

# Техніка і технології

УДК 666.3-16

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБЛЕМ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ WC-Co ДЛЯ БУРОВОГО НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

*В.П. Бондаренко<sup>1</sup>, И.А. Гнатенко<sup>1</sup>, П.М. Присяжнюк<sup>2</sup>, О.О. Иванов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины; Украина, г. Киев, ул. Автозаводская 2, e-mail: gnatenko\_i@mail.ru*

<sup>2</sup> *ИФНТУНГ; 76019, г. Ивано-Франковск, ул. Карпатская, 15, e-mail: ztk@nimg.edu.ua, Bivanovus@mail.ru*

*Представлено результати досліджень контактів границь зерен на оптичному мікроскопі. Визначено оптимальні режими травлення при виявленні мікроструктури твердих сплавів, для досягнення максимальної якості зображення мікроструктури.*

*Досліджено поверхню травленого зрізця на оптичному 3Д профілометрі, що дало змогу встановити, що зерна контактують між собою дотикаючись на різній висоті, утворюючи границі, які добре відображаються на зображеннях профілю, а також границі, котрі не виявляються і по висоті контактуючих зерен не відрізняються.*

*Опираючись на принцип розмірної, орієнтаційної та хімічної відповідності, запропоновано всі множини границь WC-WC в сплавах WC-Co розділяти на типи і введені поняття з повною і проміжною невідповідністю, а також з ідеальною відповідністю кристалографічних площин граней, які утворюють границю.*

*Пропонується враховувати всі типи границь при ідентифікації отриманих мікроструктур в мікроскоп, з ціллю визначення впливу того чи іншого типу на фізико-механічні властивості твердих сплавів, а також експлуатаційну стійкість.*

*Прикладом такого підходу була проведена робота по визначенню впливу легування карбідами VC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (вміст добавки в сплаві 0,15% по масі) на формування границь WC-WC різного типу в твердих сплавах WC- 8 % Co.*

*Встановлено, що метод кількісної оптичної металографії дозволяє частково встановити вплив типів границь WC-WC, які містяться в структурі твердих сплавів, на фізико-механічні та експлуатаційні властивості твердих сплавів.*

*Ключові слова: металографія, карбід вольфраму, тверді сплави, границі зерен, експлуатаційні властивості, легування карбідами*

*Представлены результаты исследования контактов границ зерен на оптическом микроскопе. Определены оптимальные режимы травления при выявлении микроструктуры твердых сплавов, для достижения максимального качества изображения микроструктуры.*

*Исследована поверхность травленного образца на оптическом 3Д профилометре, что позволило установить, что зерна контактируют между собой соприкасаясь на различной высоте, образуют границы, которые хорошо отображаются на изображении профиля, а также границы, которые не выявляются и по высоте контактирующих зерен не отличаются.*

*Опираясь на принцип размерного, ориентационного и химического соответствия, было предложено всё множество границ WC-WC в сплавах WC-Co подразделять на типы и введены понятия границ с полным и промежуточным несоответствием, а также с идеальным соответствием кристалографических плоскостей граней, образующих границу.*

*Предлагается учитывать все типы границ при идентификации полученных микроструктур в микроскоп, с целью определения влияния того или иного типа на физико-механические свойства твердых сплавов, а также на эксплуатационную стойкость.*

Примером применения такого подхода была проведенная работа по определению влияния легирования карбидами VC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (содержание добавки в сплаве 0,15 % по массе) на формирование границ WC-WC разного типа в твердых сплавах WC- 8 % Co.

Установлено, что метод количественной оптической металлографии позволяет косвенно установить влияние типов границ WC-WC, которые содержатся в структуре твердых сплавов, на физико-механические и эксплуатационные свойства твердых сплавов.

Ключевые слова: металлография, карбид вольфрама, твердые сплавы, границы кристаллов, эксплуатационные свойства, легирование карбидами

*In this article the research results of the contacts of grain boundaries on an optical microscope have been presented. The optimal performance of etching aimed at identifying the microstructure of hard alloys has been determined to achieve the highest quality of the microscopic image.*

*The surface of the etched sample was examined on an optical 3D special microscope (profilometer), which made it possible to establish that the grains contact with each other at different heights, form boundaries that are well displayed in the profile image, and also boundaries that are not revealed and do not differ in height of the contacting grains.*

*Based on the principle of dimensional, orientational and chemical matching, it has been proposed to divide the whole set of WC-WC boundaries in WC-Co alloys into types. Also the notions of boundaries with complete and intermediate mismatch, as well as with the ideal correspondence of the crystallographic planes of the faces that form the boundary have been introduced.*

*We propose to take into account all types of boundaries when identifying the obtained microstructures in a microscope, in order to determine the influence of one type or another on the physical and mechanical properties of hard alloys, as well as on the operational stability.*

*Applying this approach we managed to determine the effect of alloying with carbides VC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (additive content in the alloy of 0.15% by mass) on the formation of WC-WC boundaries of different types in WC-8% Co alloys.*

*It has been established that the method of quantitative optical metallography makes it possible to indirectly determine the effect of the types of WC-WC boundaries, contained in the structure of hard alloys on the physicomachanical and operational properties of hard alloys.*

Key words: metallography, wolfram carbide, hard alloys, crystal boundaries, performance characteristics, carbide alloying.

