

УДК 669.017.112:669.27

В.П. Бондаренко, член-кор. НАН України;
І.В. Савчук, І.В. Андрєєв, А.Г. Бєляєва

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РАФІНУВАННЯ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ ПО ВУГЛЕЦЮ

Results of researches on decrease in the content of graphite's inclusions in cemented carbides by introduction in cemented carbides mixes of additives which contain tungsten are presented.

Вміст вуглецю у спечених твердих сплавах істотно впливає на фізико-механічні та експлуатаційні властивості сплавів. Відомо, що найвищі механічні властивості мають двофазні сплави, які згідно складу, знаходяться поблизу високовуглецевої межі двофазної області. Якщо вміст вуглецю не відповідає двофазній області, у структурі сплавів з'являється третя фаза (η_1 -фаза або графіт) і різко знижуються експлуатаційні властивості сплавів.

За наявності у структурі твердих сплавів навіть слідів η_1 -фази підвищується твердість, але водночас різко знижується міцність і підвищується крихкість. Тому згідно з державними стандартами η_1 -фаза у сплавах не допускається.

З появою у структурі сплавів включень графіту знижуються їх твердість, зносостійкість і міцність при статичному згині. Причому коефіцієнт зносостійкості з появою включень графіту падає катастрофічно. Межа міцності при статичному згині за вмісту графіту до 0,5 % (по об'єму) змінюється несуттєво [1]. Результати досліджень втомної міцності сплавів в умовах ударного і гармонійного навантажень [2] засвідчують, що довговічність зразків із вмістом до 0,5 % (по об'єму) графіту знижується у 2–10 разів порівняно із двофазними сплавами. Тому державними стандартами України у структурі твердих сплавів допускається вміст включень графіту тільки до 0,2 % (по об'єму). З метою перевірки вказаних вимог державних стандартів на найбільшому сучасному виробництві твердих сплавів в Україні – ДНВП „Алкон-твердосплав” концерну „АЛКОН” НАН України – здійснено статистичний аналіз фазового складу твердих вольфрамо-кобальтових сплавів ВК6 (із серійної суміші) і ВК6Р (з регенованої суміші), які були спечені у 2005 р. у промислових методичних печах 1 і 4. Піч 1 – прохідна чотиризонна піч спікання, в якій суміщено попереднє нормалізуюче спікання в рівноважному метановодневому середовищі та заключне рідкофазне спікання (довжина високотемпературної зони – 300 мм). Піч 4 – прохідна тризонна піч спікання, в якій не передбачене попереднє нормалізуюче спікання в рівноважному метановодневому середовищі (довжина високотемпературної зони – 700 мм).

Згідно з результатами аналізу в обох печах забезпечується повна відсутність 1-фази у твердих сплавах, але значна кількість партій сплаву містить 0,2 % (по об'єму) вільного вуглецю. При цьому сплав ВК6Р більш схильний до науглецювання до вмісту вільного вуглецю 0,2 % (по об'єму), що зумовлено вищим і стабільнішим вмістом загального вуглецю у вихідній суміші ВК6Р порівняно із серійною сумішшю ВК6. Причому відсоток, виготовлених в печі 4, партій із вмістом вільного вуглецю 0,2 % (по об'єму) у 2–3 рази перевищує відсоток таких самих партій, виготовлених у печі 1, що свідчить про триваліший період знаходження сплаву в зоні рідкофазного спікання і вищу ймовірність науглецювання сплавів ВК6 і ВК6Р до вказаного вмісту вільного вуглецю в печі 4.

Для підвищення якості таких твердих сплавів необхідно виключити можливість появи вільного вуглецю у твердому сплаві або зменшити його вміст. Для цього нами запропоновано вводити у твердосплавні суміші домішки здатні науглецюватися при спіканні сплаву за рахунок зайвого вуглецю системи, при цьому рафінуючи кінцевий продукт від вільного вуглецю.

