

УКД 621.793.5

Н. М. Прокопив канд. техн. наук; О. В. Харченко

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ ПОСЛЕ КОМПРЕССИОННОГО СПЕКАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА 2,5 МПа НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ВК 100М.

*Influence of cooling terms is investigational after compression spekaniya under constraint of gas 2,5 MPa on a structure and fiziko-mechanical properties of alloy of VK 10 OM.*

### Введение

Для изготовления современных мелкозернистых твердых сплавов ведущие зарубежные фирмы используют технологию компрессионного спекания под давлением газа до 10 МПа. в результате чего в их структуре ликвидируется крупная микропористость и уменьшается остаточная, повышается физико-механические и эксплуатационные свойства [1]. Исследования, в этом направлении, сводились к определению, чаще всего на стадии спекания, оптимальных термокинетических и барических параметров и изотермического спекания, при которых достигаются необходимые свойства. При этом не исследовалось влияние условий охлаждения (скорости, давления) на структуру и свойства сплавов после спекания их под давлением газа. Об этом свидетельствует график компрессионного спекания на рис. 1, разработанный немецкой фирмой "ALD Vacuum Technologies GmbH" [2], где стадия охлаждения изображена схематически.

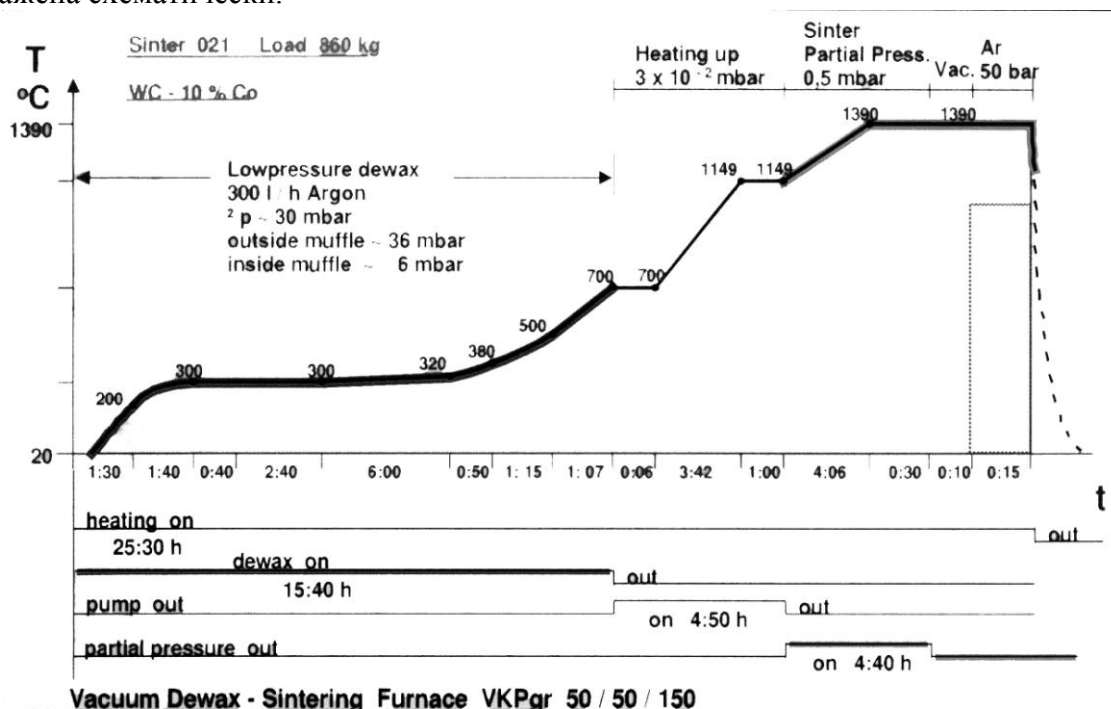


Рис. 1. График изменения параметров компрессионного спекания для сплава ВК 10 под давлением газа до 5 МПа [2].

Влияние скорости охлаждения на структуру и свойства сплавов группы ВК исследовались сотрудниками ВНИИТС в 60-х годах прошлого века.

