

Кафедра ФВТМ ИФВТ ТПУ

# **ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ И ПРОИЗВОДСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**

Модуль 2

Разработчик:

Гончаренко И.М., к.т.н., доцент кафедры ФВТМ

## 2.1. СПЛАВЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ W–C–Co

Сплавы на основе монокарбида вольфрама и кобальта являются наиболее распространенными среди спеченных твердых сплавов и широко используются в различных областях техники. Сплавы W–C–Co являются трёхкомпонентной системой, т.е. состоящей из трёх компонентов. Чтобы получить представление о характере взаимодействия компонентов и практическом применении тройных систем., необходимо знать их диаграммы состояния. **Диаграммой состояния системы** называют графическое отображение изменения состояния сплава от его температуры и состава.

В общем смысле **Диаграмма состояния** показывает устойчивые состояния, т.е. состояния, которое при данных условиях обладают минимумом свободной энергии (или термодинамически устойчивы). Поэтому диаграмма состояния может называться **диаграммой равновесия**, так как она показывает, какие при данных условиях существуют равновесные фазы.

**Фазой** называется однородная часть системы, отделенная от других частей системы (**фаз**) поверхностью раздела, при переходе через которую химсостав или структура вещества изменяется скачком.

Общие закономерности существования устойчивых фаз, отвечающих теоретическим условиям равновесия, могут быть выражены в математической форме, именуемой **правилом фаз**, или **законом Гиббса**.

$$C = k - f + 2$$

**Правило фаз дает количественную зависимость между степенью свободы системы и количеством фаз и компонентов.**

Под числом степеней свободы (**вариантностью**) системы понимают число внешних и внутренних факторов (температура, давление и концентрация), которое можно изменять без изменения числа фаз в системе.

Если  $C = 0$ , (**инвариантная система**), то, очевидно, нельзя изменять внешние и внутренние факторы системы без того, чтобы это не вызвало изменения числа фаз.

Если  $C=1$ , (*моновариантная система*), то возможно изменение в некоторых пределах одного из факторов и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз.

Независимыми переменными в уравнении правила фаз являются концентрация, температура и давление. Если принять, что все превращения в металле происходят при постоянном давлении, то число переменных уменьшится на единицу (давление постоянно), и уравнение правила фаз для металлических систем примет следующий вид:

$$C=k - f + 1$$

Согласно правилу фаз, вариантность (число термодинамических степеней свободы) конденсированных тройных систем (не содержащих газообразной фазы) при постоянном давлении определяется выражением  $c = 4 - f$ , где  $f$  — число фаз системы. Состояние тройной системы однозначно определяется (при постоянном давлении) **3-я переменными**: температурой  $T$  и концентрациями 2-х компонентов (концентрация третьего компонента определяется из условия  $x + y + z = 100$ , где  $x, y, z$  — концентрации компонентов). Концентрации обычно выражают в процентах (атомных, молекулярных, по массе). Следовательно, для изображения диаграмм состояния тройной системы необходимо трёхмерное пространство: два измерения служат, чтобы показать изменения состава, а третье показывает изменение температуры фазовых превращений (или свойств). Температуру (или величину свойства) откладывают по вертикальной оси; для указания состава тройной системы обычно применяют равносторонний треугольник, который называется концентрационным (*рис. 1*). Его вершины  $A, B, C$  соответствуют чистым компонентам  $A, B, C$ . Каждая сторона треугольника разделена на 100 равных частей. Составы двойных систем  $A - B, B - C$  и  $A - C$  изображают точками на сторонах  $AB, BC$  и  $AC$ , а составы  $T. c.$  — точками  $F$  внутри треугольника  $ABC$ . Способы определения состава в точке  $F$  основаны на геометрических свойствах равносторонних треугольников: например прямые  $Fa, Fb$  и  $Fc$ , параллельные соответственно сторонам  $BC, AC$  и  $AB$ , отсекают отрезки  $Ca, Ab$  и  $Bc$ , сумма которых равна стороне треугольника. Точке  $F$  на рис. 1 соответствует  $x\% A, y\% B$  и  $z\% C$ .

Трёхмерные диаграммы состояния Т. с. представляют в виде трёхгранных призм, ограниченных сверху сложными поверхностями ликвидуса, являющимися геометрическим местом точек, каждая из которых соответствует температуре начала кристаллизации. На *рис. 2* показан простейший пример диаграммы состояния Т. с.  $A - B - C$ , компоненты которой не образуют между собой химических соединений, неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии и не способны к полиморфным превращениям. На *рис. 3* такая диаграмма показана в развернутом виде. Двойные системы  $A - B$ ,  $B - C$  и  $A - C$  с эвтектическими точками  $e_1$ ,  $e_2$  и  $e_3$  изображают на гранях призмы. Ликвидус состоит из поверхностей  $Ae_1Ee_3$  (начало кристаллизации  $A$ ),  $Be_1Ee_2$  (начало кристаллизации  $B$ ) и  $Ce_2Ee_3$  (начало кристаллизации  $C$ ). Плоскость  $PQR$ , проходящая через точку тройной эвтектики  $E$  параллельно основанию призмы, является солидусом Т. с. (геометрическим местом точек, соответствующих температурам конца кристаллизации). В точке  $E$  число сосуществующих фаз, максимальное для Т. с., равно 4 (жидкость и кристаллы  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ), а их равновесие невариантно (температура кристаллизации и состав фаз постоянны).

Пользоваться объёмным изображением диаграмм состояния тройных систем практически очень неудобно, поэтому применяют ортогональные проекции и сечения: горизонтальные — изотермические и вертикальные — политермические.

Вертикальные сечения более сложны, чем диаграммы двойных систем. Исключение составляют так называемые квазибинарные сечения тех тройных систем, где образуются двойные и тройные соединения постоянного состава.

Выбор состава сплавов и режимов их получения основывается на данных диаграмм состояния соответствующих многокомпонентных систем. Сведения об указанных системах сосредоточены в различной литературе. Экспериментальное построение полных диаграмм состояния многокомпонентных систем очень трудоёмко. Между тем для практических целей нередко достаточно построения боковых двойных систем и положения моновариантных кривых, невариантных точек и областей распространения твёрдых растворов на основе компонентов системы. В ряде случаев термодинамические расчёты простейших типов двойных и тройных диаграмм состояния дают результаты, близкие к экспериментальным данным. Для расчётов равновесий в многокомпонентных системах используют различные

упрощённые модели; для решения сложных термодинамических уравнений разработаны специальные программы и применяется вычислительная техника.

Прежде чем перейти к рассмотрению диаграммы состояния тройной системы W–C–Co, остановимся на данных о диаграммах состояний двойных систем: W–C; Co–C; Co–W, ограничивающих тройную систему W–C–Co.

### *2.1.1. Система W–C*

Как видно из рис. 4 в сплаве системы «W–C» встречаются следующие фазы:

1. Жидкий раствор.
2. Твердые растворы на основе W, C и химических соединений (карбидов).
3. Химические соединения (карбиды):  $W_2C$  и монокарбид WC.
4. Структурно-свободный углерод (графит).

Жидкая фаза представляет собой неограниченный раствор W и C, распространяющийся выше линии ликвидуса от 0 до 100%.

Карбид вольфрама  $W_2C$  с концентрацией углерода ~30% и имеющим с ним некоторую область гомогенности, плавится при температуре 2760 °C.

Монокарбид WC существует в двух кристаллических модификациях:  $\beta$  (Г.Ц.К.), стабильна только при высоких температурах, и  $\alpha$  (гексагональная).