## **Введение**

Как известно, микроструктура материала является одним из основных параметров, который изучают при определении его свойств. Распределение, размеры и состав составляющих фаз, наличие дефектов разного рода оказывают существенное влияние на свойства полученного материала. Воздействием разнообразных технологических параметров можно существенно изменять структуру, а соответственно и свойства материалов.

Микроструктура твердых сплавов системы WC-Co является относительно простой. Она состоит преимущественно из двух фаз – твердой, тугоплавкой карбидной фазы и пластической связующей фазы. Появление в них дополнительных фаз приводит к изменению их свойств. Значительное влияние на свойства твердых сплавов оказывает также состояние границ между зернами WC. Поэтому изучение структуры твердых сплавов должно осуществляться особенно тщательно.

В настоящее время для изучения микроструктуры твердых сплавов используют разнообразные оптические и электронные микроскопы.

Существует множество компьютерных программ для обработки плоских изображений микроструктур, полученных в микроскопах. Для осуществления расчетов площадей или линейных размеров фаз необходимо, чтобы фазы имели четкое очертание и замкнутые контуры.

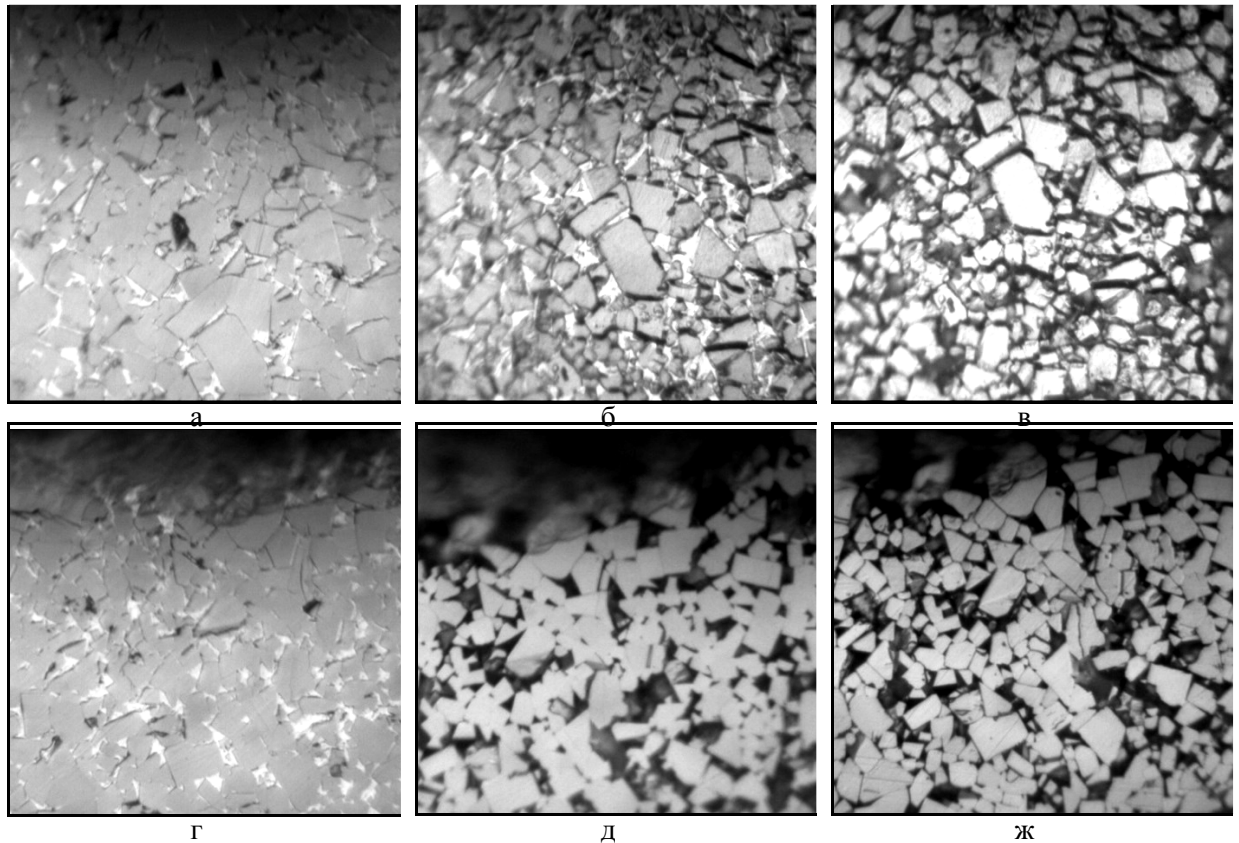
Однако обеспечение четкого очертания границ фаз в твердых сплавах является одной из сложных задач. Это обусловлено тем, что зерна карбидной фазы, имея форму тетрагональной призмы, по-разному ориентированы друг относительно друга. В результате образуются