Увеличение скорости охлаждения с 3,6 град/мин. до 100 град/мин среднезернистых твердых сплавов, содержащих 3–15 мас.% Со, повышает в 1,5–2 раза количество растворен-

ного вольфрама в кобальте [3]. Поэтому для быстроохлажденных сплавов характерны высокая твердость и прочность при изгибе при неизменной ударной вязкости. После быстрого охлаждения прочность повышается только для сплавов с  $V_{Co}$  (44%), в то время как для сплава с  $V_{Co}$  (15 %) прочность снижается. Уменьшение твердости при медленном охлаждении  $V = 2$  град/мин) сплавов с 8, 15 и 25% (вес.) Co авторы объясняют более полным выделением вольфрама и углерода из кобальта [4].

Повышение прочности при изгибе на 15% твердых сплавов ВК 6 и ВК 15 выявили также авторы при их закалке в масло со скоростью 80 – 100 град/мин [5].

Закалка среднезернистых сплавов группы ВК ( $V = 80-100$  К/мин) с высокой скоростью охлаждения повышает их коэрцитивную силу, прочность, ударную вязкость, но снижает магнитную проницаемость [6]. Степень этого влияния зависит от содержания связки в твердом сплаве. Во всех случаях закалка приводит к значительному снижению сопротивляемости пластическому деформированию в области развитой пластической деформации по сравнению с исходным состоянием (для ВК 6 – 13 – 15% при  $\varepsilon = 4\%$ , до 43% для ВК 25).

Как и при быстром охлаждении после спекания так и при закалки указанные изменения свойств авторы указанной работы объясняют изменением структуры связки.

Закалка от 1 до 5 раз мелкозернистого сплава ВК 100М, по методике, [6], незначительно уменьшает средний размер карбидного зерна, снижает коэрцитивную силу, повышает прочность при изгибе на 10%, не влияет на его твердость и плотность [7]. При этом стойкость при точении стали 45 со скоростью  $v=110$  м/мин увеличивается на 20% и не изменяется при других скоростях резания.

Таким образом, на сегодня нет однозначности в том, как влияет скорость охлаждения на структуру, физико-механические и эксплуатационные свойства. Не раскрыты вопросы о влиянии скорости на пористость сплавов.

Из вышеизложенного видно, что для исследования использовали среднезернистые твердые сплавы группы ВК после метано–водородного спекания.

Кроме того, в исследованиях не учитывалось взаимодействие, растворение и диффузию атомов рабочих газов, при спекании, с твердыми сплавами при наличии жидкой фазы.

О наличии таких процессов можно предположить из работы, согласно которой газы с атомом малого радиуса (водород, азот, аргон) способны растворяться в жидком кобальте в больших объемах, вследствие чего повышается хрупкость. Кроме того, эти газы при охлаждении, выделяясь из кобальта, приводят к увеличению существующих и образованию новых пор, а также способны адсорбироваться на поверхности кристаллов, ослабляя межфазную и межзерненную связь [8].

Исходя из этого, нами в работе была выдвинута гипотеза о том, что после компрессионного спекания под давлением газа, в порах структуры твердых сплавов содержится газ под рабочим давлением процесса спекания, а при охлаждении, выделяясь из жидкой фазы он оседает границах WC–WC, WC–Co, уменьшая их прочность и прочность сплава в целом [9]. Уменьшить этот недостаток возможно, если на стадии охлаждения создать вакуум  $p \approx 100$  Па.

Кроме того, исследовали влияние отжига в вакууме на режущие свойства сплава ВК 100М после водородного спекания [10]. Так, на 60 % повышается стойкость при ударном точении стали 40Х резцами из сплава ВК 100М после водородного спекания и отжига в вакууме ( $p=100$  Па) при температуре 1200 °С.

Таким образом, можно предположить, что величина давления газа и скорость на стадии охлаждения после компрессионного спекания будут влиять на структуру и свойства твердых сплавов.

В связи с изложенным, цель работы состояла в исследовании влияния условий охлаждения (скорости, давления газа) на структуру и физико-механические свойства сплава ВК 100М после компрессионного спекания под давлением газа  $p = 2,5$  МПа.

Объект исследования – особомелкозернистый сплава ВК 100М (ГОСТ 3882 – 74).

Предмет исследования – закономерности влияния условий охлаждения на структуру, физико-механические свойства сплава ВК 100М после его компрессионного спекания под давлением газа  $p = 2,5$  МПа.

