

Лабораторна робота № 2

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМА-КОБАЛЬТУ

Ціль роботи: дослідження структури та властивостей твердого сплаву на основі карбіду вольфраму - кобальту.

2.1 Загальні теоретичні відомості

Вольфрам - найтугоплавкіший метал у природі, його температура плавлення становить 3683 К (3410 °С). Він широко застосовується в електротехніці, електроніці, металургії, ракетній і ядерній техніці. Вольфрам має низькі пружність парів і швидкість випаровування, тому й широко використовується у виробництві нагрівачів для отримання високих температур, ламп розжарювання. Вольфрам є перспективним матеріалом для теперішніх і майбутніх космічних ядерних установок, що служать джерелом живлення теплових, електричних та інших ракетних двигунів малої тяги, а також для деяких їхніх деталей (відбивач нейтронів, захист від гамма-випромінювання, несучих оболонок високотемпературних ТВЕЛів, електроди в ЕРД, фокусуючі пристрої і т. ін.).

Одним із недоліків вольфраму є порівняно низька температура рекристалізації: для помірковано наклепаного металу вона становить приблизно 1 800 К, а для дуже обтиснутого - 1 300 К і нижче.

Карбіди тугоплавких металів мають високі фізико-механічні та хімічні властивості. Вони відрізняються дуже великою твердістю і міцністю, високою температурою плавлення і стійкістю.

При кімнатній температурі карбіди майже не окисляються киснем повітря. З підвищенням температури стійкість карбідів проти окислювання в повітрі зменшується. Зокрема, початок активного окислювання карбіду вольфраму складає 500- 800 °С. Металокерамічно-тверді сплави складаються з карбідів і цементуючих металів.

Тверді сплави мають велику твердість з високим опором зносу і високої міцності.

Групи за призначенням:

Інструментальні тверді сплави;

Конструкційні сплави;

Жароміцні і жаростійкі сплави.

Групи за складом:

Вольфрам-кобальтові

WC-Co (ВК);

Титан-вольфрам-кобальтові

WC-Ti-Co (ТК);

Титан-тантал-вольфрам-кобальтові

WC-TiC-Ta-Co (ТКК).

Вихідною сировиною для одержання порошку вольфраму служить вольфрамовий ангідрид WO_3 - дрібнодисперсний порошок лимонно-жовтого

кольору, одержуваний зневоднюванням вольфрамової кислоти H_2WO_4 або розкладанням паравольфрамата амонію $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ при прожарюванні.

Технологічна схема одержання твердого сплаву марки ВК представлена на рис. 2.1.

Вольфрамовий ангідрид відновлюють воднем у залежності від необхідної зернистості порошку. Для дрібнозернистих порошоків температуру відновлення підтримують у межах 600–700 °С. Середньозернисті порошки одержують за температурою відновлення 800–900 °С. Для грубозернистих порошоків температура відновлення повинна бути 1200 °С. Час відновлення 2–3 год. Порошок кобальту одержують з окису кобальту CO_3O_4 , відновлюючи її воднем. Температуру відновлення підтримують рівної 530–550 °С. Тривалість процесу від 7 до 12 хв.

У виробництві твердих сплавів використовують монокарбід вольфраму WC . Його одержують карбідизацією порошку металевого вольфраму сажею в струмі водню в трубчастих або муфельних печах опору. Температура карбідизації вольфраму 1300–2000 °С. Стехіометричний вміст вуглецю в карбіді вольфраму дорівнює 6, 12% (по масі). Зміна змісту вуглецю в ту або іншу сторону приводить до зниження міцності сплаву. Встановлено, що у випадку недовліку вуглецю міцність сплаву зменшується більш значно, чим при його надлишку. Для найбільш дрібних порошоків можна застосовувати температуру 1300–1350 °С. Для грубозернистих порошоків температуру варто підвищити до 2000 °С.

Спінання – заключна технологічна операція виробництва твердих сплавів. Спінання складається з нагрівання виробу до температури 1350–1550 °С, витримці виробу за цією температурою та охолодженні.