границы WC-WC разного рода, которые по-разному травятся одним и тем же реактивом.

## **Анализ современных исследований и постановка целей**

При изучении влияния качества полирования и воздействия реактива на поверхность шлифа твердых сплавов WC-Co, установили, что срезы карбидных зерен, контактируя между собой, образуют границы разной ширины, то есть имеют разную степень травимости, что создает проблему идентификации границ.

Второй проблемой является то, что часть контактирующих карбидных зерен располагается таким образом, что их высота на разных сторонах границы разная (рис. 1). Этот эффект обусловлен разной износостойкостью граней, выходящих на поверхность шлифа. В результате при исследовании микроструктуры твердых сплавов на оптическом микроскопе изображения фаз получаются с нечеткими, размытыми краями. Это, в свою очередь, отрицательно сказывается на последующей программной обработке изображения, так как нет четкого замкнутого контура, размеры которого можно было бы определить. Добиться равенства высот контактирующих зерен совершенствованием процесса шлифования не удалось. Часть границ оставались нечеткими. В связи с этим, компьютерная обработка изображения усложнялась необходимостью введения дополнительной операции - наведения границ. В свою очередь, эта операция привносила дополнительную ошибку, так как проявлялось влияние человеческого фактора. Чаще всего эта операция приводит к увеличению содержания связующей фазы. Для уменьшения степени влияния такой



*а, г – нетравленные, б – травление 5 мин. реактивом Мураками, в – травление 5 мин. Мураками + 1 мин. хлорным железом, д – травлен 1 мин. хлорным железом, ж – травление 1 мин.хлорным железом + 5мин. реактивом Мураками*

**Рисунок 1 – Микроструктуры крупнозернистого твердого сплава WC-10%Co, полученные на оптическом микроскопе МИМ-10, при увеличении 1000<sup>x</sup>**

операции нами предложено и используется на практике определенная последовательность использования реактивов при выявлении структуры при применении метода секущих для определения количества границ разных типов [1-3].

Применение определенной последовательности при травлении реактивами позволило значительно улучшить четкость изображения (рис. 1) и получать более точные данные.

Третьей проблемой является отсутствие методов количественной оценки в структуре твердых сплавов доли границ разного рода. В ранее опубликованных нами работах [1-5], опираясь на принцип размерного, ориентационного и химического соответствия, было предложено всё множество границ WC-WC в сплавах WC-Co подразделять на типы и введены понятия границ с полным и промежуточным несоответствием, а также с идеальным соответствием кристаллографических плоскостей граней, образующих границу. С учетом такого подхода в настоящее время развиваем феноменологию формирования карбидного скелета и разрабатываем методы выявления разных типов границ. Одним из таких методов может быть избирательное травление границ разных типов. Такое травление необходимо осуществлять реактивом, который по-разному растравливает

границы разных типов и при этом слабо действует на объемную часть зерна. В качестве таких реактивов можно использовать химические реагенты, расплавы металлов и легированных сплавов.

Под микроскопом граница зерна представляет собой сечение плоскостью шлифа поверхности разграничения соседних кристаллов. В результате различного размерного, ориентационного и химического соответствия граней, образующих границы у разных сторон зерна WC можно наблюдать границы, которые на одной стороне зерна выявляются плохо, а на другой – хорошо. Кроме того, с увеличением продолжительности травления, видимые под микроскопом границы зерен, утолщаются, вследствие уменьшения резкости из-за распространения плоскости границ зерен в третьем измерении. Авторы [6] выдвигают положение, что не травящаяся граница лежит между зернами с одинаковой, приближенной к идеальной, ориентацией кристаллических решеток, что хорошо согласуется с нашими предположениями в наличии разных типов границ WC-WC в твердом сплаве.

