L., Huang, R., et al. (2016). Generation of pressures over 40 GPa using Kawai-type multi-anvil press with tungsten carbide anvils. *Review of scientific instruments*, 87, 2, 024501.
3. Wada K., Yagi T., Gotou H., et al. (2015). Development of new WC–Ni hardmetals for use in high pressure experiments. *High Pressure Research*, 35, 3, 263–272.
4. Hnatenko, I. O., Andreyev, I. V. & Bondarenko V.P.(2021) Analyzing the Effect of High Pressures and Temperatures on the Formation of the Structure and Properties of WC–Co Hard Alloys. *Journal of Superhard Materials*, 43, 4, 261–264.
5. Ungar, T. (2004). Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51, 8, 777–781.
6. Hermann, H., & Ermrich, M. (1987). Microabsorption of X-ray intensity in randomly packed powder specimens. *Acta Cryst.*, A43, 401–405.
7. Scarlett, N., & Madsen, I. (2018). Effect of microabsorption on the determination of amorphous content via powder X-ray diffraction. *Powder Diffraction*, 33, 1, 26–37.

УДК 669.018.25

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-271-285

В.П. Ботвинко, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074 м. Київ, e-mail: tverdospлав@ism.kiev.ua*

ПІДВИЩЕННЯ ЗНОСОСТІЙКОСТІ ШЛІФОВАНИХ РІЖУЧИХ ПЛАСТИН З ТВЕРДИХ СПЛАВІВ ШЛЯХОМ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Розроблено метод підвищення зносостійкості шліфованих ріжучих пластин з твердих сплавів Т5К10 шляхом хімічної обробки (насищення) з метою створення твердого поверхневого шару із карбідів WC, (Ti,W)C з високоточним рівнем дискретності, який міцно з'єднаний з основою інструменту. При хімічній обробці частково видаляється кобальт з поверхневого шару інструменту з утворенням міцно зчеплених з карбідним скелетом сплаву солей тугоплавких металів кобальту, вольфраму та титану, які можуть служити в якості антифрикційних присадок і гальмувати процес адгезії ріжучого клина із стружкою з утворенням наросту.

Ключові слова: *тверді сплави, ріжучі пластини, хімічна обробка, карбідний скелет*

Вступ

Для підвищення експлуатаційних властивостей твердосплавних виробів після їх спікання часто використовують додаткові технологічні операції. Наразі актуальною є