В двухфазных областях находятся в равновесии: жидкий раствор и кристаллы вольфрама; жидкий раствор и кристаллы графита; жидкий раствор и кристаллы  $W_2C$ , жидкий раствор и кристаллы графита; жидкий раствор и кристаллы  $\beta$ -WC. Горизонтальные линии на диаграмме отвечают равновесным трехфазным состояниям системы.

## **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

### **1. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов:**

Справ. изд. Холлек Х. / Пер. с нем. Под ред. Левинского Ю.В. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.

### **2. Чапорова И.Н., Чернявский К.С. Структура спеченных твердых сплавов / М.:**

Металлургия, 1975. – 247 с.

### **3. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Учебное**

пособие для вузов / Панов В.С., Чувилин А.М. – М.: «МИСИС», 2001. – 428 с.

### **4. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. / Вып. I. Пер. с англ. Под ред. Чеботарева Н.Т.**

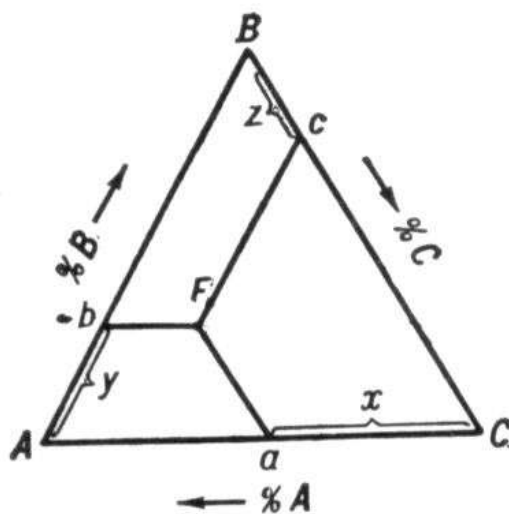
– М.: «МИР», – 1971. – 424 с.

### **5. Производство порошковых изделий: Учебник для техникумов. 2-е изд., перераб. и**

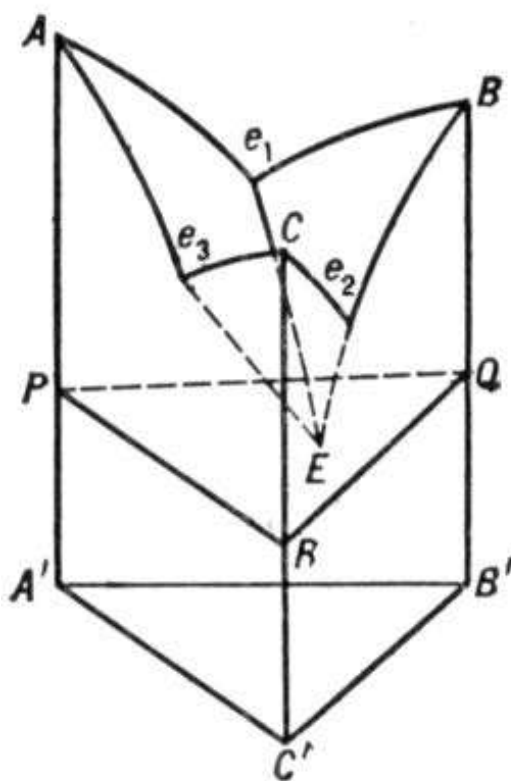
доп. Либенсон Г.А. – М.: Металлургия, – 1990. – 240 с.

**6. Гуляев А.П.** Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. М.: –  
Металлургия, 1986. – 544 с.

*ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ*



**Рис.1.** Для указания состава тройной системы обычно применяют равносторонний треугольник, который называется концентрационным



**Рис.2.** Трёхмерные диаграммы состояния Тройных систем.

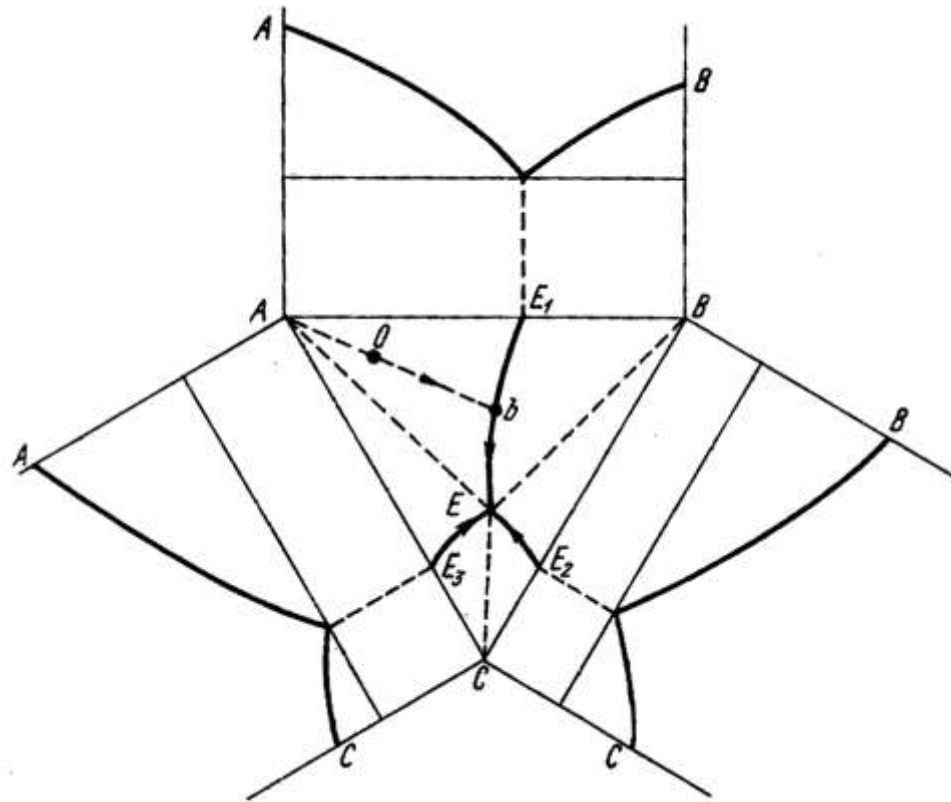


Рис.3. Диаграмма тройной системы, показанная в развернутом виде. Компоненты нерастворимы в твердом состоянии и образуют тройную эвтектику