Результати термодинамічних досліджень [3] свідчать, що для рафінування твердого сплаву ВК6 від вільного вуглецю найдоцільніше застосовувати порошки W і неграничного карбиду W_2C . Виходячи з розрахунків уведені у твердосплавну суміш домішки W і W_2C в кількостях, менших від критичних, можуть доуглецюватися до WC за рахунок вільного вуглецю сплаву. При цьому повинен зменшитись до нуля вміст вільного вуглецю у структурі спеченого сплаву. При введенні більшої кількості карбиду W_2C , ніж необхідно для зв'язування наявного вільного вуглецю, зайвий карбід W_2C буде залишатиметься у сплаві, утворюючи η_1 -фазу при взаємодії з Co. При використанні як рафінуючої домішки більшої кількості вольфраму, ніж потрібно для виключення вільного вуглецю у сплаві, відбуватиметься доуглецювання вольфраму до W_2C за рахунок знеуглецювання карбиду WC. Причому як тільки вдавалося зв'язати весь вільний вуглець у сплаві, одразу з'являвся карбід W_2C , а відповідно й η_1 -фаза. Тому двофазний склад твердого сплаву можна забезпечити тільки тоді, коли надкритичний вміст W_2C , що утворився з W або залишився від уведеної домішки W_2C , не виводить систему W-Co-C за межі двофазної області.

Згідно з даними термодинамічного аналізу для сплаву ВК6 критичними є $\sim 1\%$ (по масі) карбиду W_2C та $\sim 0,46\%$ (по масі) порошку вольфраму. Слід зазначити, що при введенні рафінуючих домішок у значних кількостях $\sim 4,59\%$ (по масі) W і $\sim 9,48\%$ (по масі) W_2C (кожна домішка в такій кількості дасть змогу зв'язати $2,0\%$ (по об'єму) вільного вуглецю) співвідношення складових компонентів сплаву ВК6 зміниться в дозволених межах [3].

Розглянемо результати досліджень, виконаних з метою встановлення практичної можливості зменшення вмісту вільного вуглецю у твердих сплавах, наявність якого, як вказано вище, досягає $0,2\%$ (по об'єму). Рафінування сплавів ВК6 і ВК6Р від вільного вуглецю здійснювали шляхом введення у твердосплавні суміші певної кількості домішки, яку підбирали експериментально виходячи з результатів термодинамічних розрахунків та враховуючи, що на практиці при спіканні вуглець із газової фази неконтрольовано потрапляє у твердий сплав як при нормалізуючому, так і остаточному спіканні та може частково доуглецювати рафінуючі домішки W і W_2C до WC ще до появи у складі твердого сплаву вільного вуглецю. Для експерименту було взято вихідні твердосплавні суміші ВК6Р та ВК6 із різним вмістом вуглецю: стехіометричного складу, з надлишком та певним дефіцитом вуглецю. Як рафінуючу домішку застосовували порошок вольфраму або лігатуру $W_2C+W+WC$ газофазного виробництва, виготовлену за режимами, наведеними в [4], із масовим співвідношенням фаз відповідно 60, 35 і 5 % та вмістом загального вуглецю $2,17\%$ (по масі). Для встановлення оптимального співвідношення рафінуюча домішка/вільний вуглець було виготовлено кілька твердосплавних сумішей ВК6Р та ВК6 шляхом додавання W або лігатури. При цьому з огляду на можливість часткового доуглецювання рафінуючої домішки вуглецем газової фази рафінуючі домішки в різних кількостях вводили з розрахунку на зв'язування гіпотетичного вмісту вільного вуглецю у твердому сплаві $0,2$; $0,5$; $1,0$ і $2,0\%$ (по об'єму). Крім того, для вивчення впливу рафінуючих домішок на властивості та структуру сплавів було приготовлено кілька твердосплавних сумішей із різним вмістом рафінуючих домішок: стехіометричного складу, з надлишком та дефіцитом вуглецю в суміші. Суміші розмолоти у спирті в

кульовому млині за однакових режимів протягом (протягом 48 годин) та визначили вміст вуглецю в них за допомогою хімічного аналізу. Сплави спікали у промислових печах 1 і 4 ДНВП „Алкон-твердосплав” та високотемпературній прохідній печі карбідизації із графітовою трубою (піч Таммана) Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України.

