

УДК 669.017.16

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

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

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ КАРБІДОВОЛЬФРАМОВОГО СПЛАВУ З НІКЕЛЕВОЮ ЗВ'ЯЗКОЮ VN20 (80% WC + 20% Ni), СПЕЧЕНОГО У ВАКУУМІ ПІД ЗОВНІШНІМ ОДНООСЬОВИМ ТИСКОМ

Наведено результати дослідження впливу зовнішнього одноосьового статичного тиску при спіканні карбідовольфрамowego твердого сплаву з нікелевою зв'язкою (80% WC + 20% Ni) VN20 на зміну структурних та деяких фізико-механічних властивостей залежно від режиму попереднього спікання.

Ключові слова: *твердий сплав, зв'язка, структура, спікання.*

У практиці твердосплавного виробництва широко застосовують метод спікання сплавів під дією зовнішнього навантаження, метод гарячого пресування при статичному та динамічному прикладанні тиску. Основна особливість цього методу полягає в тому, що твердосплавну заготовку спікають під тиском у графітовій формі, що надає заготовці відповідну форму та розміри. Проте використання графітової прес-форми призводить до надлишкового науглецювання заготовки, погіршує умови праці, підвищує собівартість виробів.

Результати експериментів спікання твердих сплавів без графітової прес-форми під тиском у робочому об'ємі печі, коли тиск прикладається тільки до торця заготовки наведено в [1; 2]. За такої схеми спікання заготовка не обмежувалась з боків і могла вільно розтікатись в різні боки під дією тиску, який прикладали до верхнього торця заготовки. Досліджували сплави BK6 і BK15.

Мета цього дослідження – дослідити вплив одноосьового тиску на структуру і властивості карбідовольфрамowego твердого сплаву з нікелевою зв'язкою (80% WC + 20% Ni) VN20 при спіканні у вакуумі залежно від режиму попередньої термообробки (спікання). Температура кінцевого спікання становила 1400 °С, тривалість витримування – 30 хв, зовнішнє напруження стискання – 0,6 МПа. Особливість попередньої термообробки сплаву полягала в такому. Одну партію експериментальних зразків відпалювали в метановодневому середовищі за температури 1000 °С з метою випалювання зі зразків каучуку. Другу партію термооброблювали в такому режимі: аналогічне відпалювання в метановодневому середовищі і нормалізуюче та попереднє твердофазне спікання з дещо відмінною тривалістю витримування. У процесі такого оброблення при нормалізуючому спіканні був забезпечений стехіометричний склад сплаву (для досягнення стехіометричного складу сплаву нормалізуюче спікання здійснювали кілька разів). При такому попередньому твердофазному спіканні спостерігалось більш повне видалення газів з об'єму заготовки сплаву до «захлопування» пор. Третю партію експериментальних зразків після відпалювання та спікання в зазначених режимах повторно попередньо спікали у вакуумі за температури 1400 °С. Першу, другу та третю партії після попередньої термообробки спікали до кінця у вакуумі за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв без прикладання зовнішнього тиску. Аналогічно попередньо термооброблені четверта, п'ята та шоста партії спікались до кінця у вакуумі за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв під дією зовнішнього напруження стискання 0,6 МПа.

Для наочності технологічні режими одержання різних партій експериментальних зразків сплаву VN20 наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Технологічні режими попередньої термообробки (спікання) і кінцевого спікання в вакуумі твердого сплаву ВН20 без тиску та під дією зовнішнього напруження стискання 0,6 МПа за температури 1400 °С з тривалістю втримування 30 хв

Номер партії	Напруження стискання при кінцевому спіканні, МПа	Температура випалювання каучуку у метановодневому середовищі, °С	Температура нормалізуючого спікання у метановодневому середовищі, °С	Температура попереднього спікання у метановодневому середовищі, °С	Температура повторного попереднього спікання у вакуумі, °С	Температура кінцевого спікання у вакуумі, °С
1	0	1000	–	–	–	1400
2	0	1000	1100	1200	–	1400
3	0	1000	1100	1200	1400	1400
4	0,6	1000	–	–	–	1400
5	0,6	1000	1100	1200	–	1400
6	0,6	1000	1100	1200	1400	1400

Таблиця 2. Вміст загального вуглецю у вихідній суміші та спеченому сплаві ВН20

Марка сплаву	Вміст загального вуглецю $C_{\text{заг}}$, мас. %	
	при стехіометричному складі суміші	фактично в експериментальних зразках сплаву
ВН20	4,9 4,8–5,0	4,7–5,1

Методика дослідження

Для експериментів використовували вихідні порошки карбіду вольфраму ТУ 48-19-265-77 та нікелю марки ПНУ ДЗТС 9722-79. З метою очищення від небажаних сторонніх домішок вихідні порошки просіяли крізь сито з комірками розміром 40 мкм. Середній розмір зерна карбіду вольфраму визначали методом ртутної порометрії [3]. Середній розмір зерна карбіду вольфраму $\bar{d}_{\text{wc}} = 1,6 \pm 0,1$ мкм, вміст зерен середнього розміру 0,6–4,0 мкм становив 82%, питома площа поверхні – $1,9 \pm 0,1$ м²/г.

