



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 108551

(13) C2

(51) МПК

G01N 1/28 (2006.01)

G01N 1/32 (2006.01)

G01N 1/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21)	Номер заявки:	а 2013 12070	(74)	Представник:	Клименко Сергій Анатолійович
(22)	Дата подання заявки:	15.10.2013	(56)	Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	SU 1 561 021 A1, 30.04.1990 RU 2 273 014 C1, 27.03.2006 RU 2 344 402 C2, 20.01.2009 CN 102636488 A, 15.08.2012 JP 2007-204772 A, 16.08.2007 US 5 445 688 A, 29.08.1995 Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. Изд. третье, перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1970.- С. 148-190, 221-242 Чапорова И.Н., Чернявский К.С. Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – С. 160-175 Horalek Vratislav. Stereology of Structures with Various Types of Spacing of Dispersed Spherical Particles//Pract. Met. 1989. vol. 26 No. 2.-PP. 83-90 Бондаренко В.П., Гнатенко И.А. Перспективы управления процессом формирования карбидного скелета в спеченных твердых сплавах системы WC-Co// Вып. 14. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. В сб. науч. тр. К.: Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАНУ, 2011. – С. 423-437 Клыпін Б.А., Юнакова И.В. и др. Комплекс "Эпиквант" - микроэвм для автоматизированного количественного анализа микроструктуры//Заводская лаборатория, 1989. - Т. 55. - № 5.- С. 53, 54
(24)	Дата, з якої є чинними права на винахід:	12.05.2015			
(41)	Публікація відомостей про заявку:	25.02.2014, Бюл.№ 4			
(46)	Публікація відомостей про видачу патенту:	12.05.2015, Бюл.№ 9			
(72)	Винахідник(и): Бондаренко Володимир Петрович (UA), Гнатенко Ірина Олександрівна (UA), Мартінова Людмила Михайлівна (UA)				
(73)	Власник(и): ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ. В.М. БАКУЛЯ НАН УКРАЇНИ, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074 (UA), Бондаренко Володимир Петрович, вул. Фрунзе, 152, кв. 144, м. Київ, 04073 (UA), Гнатенко Ірина Олександрівна, вул. Бережанська, 12-а, кв. 58, м. Київ, 04201 (UA), Мартінова Людмила Михайлівна, вул. Вишгородська, 38-а, кв. 70, м. Київ, 04114 (UA)				

(54) СПОСІБ ОЦІНКИ ПАРАМЕТРІВ МІКРОСТРУКТУРИ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ І ПОДІБНИХ ДВОФАЗНИХ МАТЕРІАЛІВ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі порошкової металургії, а саме - до способу оцінки параметрів микроструктури та визначення стереометричних характеристик твердих сплавів і подібних двофазних матеріалів, що включає кількісне визначення лінійних розмірів фаз, площ міжзеренних границь, загального коефіцієнта суміжності тугоплавкої складової (C) з використанням стереометричної металогрії і при аналізі микроструктур визначають коефіцієнти суміжності зерен тугоплавкої складової (C¹) для кількох типів границь з різними

UA 108551 C2

орієнтаційною, розмірною і хімічною відповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються, а саме - з ідеальною відповідністю (C^u), значною невідповідністю (C^h) та проміжною відповідністю (C^n). Також по ступеню їх травлення реактивом Мураками: вони сильно травляться (C^h) - товщина границь прийнята 0,3-0,5 мкм, не травляться (C^u) та слабо травляться (C^n) - товщина більше 0 але менше 0,3 мкм. Винахід забезпечує підвищення інформативності про міжзеренні контакти у сплаві і, відповідно, визначення їх кількості та впливу на структуру і властивості сплавів. Крім того, величина коефіцієнта суміжності карбідних зерен в твердих сплавах, визначається як сума коефіцієнтів суміжності карбідних зерен WC, що утворюють контакти з різним ступенем орієнтаційної, розмірної та хімічної відповідності контактуючих площин кристалів та підвищує оцінку якості при виробництві твердих сплавів

Винахід належить до галузі порошкової металургії, а саме до методів визначення стереометричних характеристик твердих сплавів і подібних двофазних матеріалів і може бути використаний для оцінки їх якості при виробництві твердих сплавів, а також в учбових та наукових інститутах та організаціях.