Результати досліджень з рафінування від вільного вуглецю твердого сплаву ВК6Р при спіканні його в печі 1, де суміщено попереднє нормалізуєче спікання в рівноважному метановодневому середовищі та заключне рідкофазне спікання наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Вплив кількості введеної рафінуючої домішки на властивості твердого сплаву ВК6Р, спеченого в печі 1

Номер суміші	Рафінуюча домішка	Відсоток $C_{\text{віль}}$, який може зв'язати введена домішка, % (по об'єму)	$C_{\text{заг}}$ у суміші (хімічний аналіз), % (по масі)	$R_{\text{втсер}}$, МПа	Вміст графіту у сплаві, % (по об'єму)
1	Відсутня	0	5,9	1710	0,1 по всій поверхні
2	Порошок вольфраму W	1,0	5,75	1740	Сліди графіту по всій поверхні, по краях ~0,1
3		2,0	5,63	1550	Сліди графіту по всій поверхні

З даних табл. 1 видно, що при спіканні твердих сплавів у печі 1 введення рафінуючої домішки у вихідну твердосплавну суміш, яка містить надлишок вуглецю, до утворення суміші стехіометричного складу ($C_{\text{стех}} = 5,75$) за вуглецем (суміш 2), можна істотно зменшити вміст графіту у твердому сплаві. Зайвий графіт на краях зразків у кількості 0,1 % (по об'єму) потрапив, ймовірно, з газової фази до твердого сплаву на завершальній стадії рідкофазного спікання. Рафінуюча домішка в кількості, достатній для зв'язування вільного вуглецю 2,0 % (по об'єму) (суміш 3), дає змогу майже повністю ліквідувати вміст вільного вуглецю у сплаві, але при цьому суттєво знижується міцність сплаву. Ймовірно, введення такої кількості вольфраму, яка забезпечує зазначений дефіцит вуглецю у твердосплавній суміші, не дає змогу отримувати основу (матрицю) твердого сплаву на верхній межі двофазної області, не зважаючи на наявність у структурі сплаву слідів графіту. Усі спечені в печі 1 сплави мали рівномірну дрібнозернисту структуру. Використання порошку вольфраму як рафінуючої домішки практично не сприяє подрібненню зерна WC у сплаві й не погіршує розподіл зерен WC за розміром. Таким чином, у печі 1 для отримання найміцніших двофазних твердих сплавів доцільніше спікати тверді сплави із твердосплавних сумішей стехіометричного складу або здійснювати рафінування сумішей, які мають надлишок вуглецю, порошком вольфраму до стехіометричного складу.

З урахуванням цього у печах 4 і Таммана спікали твердий сплав ВК6Р із сумішей (з різних партій) із вмістом загального вуглецю, близьким до стехіометричного значення (5,75% (по масі)). Суміш 4 мала вихідний, практично стехіометричний вміст вуглецю, а в сумішах 5 і 6, які у вихідному стані мали різну кількість надлишку вуглецю, ввели рафінуючу домішку (лігатуру) у кількості необхідній для доведення складу суміші до стехіометричного. Результати досліджень наведені в табл. 2.

Отримані результати свідчать про те, що спікання сплавів у печах 4 і Таммана з твердосплавних сумішей ВК6Р стехіометричного складу, не дає змоги зменшити вміст вільного вуглецю у сплавах. Включення графіту у сплавах, які були спечені в печі 4, були присутні в кількості 0,1–0,2 % (по об'єму) для всіх сумішей. Нижча коерцитивна сила таких сплавів, твердість, менший вміст зерен WC розміром 1 мкм, ніж у сплавах, спечених у печі 1 (повна характеристика сплавів наведена в [5]), свідчать про те, що значно довша високотемпературна зона в печі 4 сприяє тому, що рафінуюча домішка встигає науглецюватися до WC значно раніше, ніж необхідно для забезпечення двофазного стану сплаву. Сплави, що спечені в печі Таммана, містили до 0,3 % (по об'єму) вільного вуглецю. Тому в зазначених печах доцільно спікати сплави із сумішей із певним дефіцитом вуглецю, що можна забезпечити, увівши вольфрамівмісні рафінуючі домішки.