Существует множество гипотез, в которых пытаются объяснить различное состояние границ зерен. Как утверждают авторы [7], границы зерен обычно являются большеугловыми, так

как соседние зерна разориентированы на большие углы, а ширина границы и ее структура зависят от степени разориентировки соседних зерен. Для объяснения структуры большеугловых границ было предложено несколько моделей: модель аморфной прослойки, согласно которой на границе зерен находится слой атомов, не имеющий кристаллическую структуру (наиболее близкой к этой модели является модель Мотта); модель переходной решетки - на границе имеется слой, в котором атомы занимают положение, являющееся переходным от одного зерна к другому; островковая модель - граница имеет вид участков, на которых наблюдается полное сопряжение решеток соседних зерен и областей «плохого» сопряжения. Позднее эта модель была усовершенствована и названа моделью совпадающих узлов Кронберга-Вильсона [7]. Концепция, на которой основана эта модель, состоит в том, что если два зерна, разориентированные по отношению к общим для обоих зерен кристаллографическим осям поворота, образуют границу, то часть атомов этих зерен может оказаться на общей «сверхрешетке», так называемой решетке совпадающих узлов. Кроме того, по теории Таммана [6], ширина границ зерен зависит от степени чистоты материала. Границы зерен - это продукт (промежуточное вещество), который в виде пленки окружает растущий при затвердевании кристалл до столкновения с растущим соседним кристаллом. Этот промежуточный продукт как загрязненная масса при выявлении границ зерен растворяется реактивом значительно более интенсивно, чем объем зерна. Вследствие этого границы зерен расширяются. В твердых сплавах эффект загрязнения границ WC-WC примесями, также может наблюдаться, так как при их изготовлении используют вещества технической чистоты.

Кроме того, как показано в работах [1-3] на некоторых границах присутствуют атомы кобальта. Это еще больше усложняет идентификацию конкретных границ WC-WC и подтверждает необходимость разделения границ зерен на типы по степени их травимости.

Из указанных выше способов наиболее просто реализовать метод травления шлифа химическими реактивами. В связи с этим данное исследование было направлено также на установление эффективности применения метода травления для выявления границ WC-WC разных типов стандартным реактивом, используемым для выявления структуры твердых сплавов.

### Основной материал

Для исследования структуры твердых сплавов обычно применяют два реактива: реактив Мураками (с целью выявления границ зерен WC-WC) и хлорное железо (с целью определения ширины прослойки связующей фазы). При травлении поверхность шлифа избирательно растворяется или окрашивается тонким слоем продуктов травления. В результате травления структура становится видимой. При этом

отражательная способность шлифа испытывает изменения. Возникает рельеф, который состоит из выступающих фаз. Характерная поверхность твердого сплава, представлена на рис. 2.

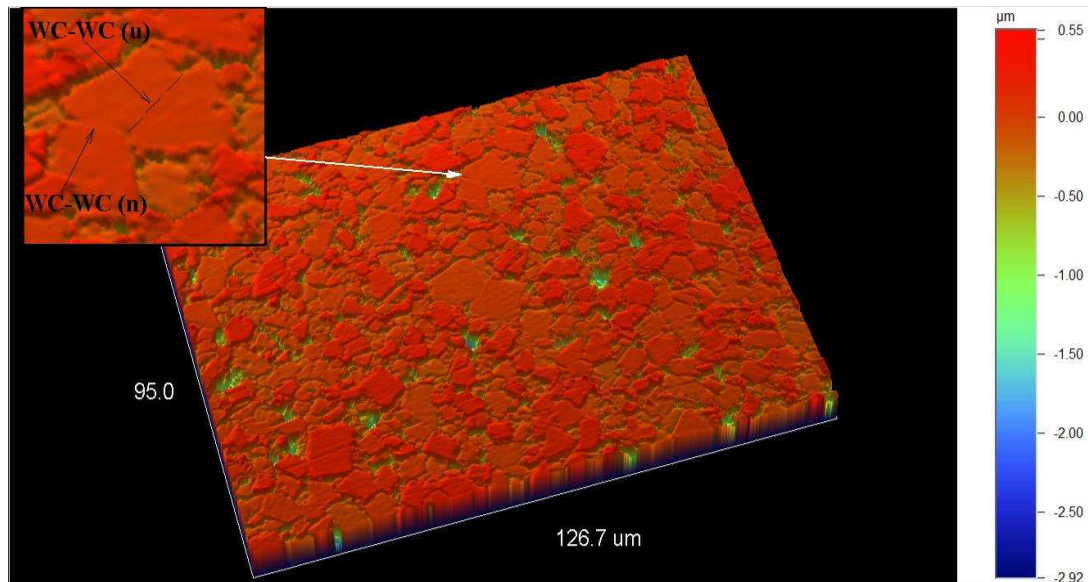
Из рис. 2 видно, что зерна WC на шлифе твердого сплава имеют разную высоту. В сплаве BK10KC высота карбидных зерен после полирования и последующего травления отклоняется от условного уровня поверхности до 0,5 мкм. При формировании изображения таких зерен, в оптическом микроскопе углы отражения света будут разными и это зависит не только от границ зерен, но и от высоты контактирующих зерен. При этом, в структуре присутствуют невыпуклые зерна, контакты между составными частями которых травлением не проявляются (указаны штрихами на рис. 2 (а)). Полученная профилограмма указывает на то, что высота составляющих частей зерен, которые контактируют, одинаковая. Причем это видно даже при увеличении 500. Их природу объяснить сложно, нужны более точные исследования, но это свидетельствует о том, что в структуре твердых сплавов существуют контакты, которые не выявляются в оптической микроскоп. На рис. 2 (б) представлена двумерная модель поверхности твердого сплава, на которой также указанная штрихом на рис. 2 (а) граница не проявилась. Поэтому с большой достоверностью можно принять, что этот контакт имеет идеальное размерное, химическое и ориентационное соответствие кристаллических решеток.