#### Методика исследований

Для исследования из стандартной смеси ВК 100М (производства КЗТС) изготовили шесть партий образцов размером  $5 \times 5 \times 35$  мм. Все партии предварительно подвергнуты спеканию в метано-водородной среде при температуре  $950\text{--}970$  °С для получения одинакового химического состава по углероду [10]. Компрессионное спекание под давлением аргона  $2,5$  МПа (ГОСТ 10157-79) партии (1, 2, 3) образцов проводили в лабораторной установке, изготовленной в ИСМ им. В.М. Бакуля НАН Украины [11], в соответствии с режимом, графики которого показаны на рис. 2.

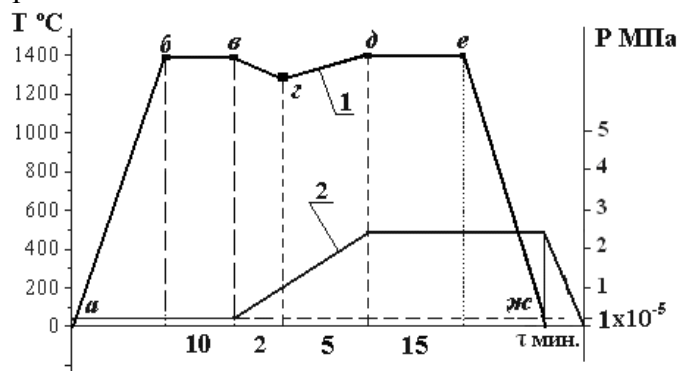


Рис. 2. График режима компрессионного спекания: 1 – график изменения температуры, 2 – график изменения давления

Спекание проводили при температуре  $T = 1370$  °С, с давлением аргона  $p = 2,5$  МПа и выдержкой под давлением  $\tau = 15$  мин (участок *д-е*). Скорость нагрева до температуры спекания для всех партий была постоянной и составляла  $5$  °С/мин. На участке *а-б-в* (рис. 2) выхода на температуру спекания и выдержке в течении  $10$  мин давление  $p = 100$  Па. На участке *в-г-д* (рис. 2) в результате напуска холодного газа до рабочего давления  $p = 2,5$  МПа температура снижается. На этом участке спекание происходит в неизобарических и неизотермических условиях. Выход на температуру спекания осуществляли повышением мощности нагрева. Охлаждение (рис. 2 участок *е-жс*) проводили со скоростью  $2, 80$  и  $150$  °С/мин под рабочим давлением  $p = 2,5$  МПа. Скорость  $2\text{--}3$  °С/мин приняли в соответствии со скоростью продвижения лодочки при спекании в проходных водородных печах. Скорость  $150$  °С/мин – максимально возможная скорость охлаждения на лабораторной установке, а  $80$  °С/мин приняли как среднюю скорость охлаждения.

Партии 4–6 спекали по режиму, показанному на рис. 3.

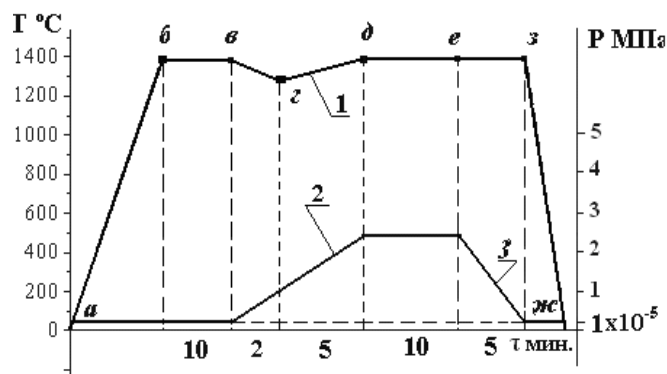


Рис. 3. График режима компрессионного спекания с охлаждением в вакууме: 1 – график изменения температуры, 2 – график изменения давления

На участке (а-б-в-г-д) рис. 3 режим спекания аналогичный режиму спекания партиям 1, 2, 3 (см. рис. 2). Продолжительность выдержки под давлением (участок д-е рис. 3) сократили до 10 мин. в связи с необходимостью вакуумирования, которое происходит в течении 5 мин. (участок е-з рис. 3). Снижение давления газа с  $p = 2,5$  МПа до  $p = 100$  Па (на участке е-з рис. 3) осуществляли с помощью аварийного клапана сброса давления и параллельной откачкой двумя вакуумными насосами. При достижении необходимого вакуума ( $p = 100$  Па) осуществляли охлаждение (участок з-ж рис. 3) со скоростью 2, 80 и 150 °С/мин что и партии 1, 2, 3.