Система W-C

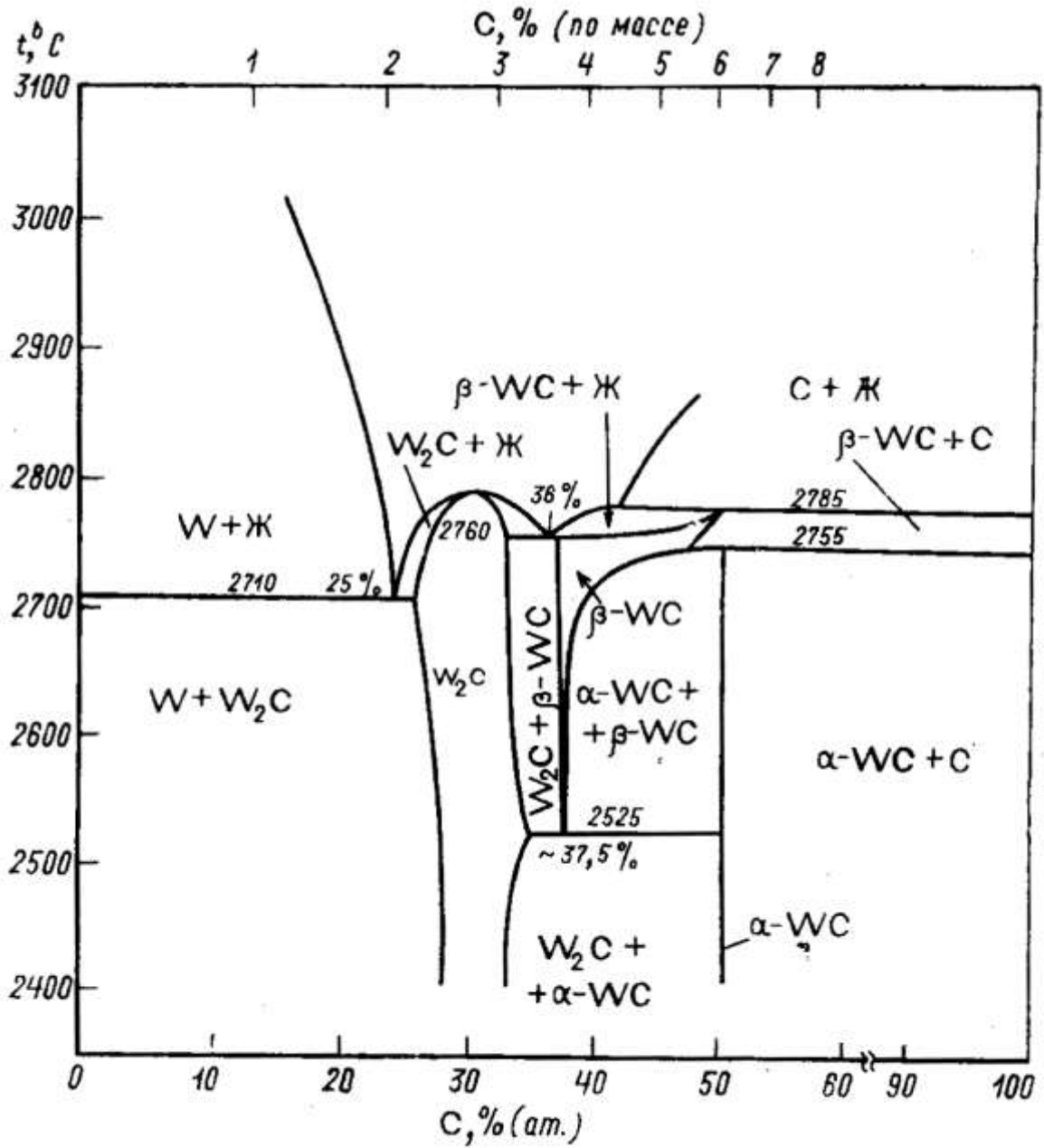


Рис.4. Диаграмма двойной системы W-C.

Система Co-C

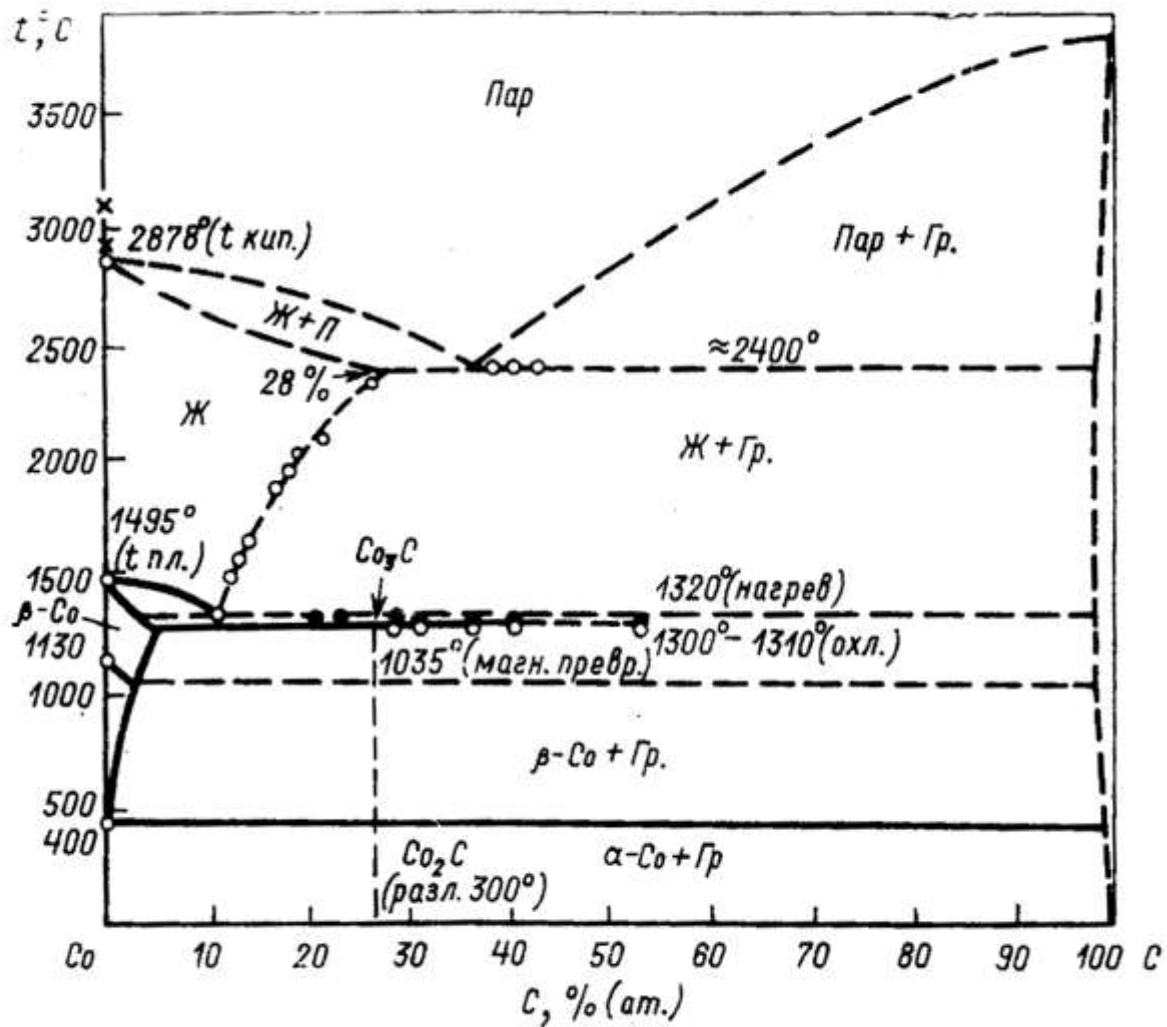
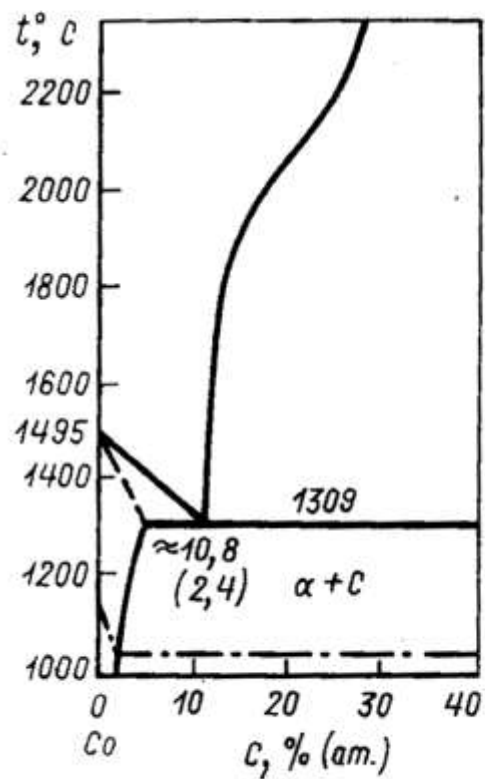


Рис.5. Диаграмма двойной системы Co-C.