Посредством оптической металлографии удалось косвенно установить влияние продолжительности воздействия реактива Мураками на формирование изображения границ зерен WC-WC [тезисы морское 2012]. С увеличением времени воздействия реактива Мураками в ряде случаев происходит уширение контактной поверхности (от 0,3 до 0,8 мкм) (рис. 2 (а), граница WC-WC (н)), что приводит к выпадению отдельных карбидных зерен не связанных между собой и уменьшению размера карбидного зерна. Также границы имеют практически полное несоответствие контактирующих граней. В структуре можно четко установить наличие границ, которые слабо травятся (рис. 2 (а), граница WC-WC (н)).

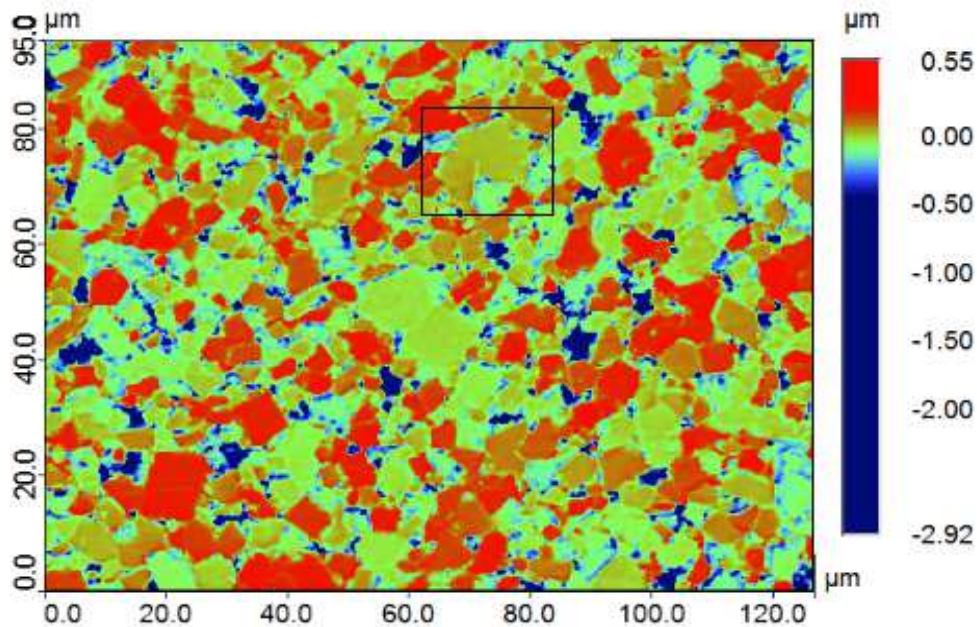
Мы предлагаем при идентификации полученных микроструктур учитывать все типы границ, с целью определения соотношения границ зерен разных типов и физико-механические свойства, а также эксплуатационную стойкость твердых сплавов.

С целью проверки возможности применения такого подхода была проведенная работа по определению влияния легирования твердого сплава WC- 8 % Co карбидами VC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (содержание добавки в сплаве 0,15 % по массе) на формирование в нем границ WC-WC разного типа.

Смеси были получены путем мокрого размола в шаровой мельнице. Спекание образцов провели при температуре 1450 °C в среде водорода. Полученные образцы исследовались по стандартным методикам технического



