

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ВК-8 ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ГАММА-КВАНТАМИ

А.А. Клопотов***, д.ф.-м.н., профессор, А.И. Потекаев**, д.ф.-м.н., профессор,
В.Д. Клопотов***, к.т.н., доц.

*Томский государственный архитектурно-строительный университет
634003. Томск, пл. Соляная, 2

**Томский государственный университет

***Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-66-99-42
E-mail: klopotova@tsuab.ru

1. Введение

Сплавы ВК-8 находят широкое применение в промышленности в качестве резцов чернового точения и других видов черновой обработки (резания чугуна, жаропрочных сплавов и цветных металлов), а так же для волочения и калибровки труб, прутков и проволоки. [1, 2]. Сплав ВК-8 обладает меньшей износостойкостью, но обладает более высокой эксплуатационной прочностью ($\sigma_{изг} = 175 - 165 \text{ кгс/мм}^2$) по сравнению с другими твердыми сплавами [1,2].

Твердые сплавы ВК-8 получают путем прессования порошков карбида вольфрама и кобальта в изделия необходимой формы и последующего спекания при 1250— 1450°C в атмосфере водорода или в вакууме. Эта технология позволяет их получать в виде стандартных пластин различной формы для оснащения ими резцов, фрез, сверл и других режущих инструментов, а также различных матриц для прессования полуфабрикатов и волочения проволоки [1,2].

Одним из методов повышения функциональных свойств сплавов с карбидом вольфрама является облучение γ -квантами. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал об изменении структуры сплавов при облучении его высокоэнергетическими частицами. Установлено, что при “малодозном” облучении γ -квантами различных металлических систем не обнаружено существенного увеличения концентрации вакансий и междоузельных атомов. Тем не менее облучение γ -квантами приводит к заметному изменению структурно-фазовых состояний и физико-механических свойств [3]. К настоящему времени установлено влияние малых доз γ -квантов с энергиями 1 МэВ на свойства металлов и сплавов [3-8].

2. Материалы и методика эксперимента

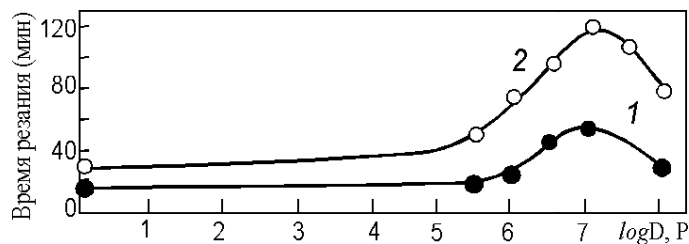


Рис. 1. Логарифмические зависимости времени резания сплавом ВК-8 в зависимости от дозы облучения: 1 – критерий износа равен 0,2 мм, 2 – критерий износа равен 0,3 мм

Электроискровым методом приготовлены две серии образцов из промышленных сплавов ВК-8 размерами 0,8×0,5×0,1 см и 1×1,5×0,8 см. Облучение γ -квантами образцов сплава ВК-8 осуществляли при помощи радиоактивного источника ^{60}Co в диапазоне доз $5 \times 10^6 \div 10^8 \text{ P}$ с энергией квантов 1,25 МэВ при комнатной температуре. Первая серия подвергалась последовательному облучению γ -квантами 10^5 , 4×10^5 и $4 \times 10^6 \text{ P}$. Вторая серия облучалась дозами 1.2×10^7 , 2.4×10^7 и $3.6 \times 10^6 \text{ P}$. Часть образцов после облучения выдерживалась в течение трех месяцев при комнатной температуре и только потом исследовалась.

Механические свойства образцов были исследованы на испытательной машине Instron при комнатной температуре.

В рентгеноструктурные исследования сплавов проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированных CuK_α , CoK_α и FeK_α –излучениях.

Электронно-микроскопические исследования проводили при помощи электронного микроскопа Tesla BS-301.

3. Результаты и обсуждение

Было проведено испытание облученных и необлученных резцов из сплава ВК-8. Результаты этих испытаний представлены на рис. 1. Видно, что параметр, характеризующий способность сплава ВК-8 обрабатывать изделия, время резания, немонотонно зависит от дозы облучения. Наибольшей износостойкостью обладают сплавы, облученные γ -квантами дозой 10^7 Р. Полученные данные совпадают с результатами работы [4].

