

УДК 669.017.16

В. П. Бондаренко, член-кор. НАН України; **М. О. Юрчук**, канд. техн. наук

Институт надтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАНУ, м. Київ, Україна

СТРУКТУРНИЙ СТАН ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ ВК6 І ВК15, СПЕЧЕНИХ ПІД ЗОВНІШНІМ ОДНООСЬОВИМ ТИСКОМ

In systematic studies we have determined the effect of external uniaxial static pressure in sintering VK6 and VK15 cemented carbides on changes of their structural and some physico-mechanical properties.

У практиці твердосплавного виробництва найбільш розповсюдженим методом спікання сплавів під дією зовнішнього навантаження можна вважати метод гарячого пресування за статичного та динамічного прикладання тиску. Основною особливістю згаданого методу є те, що твердосплавна заготовка спікається під тиском в графітовій формі, яка і надає заготовці відповідної форми та розмірів. Але використання графітової прес-форми призводить до надлишкового науглецювання заготовки, погіршує умови праці, збільшує собівартість виробів. Більш прогресивним є спікання під тиском в робочому обсязі печі, коли тиск прикладається тільки до торця заготовки. Але дослідження такого способу спікання твердих сплавів не проводилося. Тому метою даної роботи було дослідити вплив одноосьового тиску на структуру і властивості твердого сплаву за його спікання без графітової прес-форми. За такої схеми спікання заготовка не була обмежена з бокових сторін і могла вільно розповзатися в різні боки під дією тиску, що прикладався до верхнього торця заготовки. Дослідження проводили на сплавах ВК6 і ВК15.

Методика проведення досліджень

Для проведення експериментів використали твердосплавні суміші ВК6 та ВК15 серійного виробництва. Для визначення середнього розміру зерна карбіду вольфраму в суміші застосували метод ртутної порометрії [1]. Значення середнього розміру зерна карбіду вольфраму (\bar{d}_{wc}) у суміші твердого сплаву ВК6 склало $1,5 \pm 0,1$ мкм, кількість зерен із середнім значенням зерна від 0,5 до 4 мкм склала 85 %, а значення питомої поверхні $-2,1 \pm 0,1$ м²/г. У суміші твердого сплаву ВК15 середній розмір зерна карбіду вольфраму склав $1,6 \pm 0,1$ мкм, кількість зерен із середнім значенням зерна від 0,6 до 4 мкм склала 82 %, значення питомої поверхні $-1,9 \pm 0,1$ м²/г. Тобто стан структурних складових в обох сумішах був близький.

Перед замішуванням на пластифікаторі суміші було просіяно через сито з розміром отвору 0,1 мм. Просіяні суміші заміщували на 5 % розчині синтетичного каучуку в бензині, додаючи до 1 кг суміші 150 мл розчину.

Кількість загального вуглецю ($C_{з\text{ар}}$) у вихідній суміші та в складі спечених сплавів визначили абсорбційно-газооб'ємним методом [2]. Для визначення загального вуглецю в експериментальних зразках спечених сплавів (шліфованих штабиків) останні подрібнювалися в твердосплавній ступці штабиків після визначення на них потрібних властивостей. Одержану крупку просівали крізь сито з розміром отвору 0,1 мм. Дані по вмісту загального вуглецю в сумішах і сплавах наведено в табл. 1.

Для проведення досліджень було використано заготовки у вигляді циліндрів $\varnothing 10\text{--}11$ мм і висотою $H=17\text{--}19$ мм. Заготовки спікалися за температур 1350; 1400 та 1460 °С під дією осьового стискаючого напруження величиною 0,025; 0,05; 0,1 та 0,2 МПа. Для коректного порівняння та встановлення структурних особливостей згадані сплави було спечено за тих самих умов, але без навантаження, тобто спікалися вільно. Максимальна величина осьового напруження становила 0,2 МПа.

Таблиця 1. Кількість загального вуглецю у вихідній суміші та в складі спечених сплавів ВК6, ВК15

Марка сплаву	Кількість загального вуглецю ($C_{\text{заг}}$), % мас.		
	при стехіометричному складі суміші	фактично в порошковій суміші	фактично в експериментальних зразках сплавів
ВК6	5,75	5,65–5,85	5,44–5,90
ВК15	5,20	5,10–5,30	5,00–5,35

За збільшення осевого напруження зразки проникали в алундові прокладки, які використовувалися з метою виключення контакту зразка з графітовим оснащенням в процесі спікання. Зовнішній вигляд спечених зразків наведено на рис. 1, з яких видно, що 6 % (по масі) кобальтової зв'язки недостатньо для того, щоб одержати таким методом зразок у вигляді «бочки», в той час як із сплаву ВК15 за напруження стиску 0,20 МПа вдалося одержати зразок такої форми.