У дослідженнях вивчали вплив складу серійної твердосплавної суміші ВК6 із різним вмістом вуглецю, що забезпечувався введенням різної кількості рафінуючих домішок на структуру та властивості твердого сплаву ВК6, спеченого в печах 4 і Таммана (табл. 3). Із серійної суміші ВК6, яка у вихідному стані мала незначний дефіцит вуглецю (5,60 % (по масі)) виготовили 9 сумішей (7–15) із різним дефіцитом вуглецю за рахунок введення вольфрамівмісних домішок у кількості, необхідній для зв'язування гіпотетичних 0,2; 0,5; 1,0 і 2,0 % (по об'єму) вільного вуглецю.

Спечені в печі 4 без попереднього нормалізуючого спікання рафіновані сплави незалежно від виду і кількості введеної рафінуючої домішки, а також сплав із вихідної суміші ВК6, мали високу міцність (~2000 МПа). Сплав із вихідної суміші містив ~ 0,3 % (по об'єму) включень графіту, який розташовувався гніздами. Рафінування твердого сплаву ВК6 порошком вольфраму спричинило незначне зменшення в ньому вмісту графіту. Навіть при введенні значної кількості рафінуючої домішки (суміш 11, яка має значний дефіцит вуглецю і містить лише 5,35 % (по масі) загального вуглецю) наявність включень графіту в кінцевому продукті становила 0,1–0,2 % (по об'єму). У таких сплавах η_1 -фази не виявлено. Такі результати підтверджують наведене припущення, що в печі 4 значно довша високотемпературна зона і тому рафінуюча домішка встигає науглецюватися до WC значно раніше, ніж необхідно для забезпечення двофазного стану сплаву.

Таблиця 2. Вплив кількості введеної рафінуючої домішки і вмісту загального вуглецю у твёрдосплавній суміші ВК6Р на властивості сплаву, спеченого в печах 4 і Таммана

Номер сумі-ші	Рафінуюча домішка	Відсоток $S_{\text{ввл}}$, який може зв'язати введена домішка, % (по об'єму)	$S_{\text{заг}}$ у суміші (хімічний аналіз), % (по масі)	Піч 4		Піч Таммана	
				$R_{\text{бтсер}}$, МПа	Вміст графіту у сплаві, % (по об'єму)	$R_{\text{бтсер}}$, МПа	Вміст графіту у сплаві, % (по об'єму)
4	Відсутня	0	5,78	1800	Сліди графіту по всій поверхні, по краях 0,1–0,2	1800	0,1–0,2 по всій поверхні
5	Лігатура	1,0	5,76	2080	0,1–0,2 по всій поверхні	1985	0,1–0,2 по всій поверхні
6		2,0	5,78	1880	~0,1 по всій поверхні, по краях 0,2	1545	0,2–0,3 по всій поверхні, по краях 0,2

Значно кращі результати щодо фазового складу сплавів вдалося отримати при використанні як рафінуючої домішки лігатури. Такі сплави незалежно від кількості введеної домішки містили лише сліди графіту. Однак застосування рафінуючої домішки не сприяло поліпшенню розподілу зерен за зернистістю.

Таблиця 3. Вплив рафінуючих домішок на структуру і властивості твёрдого сплаву ВК6, спеченого із серійної суміші в печах 4 і Таммана

Но-мер сумі-ші	Рафіну-юча до-мішка	Відсоток $S_{\text{ввл}}$, який може зв'язати введена домішка, % (по об'єму)	$S_{\text{заг}}$ у суміші (хімічний аналіз), % (по масі)	Піч 4		Піч Таммана	
				$R_{\text{бтсер}}$, МПа	Вміст графіту у сплаві, % (по об'єму)	$R_{\text{бтсер}}$, МПа	Вміст графіту у сплаві, % (по об'єму)
7	Відсутня	0	5,60	2050	~0,3 по всій поверхні	1930	Немає
8	Порошок вольфраму W	0,2	5,53	1920	формується гніздами	1935	Сліди графіту по всій поверхні

9		0,5	5,59	2030	0,1 у центрі густіше	1920	Немає, по краях ледве по- мітні слі- ди графіту
10		1,0	5,51	2010	0,2–0,3 по всій поверхні	1765	Сліди графіту по всій поверхні
11		2,0	5,35	2010	0,1–0,2 по всій поверхні	1950	
12	Лігатура	0,2	5,60	2080	Сліди графіту по всій поверхні	1880	Сліди графіту по всій поверхні
13		0,5	5,49	1840		1820	Сліди графіту ледве по- мітні
14		1,0	5,49	2050		1895	
15		2,0	5,41	1870		1975	~0,1 по всій поверхні

Таким чином, при спіканні сплавів у печі 4 доцільніше рафінувати серійну суміш ВК6, яка має незначний дефіцит за вуглецем – до 0,15 % (по масі), шляхом додавання в суміш не порошку W, а лігатури, що застосовувалась навіть у такій кількості, яка утворює дефіцит вуглецю в суміші до 0,4 % (по масі). Значно кращі показники складу сплавів при використанні як рафінуючої добавки лігатури досягаються, ймовірно, через рівномірніший її розподіл по об'єму сплаву.