Відомо спосіб стереометричної металографії для визначення просторової структури сплавів (див. Чапорова И.Н. Структура спеченных твердых сплавов. - Москва: Металлургия, 1974. - С. 167-175). Цей метод дозволяє визначити коефіцієнт суміжності по методу Салтикова С.А., підрахувати границі WC-Co та WC-WC. Недоліки методу: при визначенні коефіцієнта суміжності не враховується наявність у твердому сплаві границь WC-WC з різним ступенем досконалості.

В основу заявленого винаходу поставлена задача удосконалення способу оцінки параметрів мікроструктури твердих сплавів і подібних двофазних матеріалів шляхом використання нових показників для розрахунку коефіцієнта суміжності зерен тугоплавкої складової (С) з використанням стереометричної металографії.

Поставлена задача реалізується таким чином, що у способі оцінки параметрів мікроструктури твердих сплавів і подібних двофазних матеріалів, що включає кількісне визначення лінійних розмірів фаз, площ міжзеренних границь, загального коефіцієнта суміжності тугоплавкої складової (С) з використанням стереометричної металографії, відповідно до винаходу, при аналізі мікроструктур визначаються коефіцієнти суміжності тугоплавкої складової (С^і) для кількох типів границь з різними орієнтаційною, розмірною і хімічною відповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються. Крім того, при вивченні коефіцієнта суміжності з ідеальною відповідністю (С^u), значною невідповідністю (С^h) та проміжною відповідністю (Сⁿ) кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються, типи границь визначаються по ступеню їх травлення реактивом Муракамі: сильно травляться (С^h), не травляться (С^u) та слабо травляться (Сⁿ). Товщину границь, що сильно травляться, прийнято рівною 0,3-0,5 мкм, а товщину границь, що слабо травляться, прийнято рівною більше нуля, але менше 0,3 мкм. Шліф перед визначенням типів границь спочатку травлять 1 хв. хлорним залізом, а потім 3-4 хв. реактивом Муракамі.

При удосконаленні способу оцінки параметрів мікроструктури твердих сплавів і подібних двофазних матеріалів запропоновані нові показники для розрахунку загального коефіцієнта суміжності тугоплавкої складової (С), а саме:

$\sum S_{WC-WC}^o$ - сумарна питома площа поверхні границь WC-WC, що не травляться, сильно травляться або слабо травляться на травленому на границі WC-WC шліфа;

$\sum S_{WC-WC}^u$ - питома площа поверхні границь WC-WC з ідеальною відповідністю кристалічних ґраток (не травляться на травленому на границі WC-WC шліфа), з товщиною границь ≈ 0 ;

$\sum S_{WC-WC}^h$ - питома площа поверхні границь WC-WC із значною невідповідністю кристалічних ґраток (сильно травляться на травленому на границі WC-WC шліфа), з товщиною границь 0,3-0,5 мкм;

$\sum S_{WC-WC}^n$ - питома площа поверхні границь WC-WC з проміжною відповідністю кристалічних ґраток (слабо травляться на травленому на границі WC-WC шліфа), з товщиною границь >0 , але $<0,3$ мкм;

C_{WC-WC}^o - загальний коефіцієнт суміжності зерен WC з урахуванням всіх типів границь WC-WC, в тому числі границь WC-WC з ідеальною відповідністю (на травленому на границі WC-WC шліфа);

C_{WC-WC}^u - коефіцієнт суміжності зерен WC з ідеальною відповідністю кристалічних ґраток (не травляться на травленому на границі WC-WC шліфа);

C_{WC-WC}^h - коефіцієнт суміжності зерен WC з значною невідповідністю кристалічних ґраток (сильно травляться на травленому на границі WC-WC шліфа);

C_{WC-WC}^n - коефіцієнт суміжності зерен WC з проміжним значенням суміжності зерен (слабо травляться на травленому на границі WC-WC шліфа).