Система Co–W

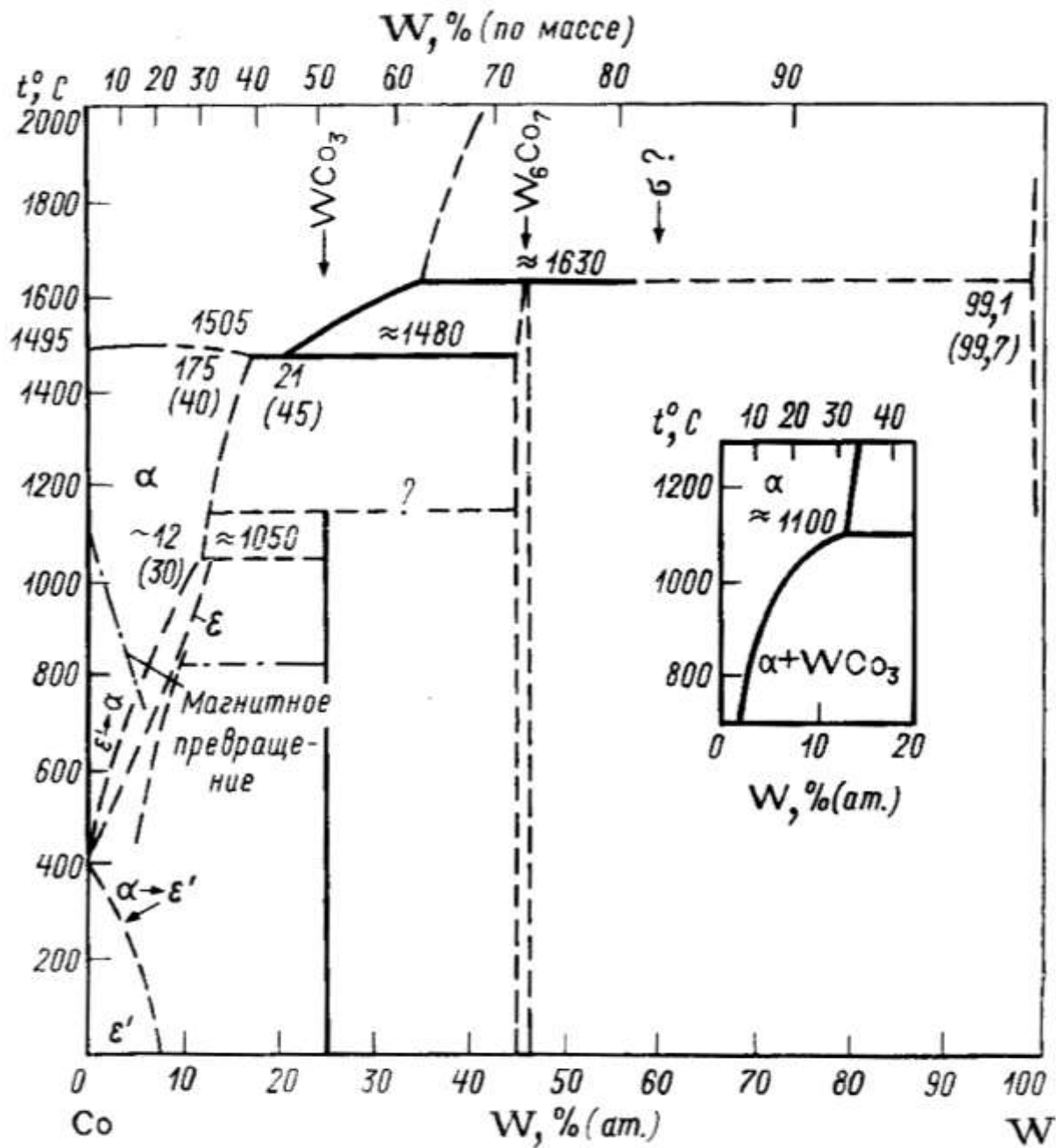


Рис.6. Диаграмма двойной системы Co–W.

Система W-C-Co

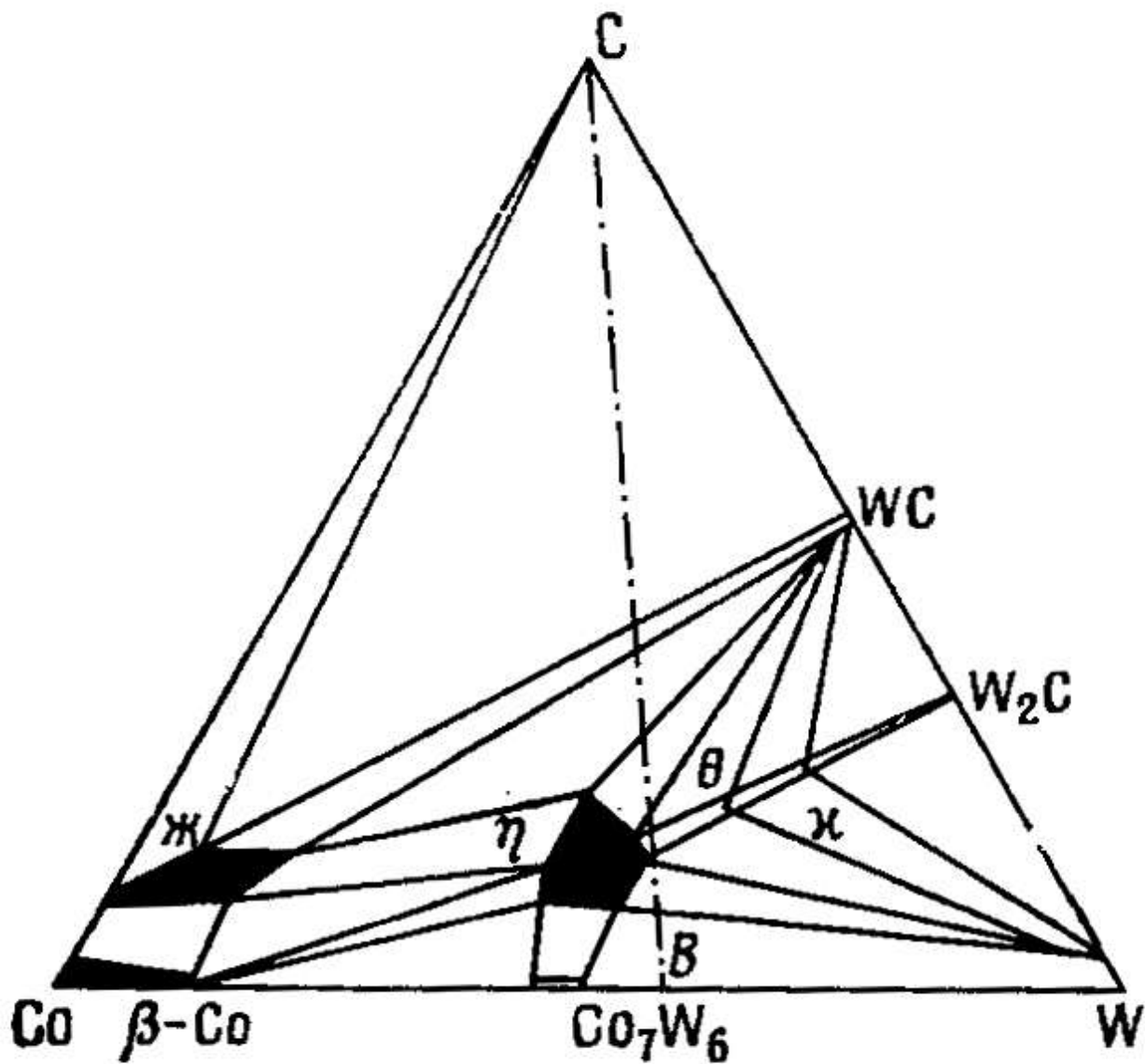


Рис.7. Диаграмма состояния Co-W-C при T=1400 °C; .