Основна мета спінання – ущільнення і зміцнення спресованих заготівель, які після цього повинні мати задані фізичні і механічні властивості.

У процесі спінання твердих сплавів у спікаємому тілі утвориться деяка кількість рідкої фази у виді розплавленого кобальту, кобальт змочує зерна карбиду вольфраму і частково розчиняє їх з наступною кристалізацією при охолодженні.

Таким чином, спінання можна представити як кількісна і якісна зміна контакту між частками, викликана температурною рухливістю атомів.

Спінання характеризується істотним ущільненням ще до температури рідкої фази і швидким, майже повним зміцнюванням після її появи.

Зміцнювання до рідкої фази здійснюється у твердих фазах і супроводжується дифузією карбиду вольфраму в кобальт з утворенням твердих розчинів. Розчинність карбиду вольфраму в кобальті складає близько 10 %.

Ущільнення з появою рідини може відбуватися внаслідок переміщення твердих часток під впливом поверхневого натягу рідини. Крім того, ущільненню сприяє процес перекристалізації карбідних зерен через рідкий кобальт.

На наступній стадії спінання збільшується середній розмір зерен карбиду

вольфраму. Інтенсивність росту зерна карбіду вольфраму залежить від кількості рідкої фази, що визначається вмістом кобальту в спікаємій суміші, тому середній розмір зерен карбіду вольфраму в сплавах з високим змістом кобальту більше чим у сплавів з низьким вмістом.

Зерна карбіду вольфраму розчиняються в рідині внаслідок різниці в поверхневій енергії дрібних і великих часток, а також різного ступеня наближення їх кристалічної решітки до рівноважного стану.

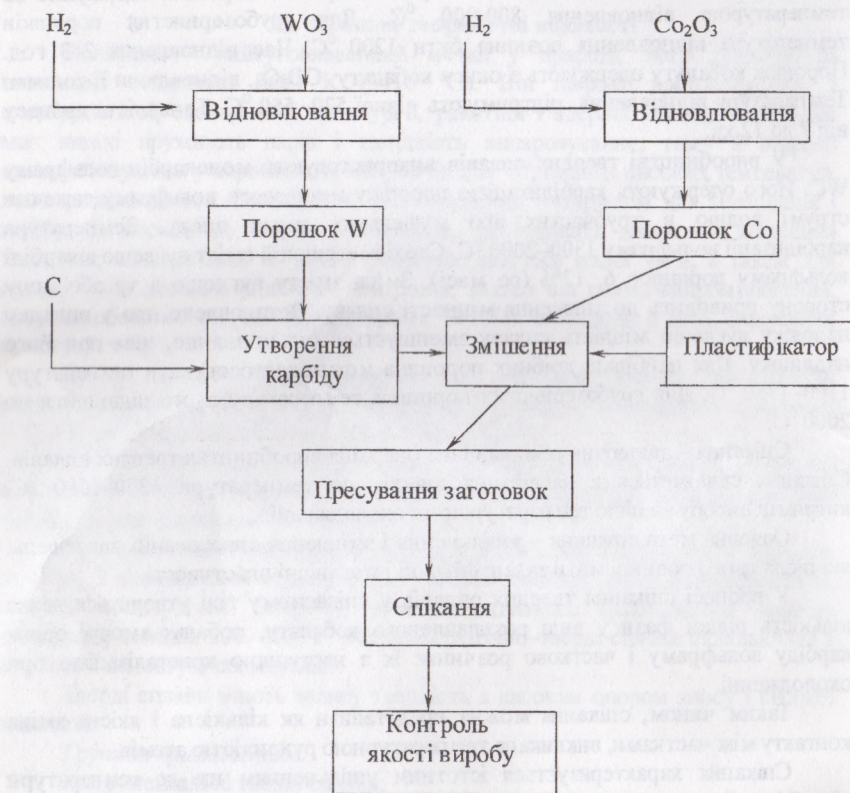


Рис. 2.1 Технологічна схема отримання твердого сплаву марки ВК

Процеси, що відбуваються при спіканні сплавів, можна описати в наступному порядку:

1. При температурі 200-400 °С віддаляються пластифікуючі речовини.
2. При температурі 400-700 °С відновлюються оксиди кобальту і вольфраму.