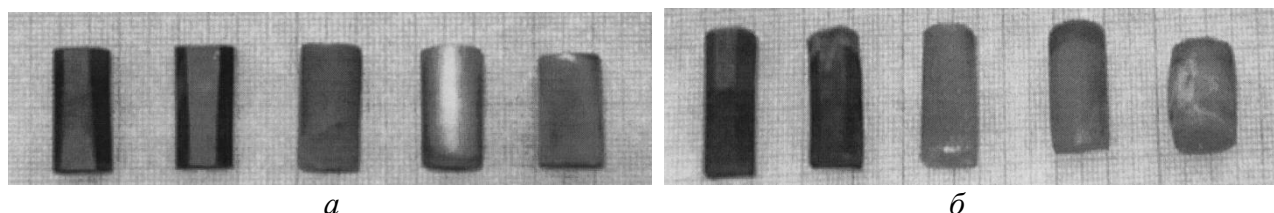


Рис.1. Зовнішній вигляд зразків твердих сплавів ВК6 (а), ВК15 (б), спечених при $T=1460^{\circ}\text{C}$ під стискаючими осевими напруженнями 0,025; 0,05; 0,1 та 0,2 МПа.

Для порівняння на обох рисунках (крайній зліва) наведено зразок, спечений без напруження (вільне спікання).

Процес спікання проводили в електричній вакуумній печі мод. ОКБ-8086, ТУ 16-531.302–75. Залишковий тиск у камері спікання печі становив 0,13 Па. Вимірювання температури нагріву проводили за допомогою вольфрам-ренієвої термопари. Час витримки становив 60 хв.

Усадку заготовок визначали шляхом виміру лінійних розмірів за діаметром і висотою. Значення коерцитивної сили $H_{\text{см}}$ (кА/м), густина спечених заготовок ρ (г/см³), твердості за Роквеллом (шкала А) НРА визначили за стандартною методикою. Вміст вільного вуглецю у структурі сплавів, значення пористості, характер розподілу кобальтової фази, наявність η_1 -фази та величину зерен карбіду вольфраму визначили згідно з стандартними вимогами.

Стереологічні параметри структури сплавів визначали по шліфах зразків, травлених насиченим солянокислим розчином хлорного заліза. Обстеженню піддавали не менше 500 зерен карбіду вольфраму на шліфу зразка кожного сплаву. Фотографування структури сплавів проводили на електронному растровому мікроскопі «CamScan-4DV» (Велика Британія) зі збільшеннями у 5000 і 6000 разів.

Розрахунок параметрів структури проводили на комп'ютері. Зерна карбіду вольфраму попередньо обводили на комп'ютері вручну. В результаті розрахунків з точністю в середньому до 2 % було отримано значення: середнього розміру зерна карбіду вольфраму (\bar{d}_{wc}), об'ємної частки карбідної складової (WC-фази) (V_{Vwc}), об'ємної частки зв'язки (Co-фази) (V_{VCo}), питомої поверхні міжфазних границь ($\Sigma S_{\text{WC-Co}}$), питомої поверхні міжкарбідних границь ($\Sigma S_{\text{WC-WC}}$), середнього умовного розміру товщини прошарку кобальтової фази (\bar{L}_{Co}) і відносної частки контактної поверхні ($C_{\text{WC-WC}}$) – коефіцієнта суміжності.

Властивості твердих сплавів

Значення коефіцієнта усадки по висоті зразка сплавів ВК6 і ВК15 монотонно зростає за підвищення як температури спікання, так і за збільшення величини осьового стискаючого напруження (табл. 2). В той же час значення коефіцієнта усадки по діаметру зразків обох сплавів монотонно падає за аналогічної зміни параметрів спікання (табл. 3).