$\eta$  -  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$

$\theta$  -  $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}$

-  $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}$

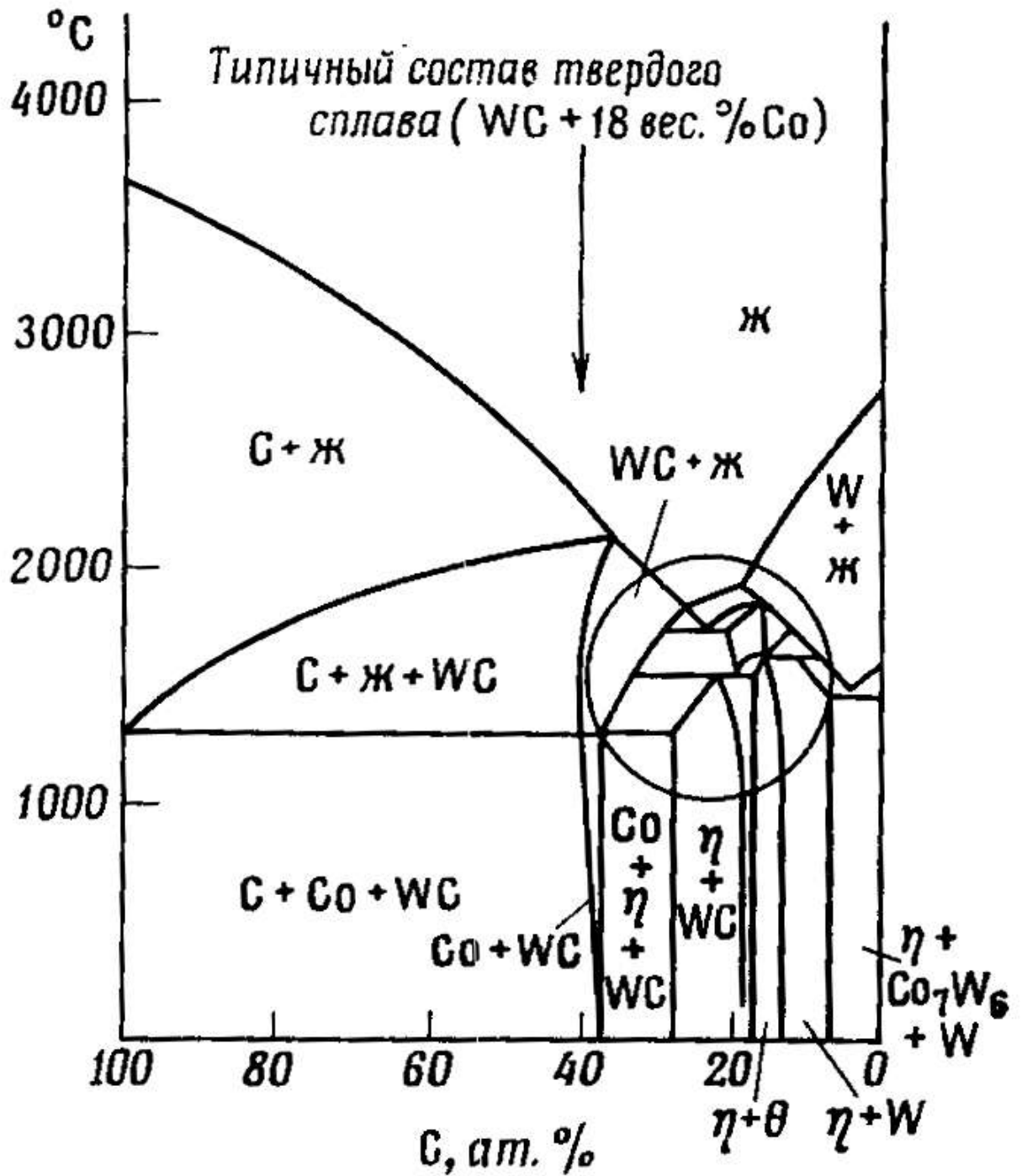


Рис.8. Вертикальный разрез диаграммы состояния Co–W–C по линии В–С на рис. 7; окружностью обведена часть диаграммы, включающая области существования фаз : жидкость, WC, η, θ, Co, Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub> и C.