Было проведено исследование влияния облучения на пластическую деформацию сжатием сплава ВК-8. На основе анализа кривых деформационного упрочнения получены зависимости величины пластической деформации разрушения, предела прочности и коэффициента деформационного упрочнения (рис. 2) от дозы облучения. Эти параметры достигают максимальных свойств после облучения их дозами $\sim 10^7$ Р.

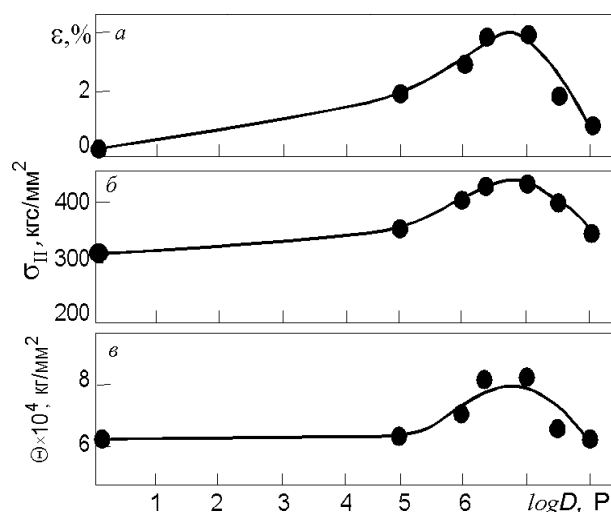


Рис. 2. Логарифмические зависимости пластической деформации разрушения (а), предела прочности (б) и коэффициента деформационного упрочнения (в) от дозы облучения в сплаве ВК-8

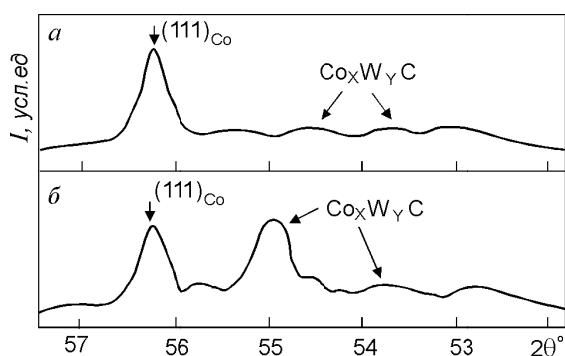


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм необлученного (а) и облученного (б) сплава ВК-8

Таким образом, видно, что механические свойства сплава ВК-8 чувствительны к облучению γ -квантами. Чтобы ответить на вопрос, о причинах такого изменения механических свойств облученного сплава ВК-8 были осуществлены структурные исследования.

Электронно-микроскопические исследования сплава ВК-8 показали: что исходный сплав состоит из частиц карбида вольфрама, находящихся в кобальтовой связке. Карбид вольфрама имеет форму многоугольных призм или цилиндров с поперечными размерами 1 ... 10 мкм. В [1] подробно описано строение сплавов ВК.

Рентгеноструктурные исследования подтверждают результаты фазового анализа, полученного методом электронной микроскопии. Монокристаллы карбида вольфрама (WC) обладают гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) с пространственной группой $P6/mmm$ (B_h) [10] и параметрами элементарной ячейки $a=0,29068$ нм, $c=0,28374$ нм. Поликристаллическая связка на основе кобальта имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки $a=0,35654$ нм - это метастабильная модификация кобальта [1]. При дозах облучения $D \sim 5 \times 10^5 \dots 1, 5 \times 10^6$ Р на рентгенограммах обнаружены линии стабильной модификации кобальта с ГПУ решеткой (пространственная группа $P6_3/mmm$ (A_3) [10]). Облучение стимулирует и рост другой фазы – тройного соединения переменного состава ($Co_xW_\gamma C$ соединение), так называемой η фазы с кубической решеткой. При дозах $D \sim 2,4 \times 10^7 \dots 3,7 \times 10^7$ Р происходит увеличение объемной доли этой фазы. На рентгенограммах об этом свидетельствует рост линии η фазы. Интенсивность рефлексов η фазы становится сравнимы с линиями от кобальта (рис. 3).