Винахід пояснюється наступними прикладами його здійснення.

1. Отримують спечену заготовку по серійній технології порошкової металургії будь-яких розмірів.

2. Вирізають з заготовки дослідний зразок невеликих розмірів.

3. Готують шліф на одній з площин дослідного зразка.

4. Досліджують на вміст графіту, η_1 -фази та пор. Якщо визначені характеристики відповідають технічному стандарту, то на отриманому шліфу досліджують мікроструктуру.

5. Травлять зразок протягом 1 хв. хлорним залізом, а потім протягом 3-4 хв. реактивом Мураками для сплавів до 20 % (по масі) зв'язки, з більшим вмістом зв'язки - 3 хв.

6. На оптичному мікроскопі при збільшенні від $1000\times$ до $2000\times$ в 4-х полях зору фотографують мікроструктури.

7. Отримані фотографії структури роздруковують й методом випадкових січних рахують параметри мікроструктури: об'ємний вміст зв'язки, об'ємний вміст зерен, кількість контактів WC-WC з ідеальною відповідністю граней, проміжною та повною невідповідністю контактуючих граней, та WC-Co, середню товщину кобальтових прошарків та середній розмір карбідних зерен.

Границі WC-WC, що після травлення не мають чіткої розділеності (на зображенні мікроструктури це нечітка лінія), що припадають на січну, рахуються, як границі WC-WC з неповною відповідністю кристалічних ґраток контактуючих площин кристалів.

Границі WC-WC, що після травлення реактивом Мураками мають чітку границю товщиною 0,3-0,5 мкм, що припадають на січну, приймаються, як границі WC-WC з повною невідповідністю кристалічних ґраток контактуючих площин кристалів.

Границі WC-WC, що не виявляються при травленні, їх товщина більша 0 але менше 0,3 мкм, і при дослідженні структури вони знаходяться в утвореннях зростків декількох зерен, що припадають на січну, рахуються як границі WC-WC з ідеальною відповідністю кристалічних ґраток контактуючих площин кристалів WC.

Використовуючи розраховане таким чином число для кількох типів границь і методику С.А. Салтикова (див. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. - Москва: Металлургия, 1970. – С. 148-190, 221-242), визначають питомі площі поверхонь контактів WC-WC різного типу та коефіцієнта суміжності з їх урахуванням тому, що вони взаємопов'язані й виражаються наступним чином:

$$m_{WC-WC}^i = \frac{N_{WC-WC}^i}{L_{общ}}; m_{WC-Co} = \frac{1}{2} \sum S_{WC-Co}; (1)$$

$$m_{WC-WC}^i = \frac{1}{2} \sum S_{WC-WC}^i, (2)$$

$$\sum S_{WC-WC}^o = \sum S_{WC-WC}^h + \sum S_{WC-WC}^n + \sum S_{WC-WC}^u; (3)$$

$$C_{WC-WC}^o = C_{WC-WC}^h + C_{WC-WC}^n + C_{WC-WC}^u; (4)$$

$$C_{WC-WC}^i = \frac{2 \sum S_{WC-WC}^i}{2 \sum S_{WC-WC}^o + \sum S_{WC-WC}}; (5)$$

де m_{WC-WC}^i - питоме число границь різного типу, що приходяться на довжину січної; i - тип контакту, $i=o,n,u$, де o - загальна сума контактів; n - контакти з значною невідповідністю кристалічних ґраток, сильно травляться; u - контакти з ідеальною відповідністю кристалічних ґраток, не травляться на травленому на границі WC-WC шліфа; S_{WC-WC}^i - питома площа поверхні контактів різного типу, C_{WC-WC}^i - суміжність зерен WC в контактах різних типів.

В результаті розрахунків при умові виконання всіх вказівок похибка в середньому складає 5 %.

Приклад конкретної реалізації запропонованого способу наведено в таблицях 1-2, на фіг. 1. Приклад.

Отримано при стандартних умовах спікання зразки сплаву WC-15 мас.% Co. На поверхні спеченого зразка виготовили шліф.