Таблиця 2. Значення коефіцієнта усадки по висоті зразка твердих сплавів ВК6 і ВК15, спечених у вакуумі при різних значеннях температури нагріву і стискаючого осьового напруження

Температура спікання, °С	Вільне спікання		Спікання під осьовим напруженням, МПа							
	0		0,025		0,05		0,1		0,2	
	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15
1350	1,25	1,24	1,28	1,28	1,29	1,33	1,34	1,48	1,37	1,79
1400	1,28	1,25	1,30	1,32	1,31	1,34	1,35	1,52	1,38	1,79
1460	1,28	1,25	1,31	1,34	1,33	1,38	1,39	1,47	1,43	1,87

Таблиця 3. Значення коефіцієнта усадки по діаметру зразка твердих сплавів ВК6 і ВК15, спечених у вакуумі при різних значеннях температури нагріву і стискаючого осьового напруження

Температура спікання, °С	Вільне спікання		Спікання під осьовим напруженням, МПа							
	0		0,025		0,05		0,1		0,2	
	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15
1350	1,29	1,24	1,29	1,23	1,26	1,19	1,25	1,09	1,24	1,01
1400	1,29	1,25	1,28	1,21	1,26	1,18	1,25	1,07	1,24	1,01
1460	1,30	1,25	1,27	1,19	1,25	1,16	1,23	1,05	1,19	0,97

Значення густини та твердість за Роквеллом НРА сплавів за зміни температури спікання та величини осьового стискаючого напруження практично не змінилися. Незначні зміни повністю вписуються в межі довірчої межі випадкової похибки вимірювання.

Коерцитивна сила сплаву ВК6 з підвищенням температури спікання та величини осьового напруження зменшується. Особливо значне зменшення спостерігається після підвищення температури від 1400 до 1460 °С. У сплаві ВК15 із підвищенням температури спікання за малих напружень (0–0,025 МПа) коерцитивна сила має тенденцію до зменшення, а за більш високих напружень має тенденцію до підвищення (табл. 4). Причому за підвищення напруження за тією самою температурою спостерігається явна тенденція до зменшення коерцитивної сили.

Хімічний склад сплавів у процесі спікання під дією осьового стискаючого напруження практично не змінився. Кількість загального вуглецю в порошках, отриманих подрібненням експериментальних зразків, перебувало в межах, характерних для сплавів, що випускають серійно: у сплаві ВК6 від 5,65 до 5,85 % мас., у сплаві ВК15 від 5,1 до 5,3 % (по масі). Вміст включень вільного вуглецю у структурі сплавів, визначений на нетравлених шліфах зразків, також не змінився і перебуває в межах, характерних для сплавів, що випускаються серійно (0,2 %). В експериментальних зразках сплавів η_1 -фази не виявлено.

Таблиця 4. Значення коерцитивної сили (H_{cm}) зразків твердих сплавів ВК6 і ВК15, спечених у вакуумі при різних значеннях температур нагріву і стискаючого осевого напруження, кА/м

Температура спікання, °С	Вільне спікання		Спікання під осевим напруженням, МПа							
	0		0,025		0,05		0,1		0,2	
	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15	ВК6	ВК15
1350	16,9	6,6	16,6	6,3	16,4	6,1	16,0	5,9	15,6	5,7
1400	16,4	6,6	16,3	6,3	16,2	6,1	15,6	6,0	15,0	5,9
1460	12,9	6,1	12,8	6,2	12,3	6,2	12,0	6,2	12,0	6,2

Характеристики структури сплавів, визначені по шліфу, наведено в табл. 5. Вміст пор розмірами до 50 мкм, а також кількість пор із розмірами від 50 до 100 мкм після вільного спікання перебувають в межах, характерних для сплавів, що випускаються серійно (0,2 % і по одній порі розміром 100–104 мкм відповідно). Після ж спікання сплавів під дією осевого стискаючого навантаження пори на шліфах експериментальних зразків розмірами до 50 мкм і від 50 до 100 мкм у сплавах зникають.

Таблиця 5. Структурні характеристики твердих сплавів ВК6 і ВК15 після вільного спікання та після спікання під дією осевого стискаючого напруження

Температура спікання сплавів, °С	Стискаюче осеве напруження, МПа	Марка сплаву	Кількість пор за розмірами		Розподілення перерізів зерен карбїду вольфраму за розмірами, %						Ширина прошарку в 10 полях зору кобальтової фази, мкм
			до 50 мкм, %	від 50 до 100 мкм, шт.	0,5 мкм	1,0 мкм	2,0 мкм	3,0 мкм	4,0–5,0 мкм	6,0–7,0 мкм	
1350	0	ВК6	–	1 поря 102 мкм	–	50	22	16	11	1	0,5–1,0
		ВК15	–	1 поря 102 мкм	–	45	25	19	10	1	0,5–1,0–2,0
	0,025	ВК6	–	–	–	49	22	16	12	1	0,5
		ВК15	–	–	–	45	24	18	12	1	0,5–1,0
	0,05	ВК6	–	–	–	48	23	16	12	1	0,5
		ВК15	–	–	–	44	23	17	14	2	0,5–1,0
	0,1	ВК6	–	–	–	47	23	15	13	2	0,5
		ВК15	–	–	–	42	23	17	16	2	0,5–1,0
0,2	ВК6	–	–	–	47	23	15	13	2	0,5	
	ВК15	–	–	–	42	23	15	16	4	0,5–1,0	
1400	0	ВК6	0,2	1 поря 104 мкм	–	50	23	18	8	1	0,5–1,0
		ВК15	0,2	1 поря 100 мкм	–	45	24	18	12	1	0,5–1,0–2,0
	0,025	ВК6	–	–	–	50	23	17	9	1	0,5
		ВК15	–	–	–	44	23	17	14	2	0,5–1,0