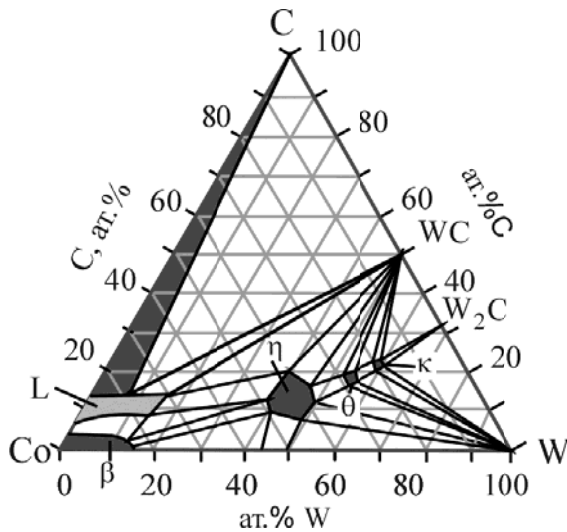


Рис. 4. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы W–C–Co при 1400 °C [3,13,14]

тельное облучение сказывается на увеличении степени тетрагональности c/a решетки карбида вольфрама WC по сравнению с исходным значением для неравновесного состояния. Величина c/a асимптотически стремится к значению 0,9761, что соответствует табличному значению для WC [10]. Из рис. 4 видно, что микронапряжения второго рода σ в карбиде вольфрама почти не зависят от дозы

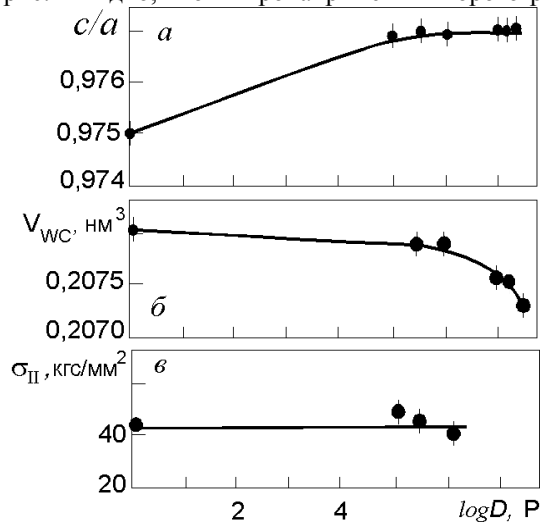


Рис. 5. Зависимости отношения осей c/a в гексагональной упаковке (а), объема элементарной ячейки (б), микронапряжений второго рода (в) в монокристаллах WC в сплаве ВК-8 в зависимости от дозы облучения γ -квантами

концентрации дефектов в кобальте должны способствовать улучшению работы демпфирующей связки и изменению характера излома материала.

На рис.4 представлено изотермическое сечение тройной системы C–Co–W при 1400 °C. В этой системе существует три карбидных фазы η ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$), θ ($\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$), κ (CoW_3C). Эти карбиды при 1000 C существуют в узких областях гомогенности, которые расширяются при температуре 1400 C [14]. Карбид CoW_3C образует двухфазные области с карбидами WC, W_2C , $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ и металлом W (рис. 3). Фазы η и θ имеют кубическую решетку, а фаза κ – гексагональную. Фаза η является стабильной, образующейся по перитектической реакции: $\text{Ж} + \theta + \text{W} = \eta$ [3,13]. Согласно приведенной фазовой диаграмме состояния тройной системы видно, что при облучении сплавов из тройной системы возможно образование различных карбидных фаз.

На основе обработки рентгеноструктурных данных были получены параметры, характеризующие тонкую структуру фазовых составляющих сплава (рис. 5 и 6). Видно, что последовательное облучение сказывается на увеличении степени тетрагональности c/a решетки карбида вольфрама WC по сравнению с исходным значением для неравновесного состояния. Величина c/a асимптотически стремится к значению 0,9761, что соответствует табличному значению для WC [10]. Из рис. 4 видно, что микронапряжения второго рода σ в карбиде вольфрама почти не зависят от дозы облучения γ -квантами. Тем не менее слабое уменьшение все же проявляется. При этом наблюдается слабое увеличение степени тетрагональности c/a от дозы облучения (рис. 5). Все это позволяет сделать вывод, что облучение γ -квантами приводит к изменениям кристаллической решетки WC.