У шлифованных образцов определяли плотность коэрцитивную силу, твердость по Роквеллу и прочность при трехточечном изгибе. Мелкую пористость (до 50 мкм) и скопления связующей и WC-фазы определяли в соответствии с ГОСТ 9391 – 80, количество крупных пор (более 50 мкм) подсчитывали на площади 180x180 мкм. Микроструктуру сплава исследовали на полированных образцах с помощью микроскопа «ЛОМО» модели «Метам-Р1» со встроенной цифровой фотокамерой.

### Результаты исследований

Физико-механические, структурные характеристики сплава ВК10 ОМ, спеченого в различных условиях и охлажденного с разной скоростью, приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Физико-механические характеристики сплава ВК10 ОМ, спеченого по режиму компрессионного спекания и охлажденного в различных условиях.

Номер партии образцов	Коэрцитивная сила, $H_c$ , кА/м	Плотность, $\gamma$ , см <sup>3</sup>	Твердость, $HRA$	Предел прочности при изгибе, $R_{bm}$ , МПа	Коэффициент интенсивности разрушения, $K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
H <sub>2</sub>	16,2	14,43	88,5	1740	11,9
1	16,2	14,43	89,8	1845	11,5
2	17,3	14,44	90,2	1804	11,0
3	17,8	14,44	90,4	1778	11,1
4	15,8	14,44	89,6	1995	12,2
5	16,7	14,45	89,9	2068	12,8
6	17,3	14,45	90,1	1977	11,4

Таблица 2. Характеристики структуры сплава ВК10 ОМ, спеченого по режиму компрессионного спекания и охлажденного в различных условиях.

Номер партии образцов	Средний диаметр зерна, $d_{ср}$ , мкм.	Объёмная доля пор, %	Количество пор > 50 мкм,	Размер кобальтовой фазы, $L$ , мкм	Содержание свободного углерода, %	Размер отдельных крупных зерен или их скоплений, мкм
H <sub>2</sub>	1,2–1,5	B2 0,2	51, 67	0,1–0,2	≈ 0,1	–
1	1,58	B1 0,2	–	0,2–0,5	–	15–20
2	1,42	A2 0,2	–	0,2–0,3	–	15–20
3	1,36	A2 0,2	–	0,2–0,3	–	15–20
4	1,57	B1 0,2	–	0,3–0,6	–	15–20
5	1,43	A1 0,1	–	0,2–0,3	–	15–20
6	1,38	A1 0,1	–	0,1–0,2	–	15–20

Как видим увеличение скорости охлаждения с 2 до 150 °С/мин под давлением  $p = 2,5$  МПа после компрессионного спекания (п. 1 – 3) приводит к повышению коэрцитивной силы

с 16,2 до 17,8 кА/м, твердости – на 0,6, снижению прочности при изгибе на 68 МПа и коэффициента трещиностойкости – на 0,4 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Охлаждение в вакууме при любой скорости сплавов партий 4–6 способствует повышению значения предела прочности при изгибе и коэрцитивной силы по сравнению с образцами п. 1, 2, 3 охлажденных под давлением газа. Значение коэффициента трещиностойкости повышается до 12,8 МПа·м<sup>1/2</sup> с повышением скорости охлаждения до 80 °С/мин, и снижается до 11,4 МПа·м<sup>1/2</sup> при скорости 150 °С/мин.

Проанализировав данные табл. 2 констатируем, что с повышением скорости охлаждения при рабочем давлении  $p = 2,5$  МПа остаточная пористость сплава снижается до А1 0,1, средний размер зерна – до 1,36 мкм, при охлаждении в вакууме – до А1 0,1 средний размер зерна – до 1,20 мкм. Кроме того, во всех партиях отсутствуют поры размером больше 50 мкм и свободный графит. В структуре всех образцов выявлены отдельные скопления зерен WC в объеме сплава.

Данные табл. 2 подтверждают характерные структуры образцов, полученные для всех партий независимо от условий охлаждения рис. 4.