3. В інтервалі температур 800-1100 °С зварюються окремі карбідні зерна в місцях їхнього зіткнення. При цьому відбувається деяке зміцнення виробу.

4. При температурі 1150-1300 °С утворюються тверді розчини на основі кобальту (тобто розчинення карбиду вольфраму в кобальті). Цей процес супроводжується доволі активною усадкою. На діаграмі (рис. 2.2) стану закінченню дифузійного розчинення відповідає крапка *a*, після чого з'являється рідка фаза. Кількість рідкої фази з часом збільшується і приблизно при 20 % карбиду вольфраму в розчині (крапка *b*) весь кобальт переходить до складу рідкої фази.

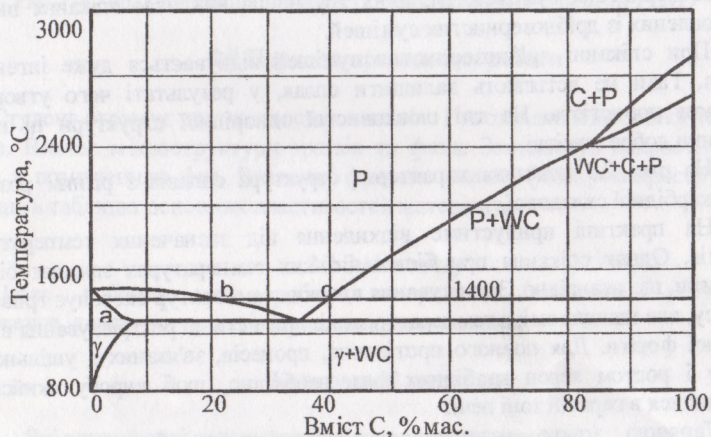


Рис. 2.2. Діаграма системи WC – Co

5. При досягненні температури плавлення евтектики, що складає з кобальту з розчинним у ньому карбідом вольфраму і вуглецем, вступають у дію сили поверхневого натягу. Це призводить до переміщення карбідних зерен, до так названого «рідкого» плинину. Процес відбувається приблизно в інтервалі температур 1300- 1400 °С и закінчується майже повним ущільненням спікаемого виробу.

6. В міру підвищення температури від 1400 до 1500° С продовжується додатковий розчин зерен карбиду вольфраму в рідкому кобальті, поки вміст його в рідкій фазі не досягне 38 % (крапка *c*). У цьому інтервалі температур починається ріст зерен карбідної фази, у основному перекристалізація через рідку фазу. У цей період карбідних зерен і розчинення їх у розплавленому кобальті досягає своєї межі, розплавлений цемент заповнює всі проміжки і пори між карбідними зернами. При достатній витримці процесу при максимальній температурі сплав цілком звільняється від газів, що утримуються в ньому;

7. Після витримки при максимальній температурі сплав охолоджується. При охолодження з температури 1500 до 1300 °С з розплаву випадає, на наявних зернах карбиду вольфраму, розчинений в ньому карбід вольфраму, що

приводить до збільшення розміру карбідних зерен і до посилення контактів між ними. При подальшому зниженні температури виділяється вуглець, розчинений у кобальті. Вільний вуглець виділяється або у виді окремих дрібних цих кристалічних часток графіту, або у виді скупчень них. Охолодження сплаву до кімнатної температури істотно не впливає на формування структури.

Проведення процесу спікання з ретельним дотриманням температури та відповідних витримок приводить до одержання щільного сплаву. Спікання виробів, виготовлених із сумішей різної зернистості, вимагає різного підходу. Так, менш складно спікати вироби, виготовлені з грубозернистих і середньозернистих сумішей. Великих труднощів викликає спікання виробів, виготовлених із дрібнозернистих сумішей.