Його поверхню сфотографували на цифрову відеокамеру на мікроскопі МИМ 10 при $1000\times$ (фіг. 1). Потім поверхню шліфа протравили реактивом Мураками протягом 5 хв., промили під водою, просушили та сфотографували поверхню травленого шліфа у 4-х полях зору. В програмі обробки зображень вибрали область, де максимально чітко видно структуру, зазвичай це область розмірами 50×50 мкм, в пікселях значення може змінюватися в залежності від того, якою камерою знято. В даному випадку 1 мкм=140 пікселів, тому зображення розмірами 700×700 пікселів. Зображення отримано в електронному вигляді, тому визначення типу границь можна безпосередньо проводити на екрані монітора в програмі Paint.

Визначаємо чотири типи границь (WC-Co, та три типи границь WC-WC): границі WC-WC, що сильно травляться реактивом Мураками з товщиною 0,3-0,5 мкм, границі WC-WC, що взагалі не

травляться і мають не прямокутну форму (не випуклі кути, а ввігнуті), тобто неправильної форми зерна, границі WC-WC, що погано виявляються реактивом Мураками з товщиною більшою 0 але меншою 0,3 мкм, тобто їх майже не видно або вони не чіткі, границі WC-Co, добре видно на травленому шліфі.

5 Кожний тип границь, які представлені лініями (або умовними лініями) на зображенні шліфа, наводимо окремим кольором, характерним або присвоєним нами конкретному типу границь.

На кожній обробленій таким чином фотографії мікроструктури умовно наносимо січні, що не перетинаються (в даному випадку паралельні лінії). Довжина січної буде складати 50 мкм (залежить від розміру вибраного поля зору).

10 На кожній з ліній рахуємо кількість границь кожного типу N_{WC-WC}^i , N_{WC-Co} , що припали на дану січну. Потім рахуємо кількість зерен WC, що перетинаються січною N_{WC} , рахуємо довжину відрізків цих зерен L_{WC} . Таким же чином рахуємо кількість ділянок Co фази N_{Co} та їх довжину L_{Co} , що перетинається січними. Всі результати зводимо до таблиці 1.

15 Статистична обробка отриманих знімків мікроструктур проводиться шляхом розрахунків, використовуючи формули (1-5).

Використовуючи формули (1-5) визначили суміжність карбідних зерен сплаву, а також суміжність зерен, які складають кожний з трьох типів контактів WC. Значення коефіцієнтів суміжності C_{WC-WC}^i при ізотермічному спіканні різних сплавів зведені до таблиці 2, дані прототипу взято із книги (див. Чапорова И.Н. Структура спеченных твердых сплавов. - Москва: 20 Металлургия, 1974 – С. 167-175).

З результатів, наведених в таблиці 2 і на фігурі 1, робимо наступні висновки: при використанні запропонованого способу оцінки параметрів мікроструктури твердих сплавів з використанням стереометричної металографії визначено коефіцієнти суміжності карбідних зерен тугоплавкої складової C_{WC-WC}^i для кількох типів границь з урахуванням трьох типів 25 контактів WC-WC: сильно травляться; не травляться; слабо травляться.

Таким чином, заявлений спосіб оцінки параметрів мікроструктури твердих сплавів і подібних двофазних матеріалів з введенням нових показників дозволить встановити вплив технології виготовлення твердих сплавів на структуру з урахуванням формування різних типів контактів і оцінити особливості формування структури твердих сплавів та границь зерен в сплавах.

30 Спосіб може бути використаний для оцінки якості твердих сплавів та твердосплавних виробів.