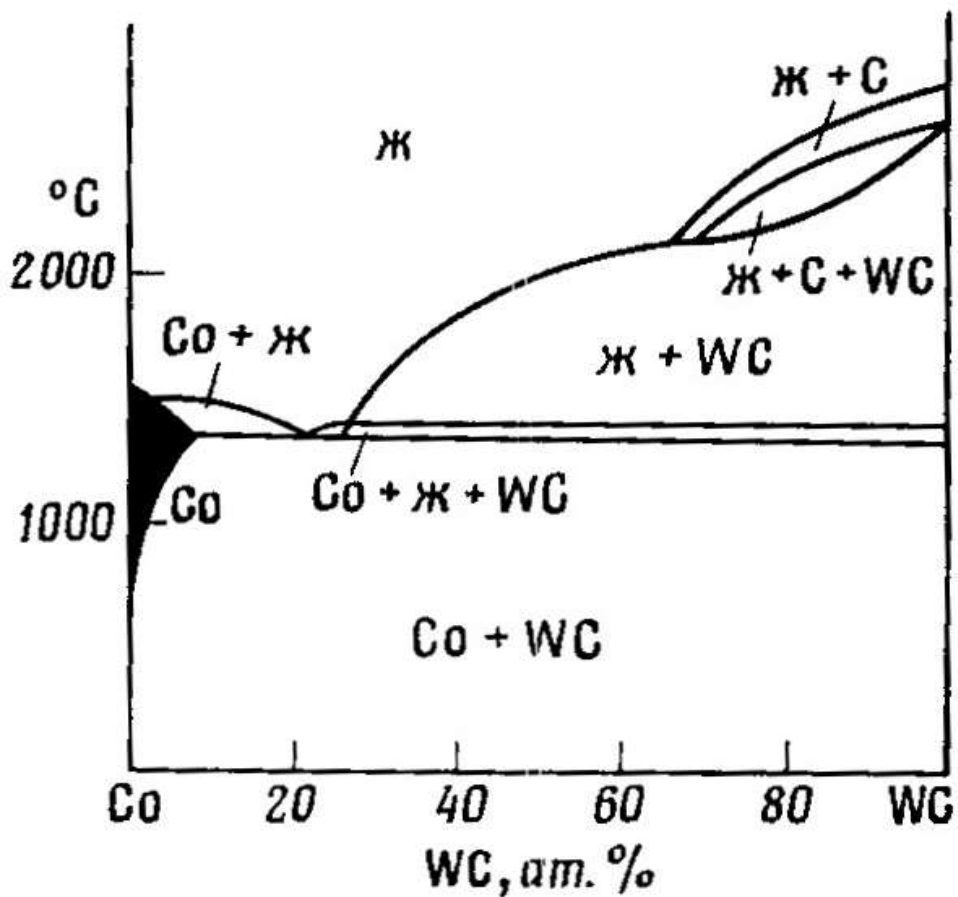


Рис.9. Вертикальный разрез диаграммы состояния Co–W–C по линии Co–WC на рис. 7

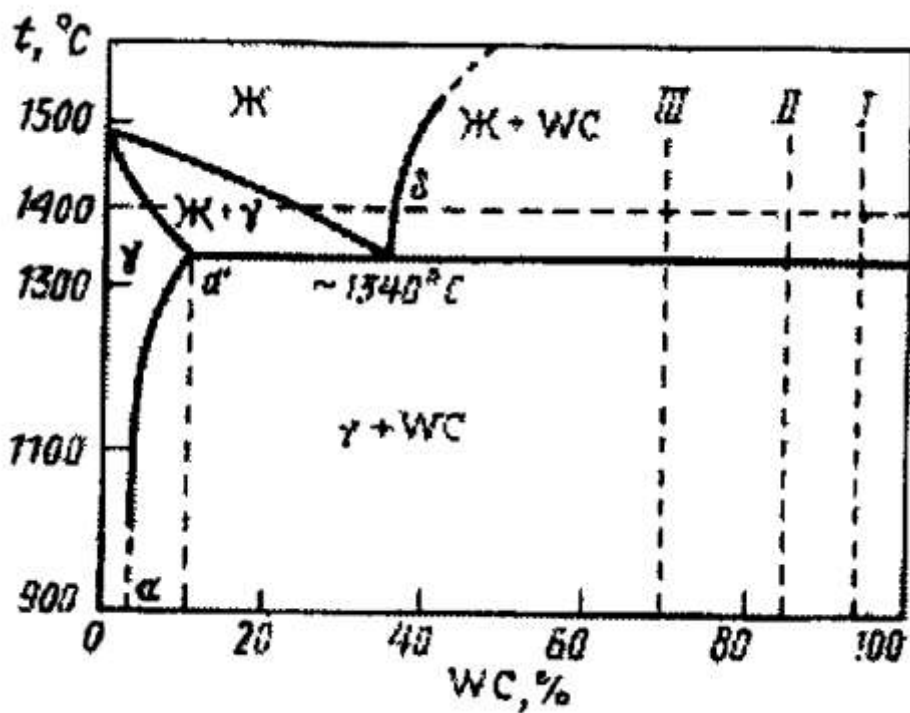


Рис.10. Упрощенный разрез по линии Co–WC диаграммы состояния Co–W–C

Вертикали проведены для сплавов: I – ВК6, II – ВК15; III – ВК30.

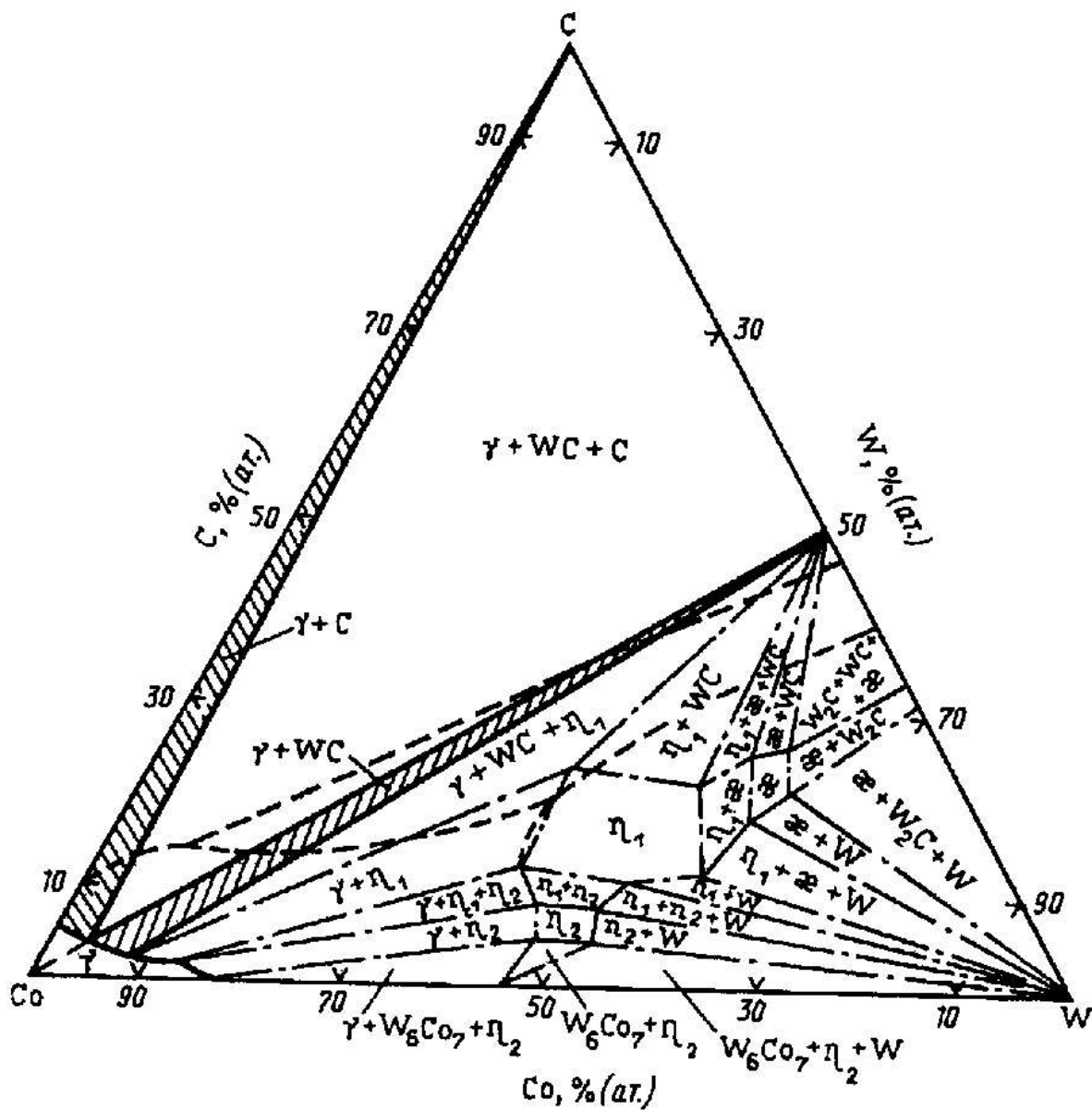


Рис.11. Диаграмма состояния Co–W–C с фазовыми полями при температуре затвердевания сплавов

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СПЛАВАХ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ti-W-C-Co  
 Система Ti-W-C