Результаты исследования влияния облучения на поликристаллическую матрицу на основе кобальта представлены на рис. 6. Видно, что воздействии потока γ -квантов приводит к небольшому увеличению объема элементарной ячейки кобальта. По рентгеноструктурным данным были проведены оценочные расчеты вероятности дефектов упаковки (ДУ) и плотности дефектов [11] возникающих при воздействии потока γ -квантов на поликристаллическую матрицу на основе кобальта (рис. 6). Видно, что дозы $2 \times 10^7 \dots 3 \times 10^7$ P приводят к уменьшению величины вероятности ДУ. При этом, величина микронапряжений второго рода в кобальтовой матрице слабо меняется с ростом дозы облучения.

Таким образом, результаты структурных, такие как рост тройной фазы и уменьшение концен-

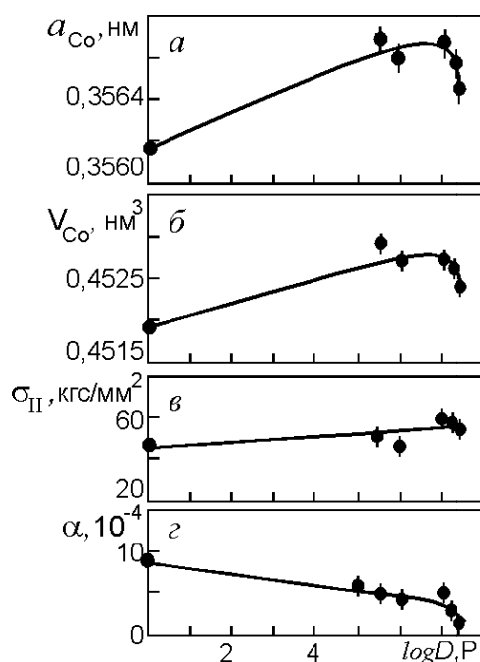


Рис. 6. Зависимости параметра решетки (*a*), объема элементарной ячейки (*б*), микронапряжений второго рода (*в*) и вероятности дефектов упаковки (*г*) в поликристаллической матрице на основе кобальта в сплаве ВК-8 в зависимости от дозы облучения γ -квантами

Рассмотрим более подробно факторы, влияющие на механические свойства в твердых растворах типа WC-Co. В [1] эти изменения свойств связывают с изменениями, происходящими в кобальтовой связке, размерами монокристаллов WC и изменениями фазового состава. Считается, что такая характеристика как износостойкость практически всегда повышается с уменьшением размеров зерен. В исследуемых сплавах объемная доля кобальтовой связки меняется от 6 до 8 процентов по объему. Вероятно, такие изменения не должны проводить к значительному изменению износостойкости. С другой стороны известно, что если кобальт находится в гексагональной модификации, то происходит ухудшение эксплуатационных свойств сплава [1]. На свойства сплава может существенно влиять внутризеренная структура. В наших исследуемых сплавах было обнаружено, что напряжения второго рода для карбидной фазы и связки практически не зависит от дозы облучения (рис. 5. и рис. 6)

Известно, что в структуре кобальта могут возникать нарушения в укладке слоев (слоевые ошибки упаковки). Эти ошибки делят на два вида: деформационные и ошибки роста (двойниковые). Деформационные ошибки приводят к смещению рентгеновских максимумов в кобальте. Ошибки роста вызывают асимметрию рентгеновских линий. По смещению рентгеновских линий была рассчитана вероятность дефектов упаковки в кобальте (использовали отношение $\sin\Theta_{\max}$ дифракционных линий (111) и (200) [12]). Установлено, что с ростом дозы облучения происходит не большое снижение вероятности дефектов упаковки (рис. 6).

Еще одним из факторов влияющих на свойства сплавов может быть различная растворимость карбида вольфрама в кобальте. Была проведена оценка этого эффекта на основе изменения периода решетки кобальта и соответственно этому изменению значение растворенного карбида. Установлено, что изменений практически нет.