Таблиця 1

Характеристики, що визначається по фотографії мікроструктури твердого сплаву

Характеристика, що визначається безпосередньо по фотографії мікроструктури твердого сплаву	ВК15
$L_{\text{общ}}$, мкм (загальна довжина всіх січних)	600
L_{Co} , мкм (довжина всіх ділянок Co-фази на сумарній довжині січних)	135
L_{WC} , мкм (довжина всіх ділянок фази WC на сумарній довжині січних)	465
N_{WC} (загальна кількість ділянок фази WC, що припадають на сумарну довжину січних)	198
N_{Co} (загальна кількість ділянок Co-фази, що припадають на сумарну довжину січних)	129
N_{WC-WC}^H - (кількість контактів WC-WC із значною невідповідністю кристалічних ґраток (сильно травляться на травленому на границі WC-WC шліфа), що припадають на сумарну довжину січних), товщина границь 0,3-0,5 мкм	87
N_{WC-WC}^O (кількість контактів WC-WC з проміжною відповідністю кристалічних ґраток (слабо травляться на травленому на границі WC-WC шліфа), що припадають на сумарну довжину січних), товщина границь більше 0 і до 0,3 мкм	28
N_{WC-WC}^U (кількість контактів WC-WC з ідеальною відповідністю кристалічних ґраток (не травляться на травленому на границі WC-WC шліфа), що припадають на сумарну довжину січних)	13
N_{WC-WC}^O (загальна кількість контактів WC-WC, що сильно травляться, не травляться або слабо травляться на травленому на границі WC-WC шліфа, що припадають на сумарну довжину січних)	128
N_{WC-Co} (загальна кількість контактів WC-Co, що припадають на сумарну довжину січних)	264

* Дані, що приведені в таблиці розраховані для 1 поля зору розмірами 50×50 мкм

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів суміжності C_{WC-WC} при ізотермічному спіканні різних сплавів, отримані 2-ма способами розрахунків

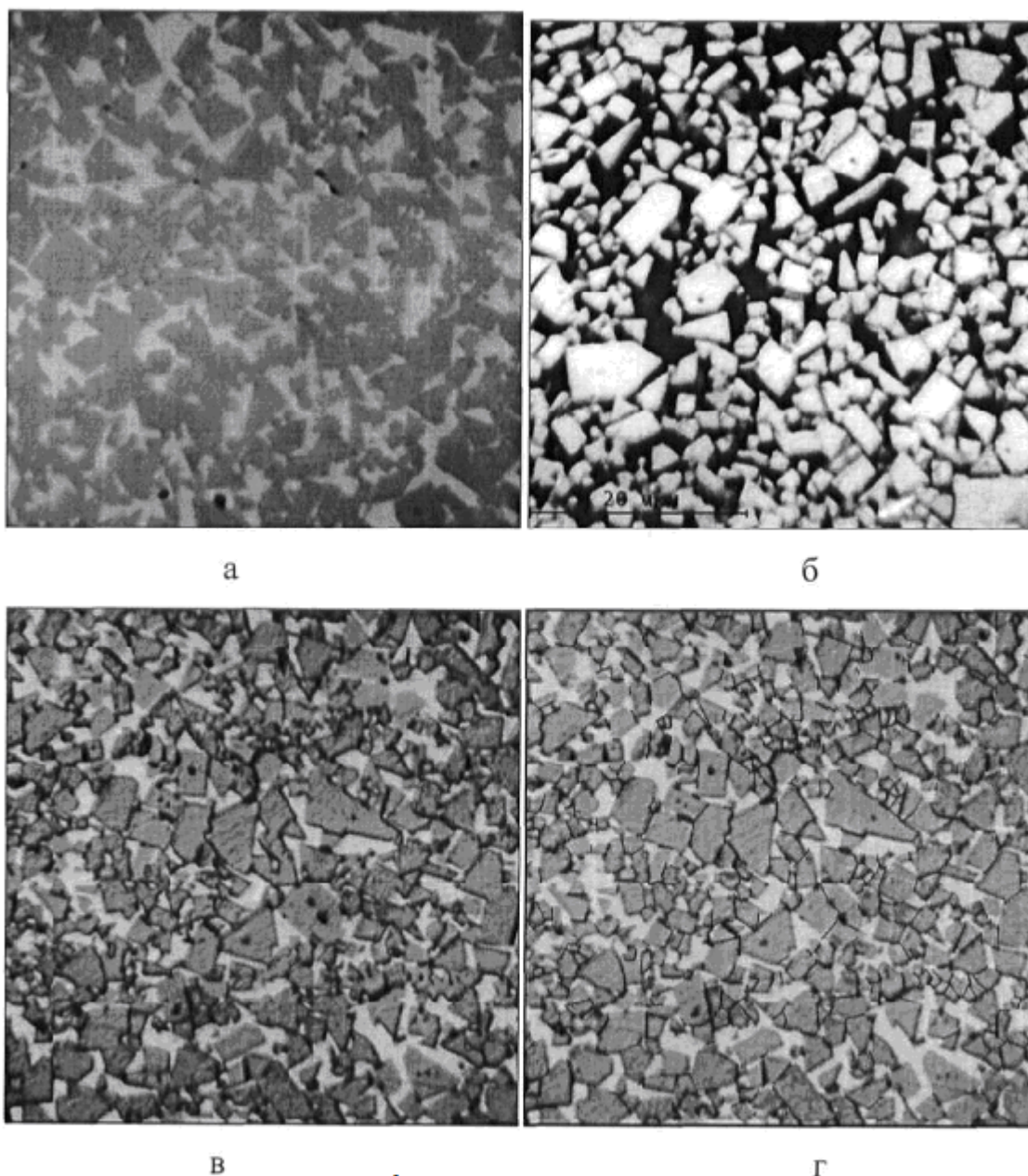
Сплав	Прототип		Заявлений спосіб				
	$S_{V66} = 2N_{L66};$ $S_{V66} = 2N_{L66};$		$\sum S_{WC-WC}^i = 2m_{WC-WC}^i;$ $\sum S_{WC-WC}^O = \sum S_{WC-WC}^H + \sum S_{WC-WC}^N + \sum S_{WC-WC}^U;$ $\sum S_{WC-Co} = 2m_{WC-Co};$				
	$C_{\alpha\alpha} \frac{2N_{L\alpha\alpha}}{2N_{L\alpha\alpha} + N_{L\alpha\beta}}$		$C_{WC-WC}^i = \frac{2 \sum S_{WC-WC}^i}{2 \sum S_{WC-WC}^O + \sum S_{WC-Co}};$ $C_{WC-WC}^O = C_{WC-WC}^H + C_{WC-WC}^N + C_{WC-WC}^U.$				
	d_{WC}	C_{WC-WC}	d_{WC}	C_{WC-WC}^O	C_{WC-WC}^H	C_{WC-WC}^N	C_{WC-WC}^U
BK10	2,45	0,6	2,7	0,61	0,37	0,18	0,06
BK15	2,2	0,44	2,3*	0,48*	0,32*	0,11*	0,05*