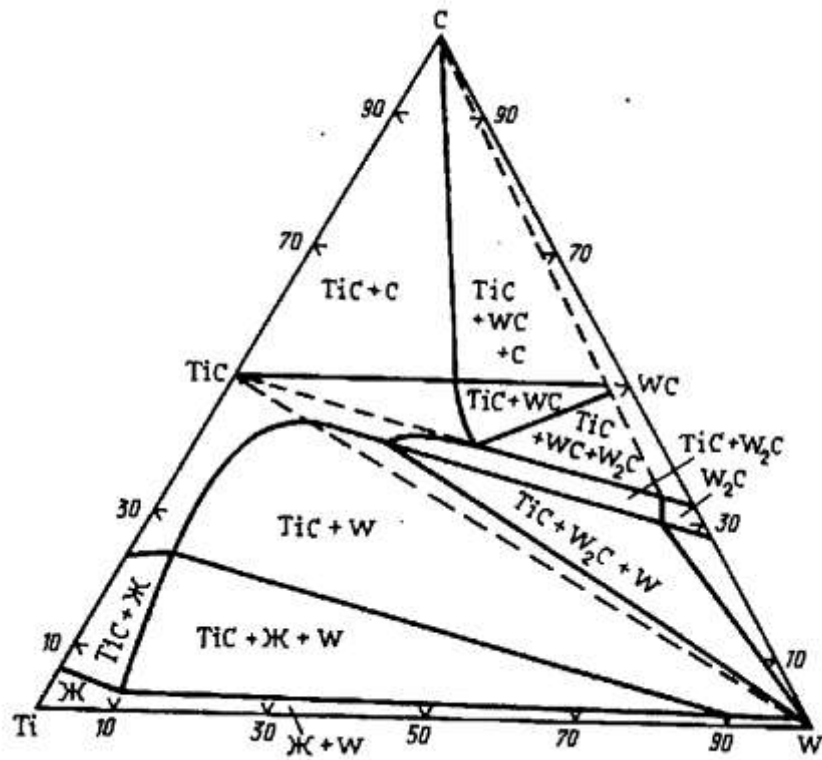


Рис.12. Изотермическое сечение диаграммы состояния **Ti-W-C** при  $T=1900\text{ }^{\circ}\text{C}$



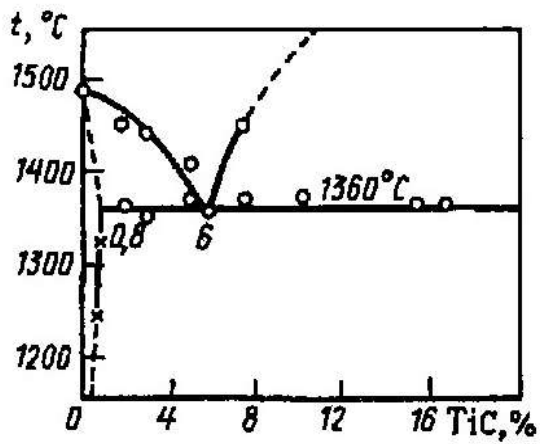
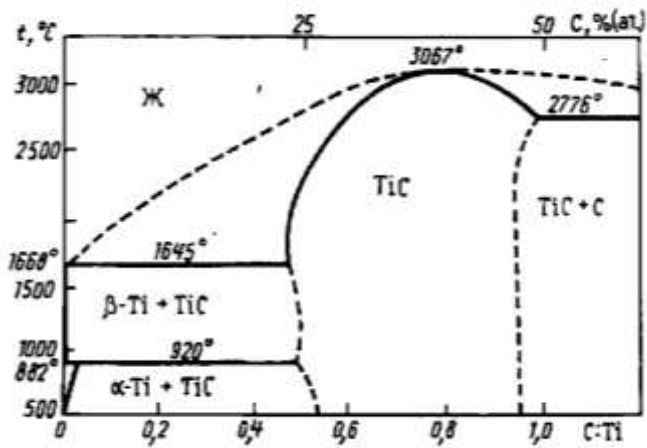


Рис.13. Диаграмма состояния системы  $\text{Ti-C}$

Рис.14. «Обогащенная» кобальтом часть диаграммы состояния  $\text{TiC-Co}$

Система  $\text{TiC-WC-Co}$

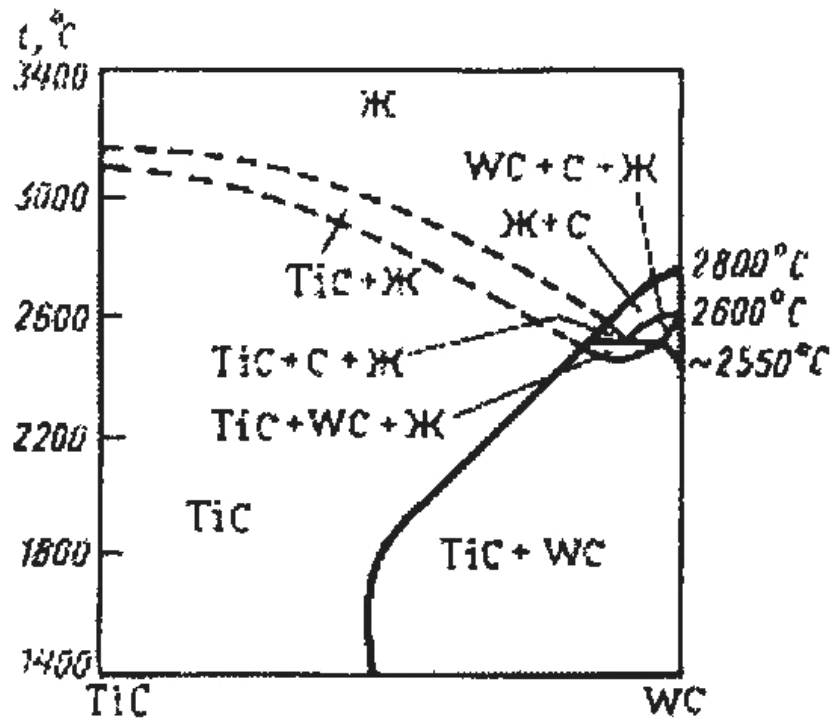


Рис.15. Разрез по линии TiC-WC диаграммы состояния системы  $Ti-W-C$ .

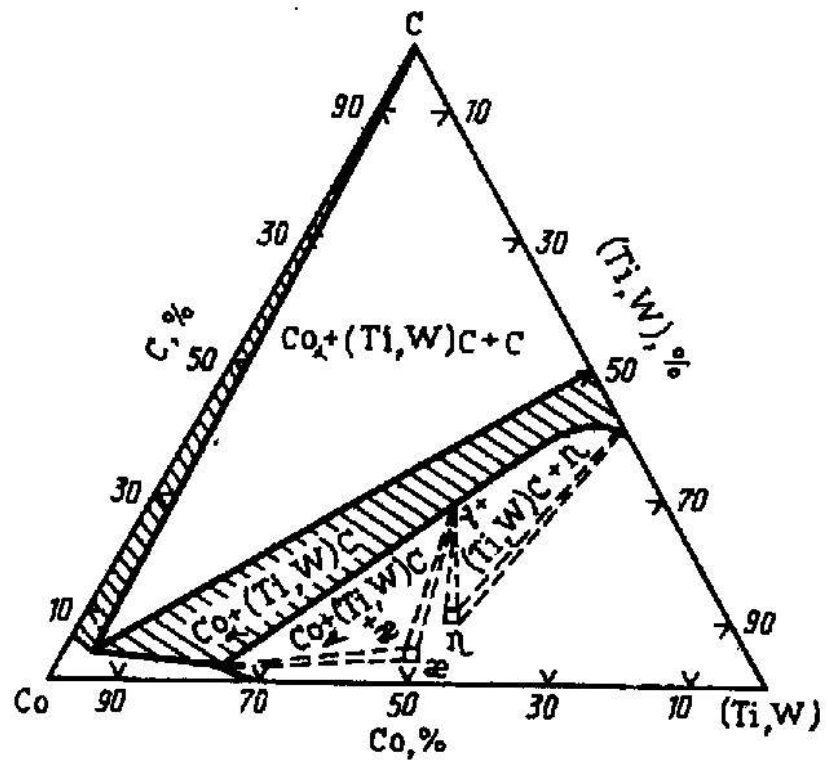


Рис.16. Двухфазная область  $(Ti,W)C + Co$ -фаза в концентрационном треугольнике псевдотройной системы  $TiC-WC-Co$