Полученные данные не позволяют объяснить причину улучшения эксплуатационных свойств сплава ВК-8 только по изменениям структурных особенностей карбидной фазы WC и кобальтовой связки. Но было обнаружено, как это уже упоминалось ранее, изменение фазового состава. Установлено, что как в исходных, так и в облученных образцах кроме структурных линий гексагональной фазы карбида вольфрама и кубической фазы кобальта появляются еще линии неизвестной фазы (рис. 3) и интенсивность линий этой фазы меняется с ростом дозы облучения. Анализ рентгенограмм и расчет позволил установить, что эта фаза имеет кубическую структуру, переменного состава с неизвестной

химической формулой тройного соединения Co_xW_yC и периодом решетки $a \approx 1,1453$ нм, что несколько выше, чем приводится в литературе [1]. Таким образом, образование тройного соединения в результате облучения ответственно за изменение механических свойств сплава. Поскольку, появление η -фазы приводит к получению сплавов с меньшим размером зерна [1] и повышает твердость сплавов.

Методом растровой электронной микроскопии было проведено исследование поверхностей излома. В результате работы было установлено, что тонкую структуры излома кобальтовой связки методом растровой электронной микроскопии разрешить нельзя. Поэтому исследование деталей поверхности разрушения проведено методом реплик. Установлено, что структура исходного материала дефектная: имеются поры вдоль ребер плоскостей спайности в частицах WC, а также между некоторыми частицами и кобальтовой связкой. Частицы WC разрушаются хрупко. Поверхности разрушения гладкие, без гребней отрыва и следов “ручьистого” узора. Кобальтовая связка разрушается вязко, образуя мантию вокруг карбидных частиц. Характер излома материала, облученного дозой 2×10^6 Р меняется. На поверхности разрушения карбида вольфрама появляются элементы вязкого излома: гребни отрыва, ручьи узора. Поры вдоль ребер плоскостей спайности исчезают и уменьшаются их количество на границе раздела карбид-связка. Изменение характера излома позволяет сделать предположение об изменении силы связи между карбидными частицами и кобальтовой связкой.

Из полученных данных следует, что облучение γ -квантами сплава ВК-8 ведет 1) к увеличению содержания тройного соединения типа η -фазы (Co_xW_yC) переменного состава; 2) переход WC в более равновесное состояние; 3) превращение кобальта из метастабильной (ГЦК) модификации в стабильную (ГПУ); 4) к существенному уменьшению вероятности образования дефектов упаковки в кобальтовой связке; 5) к появлению элементов вязкого излома на поверхностях разрушения WC.

Литература.

1. Третьяков В.И. Основы металловедения и технология производства спеченных твердых сплавов. М: Металлургия. - 1976. – 528с.
2. Лахтин Ю.М., Леонтьев В.П. Материаловедение. М.: Металлургия. – 1980. – 494 с.
3. Панов В.С., Чувиллин А.М. Технология и свойства спеченных сплавов и изделий из них. М.: МИСИС. – 2001.- 428 с.
4. Чернов В.Б., Мамонтов А.О., Ботаки А.А. Аномальное воздействие малых доз ионизирующего излучения на металлы и сплавы //Атомная энергия. 1984. – Т.57. Вып. 1. – С.47-57
5. Тимошников Ю.А., Демиденко В.С., Кушнаренко В.М., Клопотов А.А. Влияние малых доз облучения на упорядочивающийся сплав Ni_3Fe //Изв. Вузов. Физика. – 1993. – №3. – С.89-92.
6. Шалаев А.М. Радиационно-стимулированные процессы в металлах. - М.: Энергоатомиздат. – 1988. – 176 с.
7. Конозенко Б.А., Круликовская М.П., Данильченко Б.А. Структурные и фазовые изменения в металлах и сплавах, закристаллизованных в потоке гамма-квантов//УФН. – 1991. – Т.161. №6. – С.249-269.
8. Кислицин С.Б, Клопотов А.А, Потекаев А.И., Тимошников Ю.А. Влияние гамма-облучения на структурно-фазовые изменения в закаленной конструкционной стали //Изв. Вузов. Физика. - 2008. - №4. - С.74-83.
9. Борисова Е.А., Бозвор Г.А. и др. Металлография титановых сплавов. М.: Металлургия. – 1980. – 464с.
10. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия. 1980. 446с.
11. Малиенко И.А., Шиврин О.Н.//Изв. Вузов. Физика. - 1969. – №47 – С.7-13
12. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия. – 1970. – 368с.
13. Диаграммы состояния металлических систем/ Под ред. Н.В. Агеева. – М.: ВИНТИ, 1970. – Вып. 16. – 300 с.
14. Савицкий Е.М., Поворова К.В., Макаров П.В. Металловедение вольфрама. М.: Металлургия. – 1978. – 224 с.