а



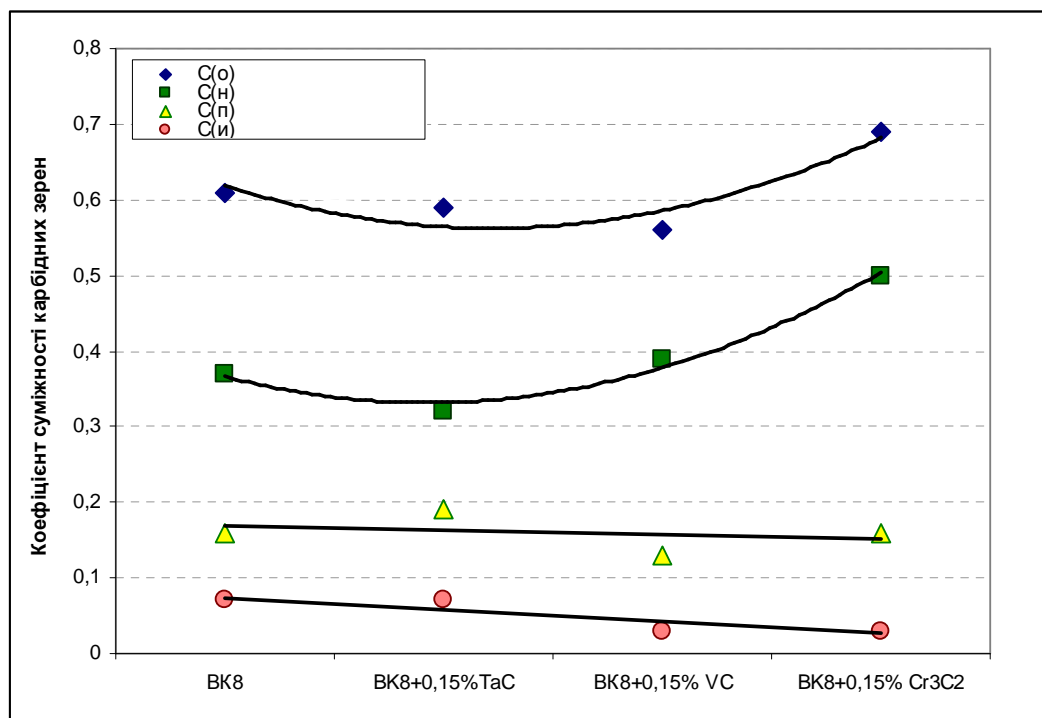
б

а – трехмерный вид; б – двумерный вид

**Рисунок 2 – Поверхность образца из спеченного твердого сплава ВК10КС, после травления реактивом Мураками на протяжении 4 мин. Изображения получены на оптическом 3D профилометре**

контроля качества материалов. Их микроструктура изучалась с помощью оптического микроскопа МИМ 10. Стереометрические параметры микроструктуры определялись по методике представленной в [8]. Где было установлено, что легирующие добавки существенно влияют на структуру твердого сплава ВК8. Изменяется размер зерна, увеличивается удельная площадь границ WC-WC и WC-Co, существенно изменяется смежность карбидных зерен в сплаве. Зависимость распределения коэффициента смежности общего для сплава, а также отдельных типов контактов WC-WC в зависимости от вида легирующей добавки приведена на рис. 3.

Как видно из рис. 3 коэффициенты смежности карбидных зерен, которые образуют контакты с промежуточным или идеальным ориентационным, химическим и размерным соответствием кристаллических решеток с введением в твердый сплав ВК8 легирующих добавок практически не изменяются. Т.е. контакты с таким соответствием кристаллической решетки контактирующих плоскостей стабильные. Существенно изменяются лишь коэффициенты смежности карбидных зерен с полным несоответствием кристаллических решеток. Каждая отдельная легирующая добавка влияет по разному на их количество. Наиболее сильно влияет добавка  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .



**Рисунок 3 – Розподілення коефіцієнтів суміжності для окремих типів контактів WC-WC в легированих спечених твердих сплавах**

В роботі були визначені фізико-механічні характеристики легированих твердих сплавів, а також проведені експлуатаційні випробування матриць АВД (матриці для апаратів високого тиску типу наковалля з лунками), виготовлених із твердих сплавів, легированих різними добавками. Результати вимірювання фізико-механічних властивостей та визначення експлуатаційних характеристик були порівняні з результатами металлографічного аналізу та розрахованими стереометричними характеристиками (рис. 4).

Отримані експлуатаційні характеристики при випробуванні матриць із досліджуваних марок твердих сплавів (довговічність по кількості навантажень на матрицю) мають обернену залежність з отриманими показателями суміжності твердих сплавів. Максимальну стійкість мають матриці з мінімальним для даного набору сплавів суміжністю карбідних зерен. А так як суміжність в загальному випадку описується кількістю меж з повним несоответствием кристаллической решетки контактирующих плоскостей, то можна зробити висновок про те, що з зменшенням в твердому сплаві кількості таких контактів, довговічність сплаву при циклічній навантаженні зростає.