* Розраховані для даного прикладу

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб оцінки параметрів мікроструктури твердих сплавів і подібних двофазних матеріалів, що включає кількісне визначення лінійних розмірів фаз, площ міжзеренних границь, загального коефіцієнта суміжності тугоплавкої складової (C) з використанням стереометричної металографії, який **відрізняється** тим, що при аналізі мікроструктур визначають коефіцієнти суміжності зерен тугоплавкої складової (C^i) для кількох типів границь з різними орієнтаційною, розмірною і хімічною відповідністю кристалографічних площин кристалічних ґраток, що дотикаються, а саме з ідеальною відповідністю (C^u), значною невідповідністю (C^h) та проміжною відповідністю (C^n).
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що типи границь визначаються по ступеню їх травлення реактивом Мураками: сильно травляться (C^h), не травляться (C^u) та слабо травляться (C^n) при виявленні границь реактивом Мураками.
3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що товщину границь, що сильно травляться, прийнято рівною 0,3-0,5 мкм, а товщину границь, що слабо травляться, прийнято рівною більше нуля, але менше 0,3 мкм.
4. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що шліф перед визначенням типів границь спочатку травлять 1 хв. хлорним залізом $FeCl_3$, а потім 3-4 хв. реактивом Мураками.



фіг.1

Мікроструктури твердого сплаву ВК15, отримані на оптичному мікроскопі МИМ 10 при збільшенні 1000^х: а - не травлений, б - травлений хлорним залізом 1 хв., в-травлений реактивом Муракамі 4 хв., г - після обробки в програмі Paint з наведеними різними типами границь(укрупнено в 2 рази).