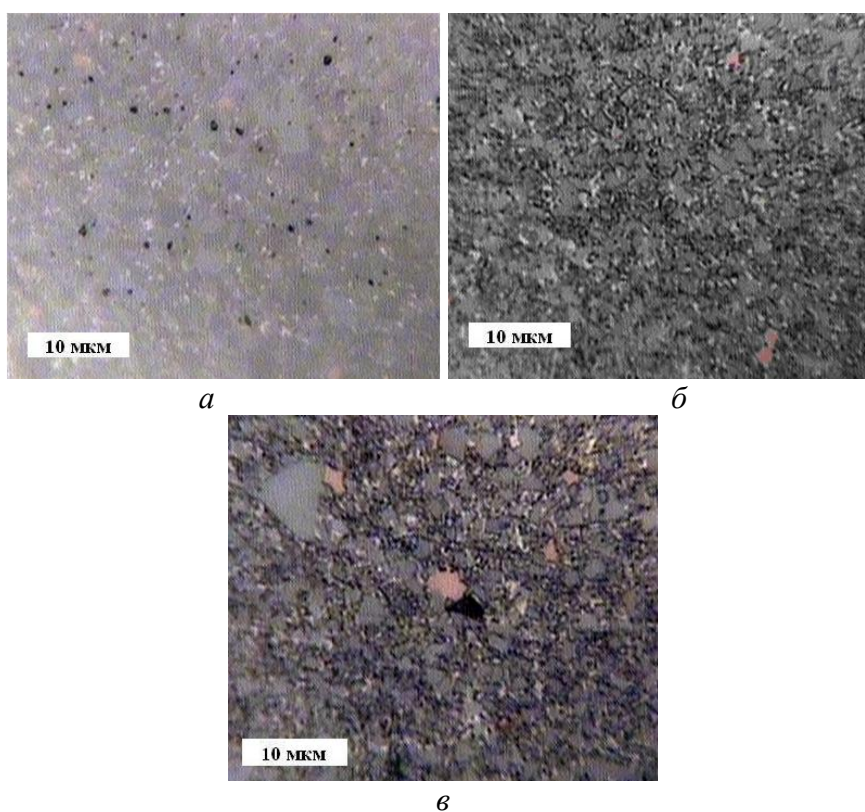


Рис. 4. Характерные структуры образцов из сплава ВК 100М после компрессионного спекания и охлажденных в различных условиях  $\times 1600$ : а – полированный, б, в – травленные в растворе Мураками

Как видим во всех структурах образцов сплава образуются скопления (рис. 4 б, в) крупных зерен WC как с отдельными порами размером более 50 мкм (рис. 4 в), так и в виде скоплений (рис. 4 а).

#### Результаты и их обсуждение

Охлаждение под рабочим давлением после компрессионного спекания с повышением скорости охлаждения в образцах повышается коэрцитивная сила от 16,2 кА/м при 2 °С/мин до 17,8 кА/м при 150 °С/мин и твердость HRA с 98,6 до 90,4, что согласуется с результатами исследований [1]. Это обусловлено более высокой остаточной концентрацией зерен WC в кобальте после охлаждения и уменьшением среднего размера зерен. В то же время уменьшаются значения коэффициента трещиностойкости с 12,2 до 11,5 МПа·м<sup>1/2</sup> и предела проч-

ности при изгибе с 1840 МПа до 1775 МПа. Уменьшение  $K_{1c}$  наблюдается в образцах спеченных с малой скоростью охлаждения по сравнению со спеченными в водороде. Это подтверждает исследования Чапоровой [3] для среднезернистых сплавов, что с увеличением скорости охлаждения после водородного спекания, происходит снижение прочности сплава вследствие осаждения растворенного газа на межфазных и межзеренных границах [7] и “захлопывания” газа в порах. При этом также уменьшаются средний диаметр зерна  $d_{cp}$  с 1,56 до 1,36 мкм и остаточная объемная пористость с В 2 0,2 (у стандартного) до А 2 0,2.

Охлаждение в вакууме  $p = 100$  Па, после компрессионного спекания под давлением газа, показывают повышение коэрцитивной силы с 15,8 до 17,3 кА/м и твердости до HRa 90,1 характеризуют уменьшение среднего размера зерна до 1,38 мкм при скорости охлаждения 150 °С/мин по сравнению со стандартными значениями этих параметров и значениями партий 1, 2, 3. Повышение предела прочности при изгибе с 1995 МПа при 2 °С/мин, до 2068 МПа при скорости охлаждения 80 °С/мин с последующим снижением до 1977 МПа при 150 °С/мин, свидетельствует о перегибе значений прочности на средних скоростях охлаждения в вакууме, в отличие от охлаждения под давлением, где снижение прочности снижается с увеличением скорости и имеет линейный характер. Это характеризует о снижении остаточных микронапряжений [3] и уменьшении пластичности кобальтовой связки вследствие повышения концентрации в ней фазы WC [4].