### Висновки

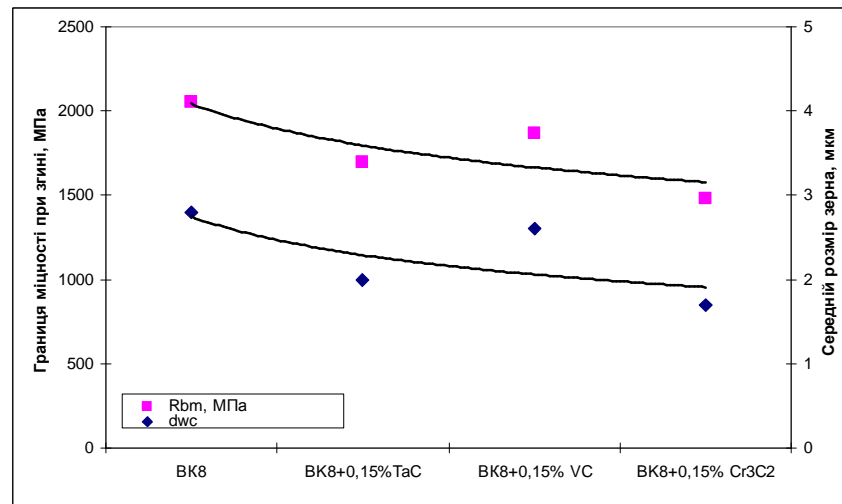
В результаті виконання роботи встановлено, що при введенні легируючих добавок відбувається зміна співвідношення кількості типів контактів та їхньої площі в сплавах порівняно зі стандартним сплавом BK8. Удельна кількість контактів WC-Co

при легированні збільшується в середньому на 30%. Удельні площі контактів WC-WC при легированні також суттєво збільшуються. Легировання карбідами  $Cr_3C_2$  призводить до найбільш значущого (до 75%) збільшення кількості контактів WC-WC за рахунок збільшення контактів з повним несоответствием кристаллических решіток контактирующих плоскостей.

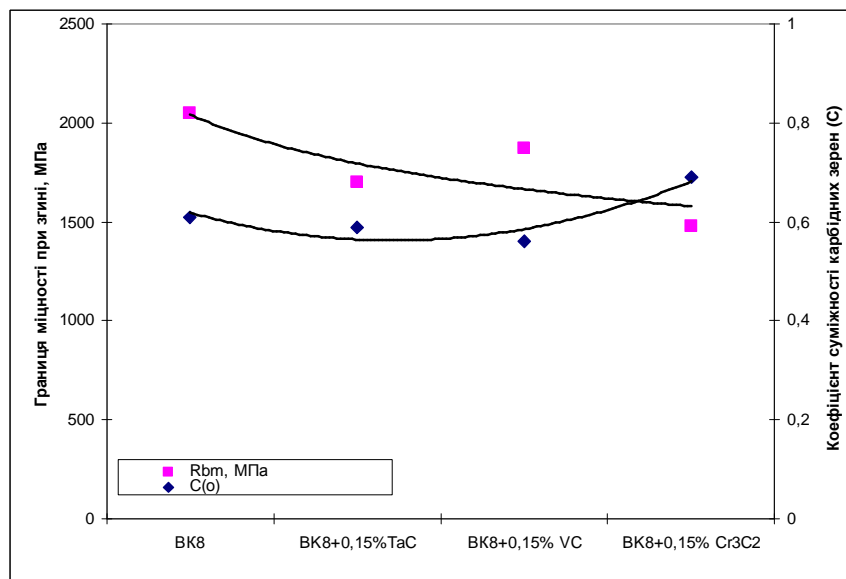
В результаті виконання роботи, опираючись на принцип розмірного, орієнтаційного та хімічного відповідності кристаллографічних плоскостей соприкасающихся граней, було запропоновано всі множини меж WC-WC в твердих сплавах WC-Co розділяти на 3 типи та введені наступні поняття:

- межі з повним несоответствием кристаллографічних плоскостей соприкасающихся граней, образующих границу;
- межі з проміжним несоответствием кристаллографічних плоскостей соприкасающихся граней, образующих границу;
- межі з ідеальним відповідністю кристаллографічних плоскостей соприкасающихся граней, образующих границу.