Закінчення табл. 5.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	0,05	ВК6	–	–	–	49	22	16	12	1	0,5
		ВК15	–	–	–	43	22	17	15	3	0,5–1,0
	0,1	ВК6	–	–	–	47	22	16	13	2	0,5
		ВК15	–	–	–	42	22	17	15	4	0,5–1,0
	0,2	ВК6	–	–	–	47	21	15	14	3	0,5
		ВК15	–	–	–	41	22	17	16	4	0,5–1,0
1460	0	ВК6	0,2	1 пора 100 мкм	–	52	23	18	6	1	0,5–1,0
		ВК15	0,2	1 пора 100 мкм	–	42	23	18	14	3	0,5–1,0– 2,0
	0,025	ВК6	–	–	–	51	23	17	8	1	0,5
		ВК15	–	–	–	41	23	17	15	4	0,5–1,0
	0,05	ВК6	–	–	–	50	22	17	10	1	0,5
		ВК15	–	–	–	41	22	17	16	4	0,5–1,0
	0,1	ВК6	–	–	–	48	21	16	14	1	0,5
		ВК15	–	–	–	40	22	17	16	5	0,5–1,0
	0,2	ВК6	–	–	–	48	21	15	14	2	0,5
		ВК15	–	–	–	40	22	17	16	5	0,5–1,0

Розподілення перерізів зерен тугоплавкої складової по розмірах в сплавах після вільного спікання перебуває в межах, характерних для промислових середньозернистих твердих сплавів. Після спікання зразків з різною величиною стискаючого напруження сплави стають більш крупнозернистими, причому в основному за рахунок збільшення фракцій 4–5 мкм (табл. 5). У структурі сплавів зникають ширші прошарки кобальтової зв'язки за рахунок передавлення розплаву кобальту в тонкі прошарки–прошарки стають більш рівномірними.

Найбільшою мірою стереологічні характеристики твердих сплавів змінилися за температури $T=1460\text{ }^{\circ}\text{C}$, тому їх значення наведено в табл. 6.

Таблиця 6. Стереологічні характеристики твердих сплавів ВК6 і ВК15, спечених за температури $T=1460$ °С за різного значення осевого стискаючого напруження

Стереологічні характеристики	Марка сплаву	Значення осевого напруження за спікання сплаву, МПа				
		0 (вільне спікання)	0,025	0,05	0,1	0,2
Середній розмір зерна WC \bar{d}_{WC} , мкм	ВК6	2,10±0,1	2,15±0,1	2,24±0,1	2,32±0,1	2,47±0,1
	ВК15	2,18±0,1	2,44±0,1	2,74±0,1	2,84±0,1	2,90±0,1
Питома поверхня міжфазних границь $\sum S_{WC-Co}$, мкм ² /мкм ³	ВК6	0,64±0,1	0,56±0,1	0,49±0,1	0,40±0,1	0,34±0,1
	ВК15	1,99±0,1	1,78±0,1	1,75±0,1	1,67±0,1	1,61±0,1
Питома поверхня між карбідних границь $\sum S_{WC-WC}$, мкм ² /мкм ³	ВК6	0,42±0,1	0,53±0,1	0,57±0,1	0,67±0,1	0,72±0,1
	ВК15	0,40±0,1	0,47±0,1	0,50±0,1	0,53±0,1	0,57±0,1
Середній умовний розмір товщини Co – фази \bar{L}_{Co} , мкм	ВК6	0,49±0,1	0,65±0,1	1,73±0,1	1,87±0,1	1,98±0,1
	ВК15	1,27±0,1	1,70±0,1	1,86±0,1	2,04±0,1	2,17±0,1
Відносна частка контактної поверхні S_{WC-WC} , %	ВК6	49±2	53±2	57±2	63±2	65±2
	ВК15	33±2	38±2	46±2	49±2	54±2

Встановлено, що в структурі обох сплавів під дією стискаючого навантаження проходить текстуризація, яка виражається в тому, що в першу чергу в сплаві ВК15 крупні зерна карбиду пластинчатої форми (беручи до уваги форму, зображену на шліфі зразка) розмірами 8×2; 12×3; 15×6 мкм розвертаються вздовж напрямку переміщення маси сплаву (рис. 2).