Это свидетельствует о том, что для получения оптимальных свойств сплава после компрессионного спекания охлаждение необходимо проводить в вакууме ( $p = 100$  Па), и со скоростью  $V = 80$  °С/мин.

На основе материалов исследований скорости охлаждения в вакууме после компрессионного спекания был получен патент № 90830 от 25.05.2010 бюл. № 10.

### **Выводы**

1. Повышение скорости охлаждения под рабочим давлением  $p = 2,5$  МПа после компрессионного спекания приводит к незначительному повышению предела прочности при изгибе 1778 МПа, твердости до HRa 90,4, и коэрцитивной силы до 17,8 кА/м, а также снижению коэффициента интенсивности разрушения до 11,1 МПа·м<sup>1/2</sup> по сравнению со стандартными значениями.

2. Увеличение скорости охлаждения под давлением  $p = 2,5$  МПа с 2 °С/мин до 150 °С/мин приводит к повышению твердости с 89,8 до 90,4 HRa, коэрцитивной силы с 16,2 кА/м при 2 °С/мин. до 17,8 кА/м при 150 °С/мин.

3. Впервые установлено, что повышение скорости охлаждения в вакууме после компрессионного спекания, твердого сплава ВК 100М, приводит к образованию перегиба максимальных значений прочности 2068 МПа в районе 80 °С/мин, с последующим снижением значений до 1977 МПа при повышении скорости охлаждения до 150 °С/мин.

4. Повышение скорости охлаждения до 150 °С/мин. под давлением как и при охлаждении в вакууме приводит к повышению твердости до 90,4 под давлением и 90,1 в вакууме, коэрцитивной силы до 17,8 и 17,3 соответственно, уменьшения среднего размера зерна.

5. Оптимальные свойства (высокая твердость при высокой прочности и трещиностойкости) получаются при охлаждении в вакууме со скоростью 80 °С/мин в результате уменьшения среднего размера зерна до 1,38 мкм, снижение остаточной микропористости до А1 0,1 и микронапряжений связки.

6. Впервые установлено, что повышение свойств сплава при охлаждении в вакууме после компрессионного спекания по сравнению с охлаждением под давлением связано с вакуумированием сплава, т. е. с удалением диффундированного газа во время спекания из объема образцов.

### Литература

1. Бондаренко В. П., Прокопів М. М., Харченко О. В. Термокомпресійна обробка твердих сплавів // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2003.– Вп. 6. – С. 252-256.
2. Bauer R., Schulten R. Retrospection on the development of Sbmter HIP furnaces. // Современные спеченные твердые сплавы: // Сб. науч. тр.– К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008.
3. Чапорова И. Н., Щетилина Е. А. Влияние скоростей охлаждения после спекания на свойства сплавов WC – Co(Ni) //Твердые сплавы. – М.: Metallurgia, 1962. – С. 237–248.
4. Чапорова И. Н., Щетилина Е. А. О влиянии состава цементирующих фаз на некоторые свойства металллокерамических твердых сплавов WC–Co и WC–Ni // Твердые сплавы. – М.: Metallurgizdat, 1962. – С. 90–104.
5. Муха И. М., Глоба Л. В. Влияние скорости охлаждения на качество твердых сплавов // Порошковая металлургия. – 1971, – № 5. – С. 91–94.
6. Лошак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – К.: Наук. думка, 1984.
7. Прокопів Н. М., Харченко О. В., Гнатенко И. А. Влияние циклической закалки на структуру и свойства сплава BK10 OM // Матер. наук.-техн. конф. «Интерпартнер 2006». – К., 2006. – С. 321–329.
8. Черемской П. Г., Слезов В. В., Бетехтин В. И. Поры в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
9. Харченко О. В., Прокопів Н. М., Сердюк Ю. Д. До питання структури твердих сплавів групи WC–Co після спікання у газовому середовищі. //Сверхтвердые матер. – 2010 – № 2 96 – 98 с.
10. Прокопів М. М., Харченко О. В. Вплив відпалу у вакуумі сплаву BK10 OM, спеченого у метано-водневому середовищі, на його структуру, фізико-механічні властивості, кінетику та механізми зносу в умовах різання // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. № 12. – С. 431–437.
11. Прокопів Н. М., Бондаренко В. П., Харченко О. В., Гнатенко И. А. Влияние термокомпрессионной обработки на структуру и свойства сплава WC–Co с добавками Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> // Сверхтвердые матер. – 2006. – № 6 – С. 47–51.

*Поступила 17.06.10*