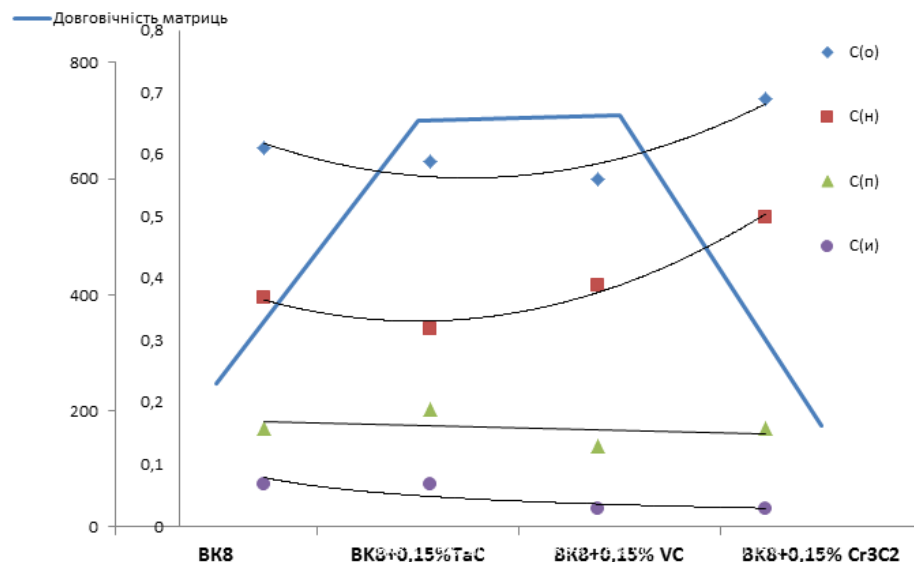
Метод кількісної оптичної металлографії дозволяє косвенно встановити вплив типів контактів WC-WC, які містяться в структурі твердих сплавів, на фізико-механічні та експлуатаційні властивості твердих сплавів. Встановлено, що різке збільшення кількості контактів WC-WC з повним несоответствием кристаллических решіток контактирующих кристаллів за рахунок легировання карбідом хрому  $Cr_3C_2$  призводить до різкого зменшення експлуатаційної стійкості матриць АВД.



а)



б)



в)

Рисунок 4 – Результаты измерения границы прочности при изгибе (а, б) и определения эксплуатационных характеристик (в) в сопоставлении со средним размером зерна в сплавах (а) и рассчитанным общим коэффициентом смежности сплавов (б, в) и коэффициентом смежности контактов с полным несоответствием кристаллических решеток

Установлено, что изделия из твердого сплава WC- 8 % Co с легирующими добавками VC и TaC (матрицы для аппаратов высокого давления типа наковальня с лунками) долговечнее по сравнению с изделиями из обычного твердого сплава WC- 8 % Co в 2,8 раза, а сплава, легированного Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, меньше обычного твердого сплава WC- 8 % Co в 1,4 раза.

Исследования, проведенные в процессе работы, позволяют создавать твердый сплав с более высокими эксплуатационными свойствами. Это может существенно повлиять на некоторую технику нефтегазовой промышленности, повышая их срок действия. Особенно интересными будут повышенная прочность материалов для использования в качестве твердых элементов в лопатках для лопастных долот, которые являются основным компонентом специальных инструментов для бурения нефтеносных и газовых скважин.

### Литература

1 Бондаренко В. П. Начала феноменологии процесса формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC-Co. Сообщение 1 / В. П. Бондаренко, М. О. Юрчук, Н. М. Прокопив и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2009. – Вып.11. – С. 375–381.

2 Бондаренко В. П. Начала феноменологии процесса формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC-Co. Сообщение 2 / В. П. Бондаренко, М. О. Юрчук, Н. М. Прокопив и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2009. – Вып.11. – С. 381–384.

3 Бондаренко В. П. Начала феноменологии процесса формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC-Co. Сообщение 3 / В. П. Бондаренко, М. О. Юрчук, Н. М. Прокопив и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2009. – Вып.12. – С. 384–389.

4 Бондаренко В.П. О перспективах управления состоянием межкарбидных границ в твердых сплавах WC-Co / Бондаренко В.П., Новиков Н.В., Гнатенко И.А. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – К., 2010. – Вып. 13. – С.381–393.

5 Бондаренко В.П. Перспективы управления процессом формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC-Co / Бондаренко В.П., Гнатенко И.А. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. ИСМ

им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – Киев, 2011. – Вып. 14. – С. 423–437.

6 Беккерт М. Способы металлографического травления. Справочник / М. Беккерт, Х. Клем. – М.: Металлургия, 1988. – 400 с.

7 Ильченко Г.И. Основы металлографии и пластической деформации стали / Г.И. Ильченко, С.И. Губенко. – К.: Донецк: Вища шк. Головное из-во, 1987.– 240 с.

8 Бондаренко В. П. Удосконалений спосіб кількісної оцінки структури твердих сплавів / В. П. Бондаренко, І. О. Гнатенко, Л. М. Обушна / Тези доп. п'ятої конференції молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування», 23-27 травня 2011р., с. Морське. – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2011. – С. 13–17.

*Стаття надійшла до редакційної колегії  
15.05.17*

*Рекомендована до друку  
професором Грудзом В.Я.  
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)  
канд. техн. наук Пилипченком О.В.  
(ТзОВ МНВЦ «Епсілон ЛТД»,  
м. Івано-Франківськ)*