При спіканні дрібнозернистих сумішей відбувається дуже інтенсивна усадка. Гази не встигають залишити сплав, у результаті чого утвориться замкнута пористість. На тлі шовковистої однорідної структури ці пори і раковини добре помітні.

На рис. 2.3 показана характерна структура сплавів з різним розміром зерна карбідної складової.

На практиці припустиме відхилення від зазначених температурних режимів. Однак спікання при більш низьких температурах зажадає більшої витримки, що не вигідно. Застосування високих температур скорочує тривалість процесу, але швидка зміна температур може привести до розтріскування виробу складної форми. Для повного протікання, процесів, зв'язаних з ущільненням сплаву і ростом зерен карбідних фаз, необхідно, щоб вироби якийсь час знаходилися в гарячій зоні печі.

Гарячою зоною називається ділянка труби або муфеля печі з максимальною температурою.

Якість одержуваного виробу залежить від ряду факторів: температури, тривалості витримки, атмосфери спікання, дисперсності суміші й інших параметрів.

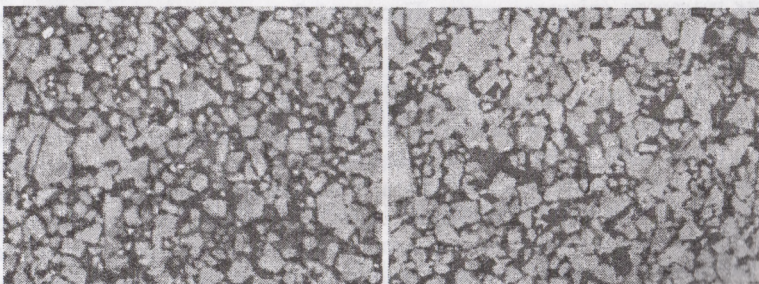


Рис. 2.3 Структура сплавів ВК з різним розміром зерна карбідної фази, $\times 1500$

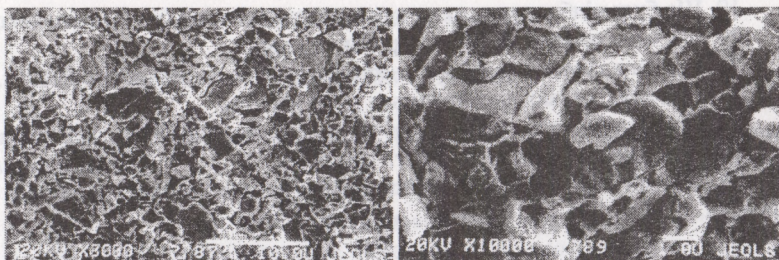


Рис.2.4. Фрактограми зламів твердого сплаву BK-8 (метод РЕМ)

2.2 Порядок проведення роботи

Студент отримує зразки твердих сплавів. Виготовляє мікрошліф твердих сплавів. Вивчає мікроструктури зразків та фази. Замальовує мікроструктури зразків з позначенням фаз. Визначає функція кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

2.3 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результати дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні питання

1. Які властивості мають карбіди тугоплавких металів.
2. Що робиться з карбідом при кімнатній температурі, на повітрі.
3. При якій температурі починається окислювання карбіду.
4. Які основні матеріали для виробництва твердих сплавів на основі карбіду вольфраму.
5. З чого отримують порошок карбіду.
6. Від чого залежить зернистість порошку.
7. Що таке спікання.
8. Мета спікання.
9. Як можна змінити зернистість порошку.
10. Які процеси відбуваються при спіканні.
11. Яка технологічна схема одержання твердого сплаву марки ВК
12. Внаслідок чого зерна карбіду вольфраму розчиняються в рідині
13. Як залежать властивості сплаву від вмісту вуглецю
14. За якої температури проводять спікання
15. Як проводиться спікання виробів, виготовлених із сумішей різної зернистості
16. Які особливості спікання дрібнозернистих виробів
17. Дайте стислу характеристику діаграми системи WC – Co
18. При процесі спікання, що відбувається на першій і на другій стадіях.

В/н