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СПЛАВАХ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ W–Ti–Ta–  
C–Co

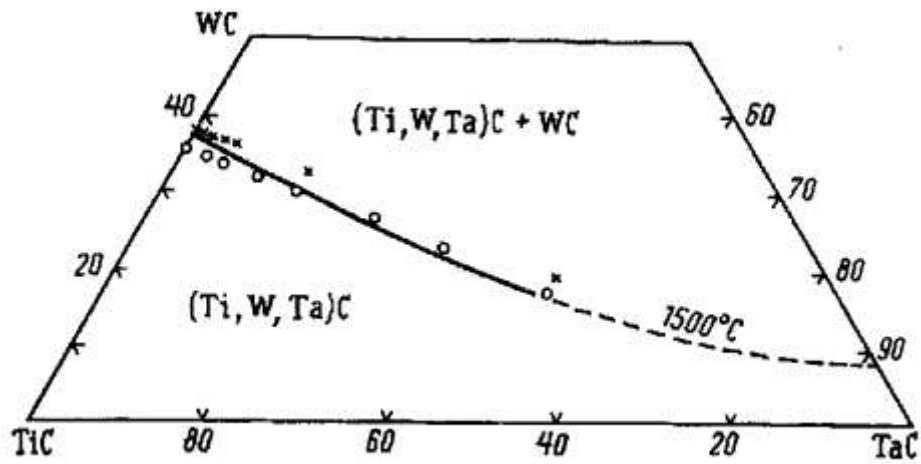


Рис.17. Расположение фазовых областей в системе W–Ti–Ta–C–Co при температуре 1500 °C и разном соотношении TiC и WC: x – 32:68; o – 35:65.

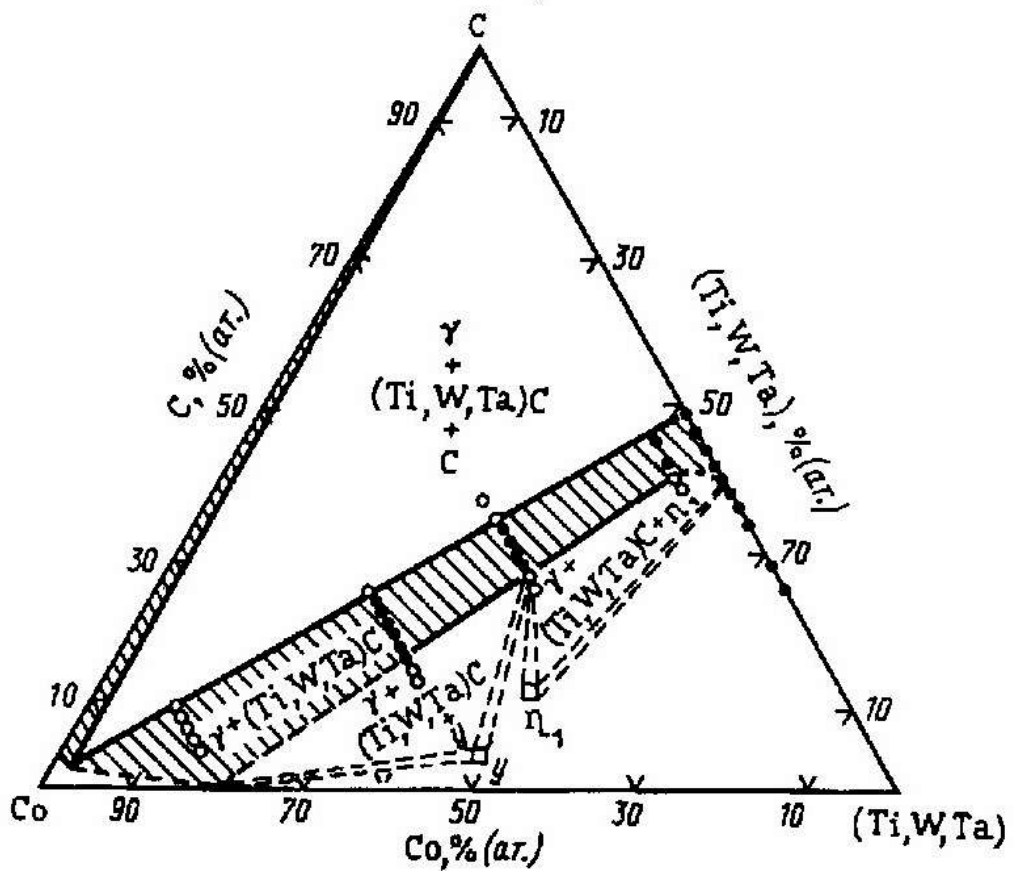


Рис.18. Расположение границ двухфазной области в системе  $(Ti, W, Ta)C + Co_{\alpha}$  в горизонтальном сечении  $Co - C - (Ti, W, Ta)$ .

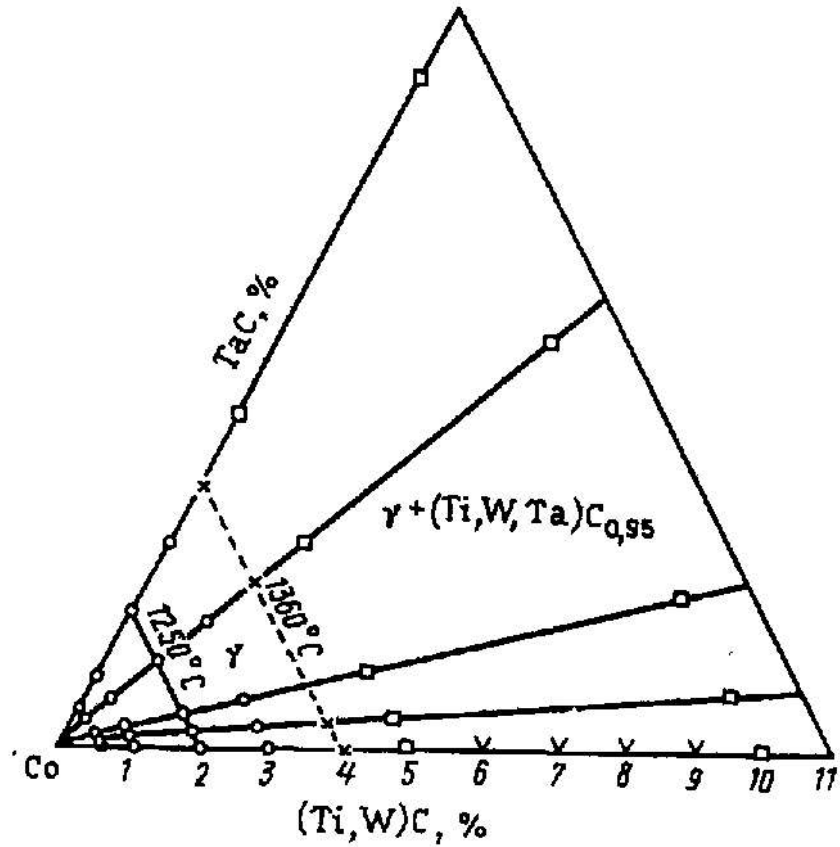


Рис.19. Граница однофазной области кобальтового угла системы  $+Co_{\alpha} - (Ti, W)C - TaC$ :  
 (-) 1250 °C; (- - -) температура солидуса.