При спіканні такої самої серійної суміші ВК6 (суміш 7) із недостатньою кількістю загального вуглецю (5,6 % (по масі)) у печі Таммана отримано сплав ВК6 двофазного складу (без включень графіту). Введення рафінуючих домішок (як порошку вольфраму, так і лігатури) у кількості, що може зв'язати 2 % (по об'єму) вуглецю і зменшити вміст загального вуглецю в сумішах відповідно до 5,35 і 5,41 % (по масі), не призводить до появи η_1 -фази у сплавах при спіканні їх у печі Таммана. При цьому наявність рафінуючої домішки недоцільна, оскільки вона не вплинула на твердість сплаву і розподіл зерен WC за розмірами [5].

Таким чином, з огляду на наведене доходимо висновку, що введення вольфрамівмісних рафінуючих домішок у вихідні твердосплавні суміші сприяє зменшенню кількості або виключенню появи включень графіту у сплавах ВК6Р і ВК6. Проте зважаючи на різне походження вихідних твердосплавних сумішей (ВК6Р регенована і ВК6 серійна), вид рафінуючої домішки (порошок вольфраму чи лігатура (60 % (по масі) W_2C + 35 % (по масі) W + 5 % (по масі) WC із вмістом 2,17 % (по масі) вуглецю)), рафінування необхідно виконувати порізно, враховуючи, крім того, розміри температурних зон кожної печі (1, 4 та Таммана) і їх вуглецевий потенціал.

· У печі 1 для отримання як найміцніших твердих сплавів доцільно спікати їх із твердосплавних сумішей стехіометричного складу або рафінувати суміші з надлишком вуглецю до отримання стехіометричного вмісту в них вуглецю; у цій печі доцільніше спікати сплави, що використовуються в різальному інструменті.

· При спіканні сплавів у печі 4 рафінувати твердосплавні суміші доцільно шляхом додавання лігатури, що застосовували в цій роботі, у такій кількості, яка утворює дефіцит вуглецю в суміші 0,15–0,40 % (по масі); у цій печі найдоцільніше спікати вироби конструкційного призначення, для яких важливіша міцність, а не зносостійкість.

· У печі Таммана доцільно спікати сплави із сумішей з незначним дефіцитом вуглецю – ~0,15 % (по масі).

· Значно кращі показники складу сплавів досягаються при використанні як рафінуючої домішки лігатури, а не порошку вольфраму через рівномірніший її розподіл по об'єму сплаву.

Література

1. Креймер Г.С., Ваховская М.Р. О влиянии содержания углерода в твердых сплавах карбид вольфрама – кобальт на их механические свойства // Порошковая металлургия. – 1965. – № 6. – С. 24–31.
2. Лошак М.Г., Александрова Л.И. Циклическая прочность твердых сплавов. – К.: Изд-во УкрНИИИТИ, 1972. – 44 с.
3. Бондаренко В.П., Савчук І.В. Термодинамічні дослідження рафінування твердих сплавів від вільного вуглецю тугоплавкими металами та їх неграничними карбідами // Сверхтвердые материалы (передана до друку).
4. Бондаренко В.П., Павлоцкая Э.Г. Высокотемпературный синтез карбида вольфрама // Порошковая металлургия. – 1995. – № 5. – С. 21–26.
5. Розвиток наукових основ формування структури вольфрамо-кобальтових твердих сплавів з підвищеними фізико-механічними властивостями на основі енергозберігаючих технологій: Звіт з наук.-дослід. роботи за темою 0460. – К.: Вид-во ІНМ НАН України, 2008. – 460 с.

Надійшла 03.07.08