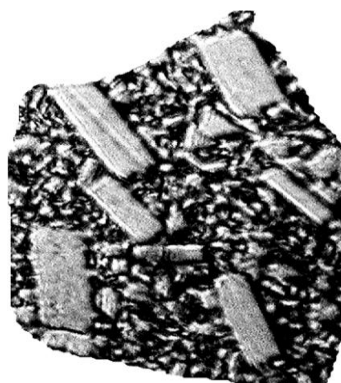


Рис. 2. Крупні зерна карбиду вольфраму пластинчатої форми розвертаються вздовж напрямку переміщення маси сплаву.

Обговорення результатів дослідження

В результаті проведених досліджень встановлено, що усадка по висоті в сплавах за підвищення температури спікання і за збільшення величини осьового стискаючого напруження зростає, однак інтенсивність зростання усадки в сплаві ВК15 є більшою і ця відмінність зростає як за підвищення температури спікання, так і за збільшення величини осьового стискаючого напруження. Усадка по діаметру зразка в сплавах зменшується, і інтенсивність зменшення її в сплаві ВК15 аналогічна. Це досить логічно, якщо враховувати кількість кобальтової зв'язки в сплаві. Більша кількість зв'язки в сплаві забезпечила утворення форми «бочка» зразка сплаву ВК15 за осьового стискаючого напруження 0,2 МПа і температури спікання 1460 °С, тобто коефіцієнт усадки набув значення меншого за одиницю (0,97).

Зникнення залишкової пористості та збільшення зернистості сплавів, спечених під осьовим навантаженням, практично не вплинули на зміну значень їх густини та твердості. Не вплинуло на зміну значення твердості в сплавах і збільшення ширини прошарків кобальтової зв'язки вірогідно за рахунок утворення в них текстури.

Під дією тиску під час спікання в сплавах зникла менша кількість ширших прошарків зв'язки і утворилася переважна кількість прошарків із середнім значенням товщини за рахунок передавлення розплаву кобальту в тонкі прошарки, тобто прошарки стали рівномірнішими, зменшився інтервал розкиду значень ширини. Одночасно такий перерозподіл кобальтової зв'язки привів до збільшення середнього значення її ширини. Природно, це привело до зменшення коерцитивної сили в сплавах. В той же час підвищення коерцитивної сили в сплаві ВК15 за більш вищих напружень здійснилося за рахунок збільшення питомої поверхні міжкарбідних границь та відносно частки контактної поверхні.

Зміна стереологічних характеристик сплавів також підвищується з підвищенням температури нагріву і тиску, і знову збільшення кількості зв'язки забезпечує зміну характеристик за менших значень температури нагріву і тиску. Можна стверджувати, що збільшення середнього розміру зерна карбиду вольфраму, середньої умовної товщини кобальтової фази забезпечать підвищення міцності сплавів у разі згину та пластичності, а збільшення відносно частки контактної поверхні карбідних зерен забезпечить підвищення міцності сплавів під час стиску.

Висновки

1. Використання способу спікання твердих сплавів під дією зовнішнього осьового статичного тиску надає можливість отримувати безпористі як малокобальтові, так і сплави з середнім вмістом зв'язки. Причому після появи рідкої фази одержання безпористих сплавів забезпечується вже за навантаження 0,025 МПа.

2. Значно змінюються стереологічні характеристики структури сплавів, але їх вплив на твердість не відчутна. Значення твердості сплавів не виходять за межі похибки експерименту. Можливо зміна стереологічних параметрів вплине на характеристики міцності сплавів, але для цього слід провести додаткові дослідження.

3. Зміна властивостей в сплаві ВК15 проходить інтенсивніше в порівнянні із сплавом ВК6, і це пов'язано з більшою кількістю в ньому зв'язки.

4. Кількість вуглецю в сплавах за використання способу спікання твердих сплавів під дією зовнішнього осьового статичного тиску практично не змінюється.

Література

1. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д. Регулирование пористой структуры оксидных адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1971. – 285 с.
2. Дымов А. М. Технический анализ //Методы определения содержания элементов. – М.: Металлургия, 1964.–С. 31–51.

Поступила 04.07.07.