Порошки перемішували у сталевих кулькових млинах, футерованих твердим сплавом, в середовищі спирту етилового C₂H₅OH згідно з ГОСТ 5962-67 (96%-вий розчин). Концентрація спирту становила 0,2 л в 1 кг суміші. Як тіла для перемішування порошоків у млинах брали твердосплавні (твердий сплав марки ВК3) кулі діаметром 10–12 мм. Відношення твердосплавних куль до суміші становило 5:1. Тривалість перемішування – 10 год. Вивантажену з млинів перемішану суміш просушували в паровій шафі за температури ~120 °С протягом 24–30 год. Просушену суміш відокремлювали від твердосплавних куль за допомогою вібросита з розміром комірок сітки 100 мкм. З метою виключення можливості винесення потоком повітря з вібросита частинок суміші відокремлювання від куль здійснювали при виключеній місцевій витяжці.

Готували суміш до пресування згідно з вимогами технологічних інструкцій ІНМ НАН України [5; 6]. Перед замішуванням на пластифікаторі суміш повторно просіювали крізь сито з розміром комірок 0,1 мм. Просіяну суміш замішували на 5%-ному розчині синтетичного каучуку в бензині, додаючи до 1 кг суміші 150 мл розчину.

Для дослідження використовували заготовки у вигляді циліндрів діаметром 10 мм і висотою $H = 20$ мм. Пресували циліндри з підготовленої до пресування суміші на гідравлічному пресі у сталевих прес-формах. Масу наважки на один циліндр розраховували за загальноприйнятою методикою, забезпечивши пористість сирової пресовки ~50%. Відпресовані циліндри просушували в сушильній шафі за температури ~150 °С протягом 24 год. Випалювання каучуку та нормалізуюче спікання здійснювали в промисловій прохідній печі в контрольованому метановодневому середовищі – горизонтальній тризонній трубчатій печі безперервної дії з молібденовими нагрівачами конструкції ІНМ НАН України (ГП-130). Вимірювали температуру нагрівання вольфрамрениєвою термопарою. Характерна особливість такого способу спікання полягає в тому, що шляхом регулювання вуглецевого потенціалу газового середовища у процесі спікання вдавалось досягти необхідного вмісту загального вуглецю у сплаві та зберегти його до завершення спікання. Кінцеве спікання здійснювали в електричній вакуумній печі моделі ОКБ-8086 згідно з ТУ 16-531.302-75. Залишковий тиск у камері спікання печі становив 0,13 Па. Температуру нагрівання вимірювали вольфрамрениєвою термопарою.

Зовнішнє одноосьове напруження стискання здійснювали через графітові прокладки. З метою виключення контакту експериментального зразка з графітовим оснащенням, в якому здійснювали спікання, що призвело б до зміни його хімічного складу внаслідок дифузії вуглецю при високих температурах спікання, на торці заготовок наносили тонкий шар дрібнозернистого чистого корунду (Al₂O₃).

Вміст загального вуглецю $C_{\text{заг}}$ у вихідній суміші та спеченому сплаві визначали абсорбційно-газооб'ємним методом [4]. Для визначення вмісту загального вуглецю в експериментальних зразках спеченого сплаву (шліфованих штапиках) останні подрібнювали у твердосплавній ступці після визначення їх необхідних властивостей. Одержану крупку просіювали крізь сито з розміром комірок 0,1 мм. Вміст загального вуглецю в суміші та сплаві наведено в табл. 2.

Зовнішній вигляд зразків, попередньо спечених у відповідних режимах у метановодневому середовищі та вакуумі і вільно кінцево спечених у середовищі вакууму, показано на рис. 1.



Рис. 1. Типовий зовнішній вигляд зразка твердого сплаву VN20, вільно кінцево спеченого в вакуумі після випалювання каучуку (партія 1), попереднього спікання у метановодневому середовищі (партія 2) і повторного попереднього спікання у середовищі вакууму (партія 3)

Зовнішній вигляд зразків попередньо термооброблених у відповідних режимах у метановодневому середовищі та вакуумі і кінцево спечених у вакуумі під впливом одноосьового тиску 0,6 МПа за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв показано на рис. 2.



а



б



в

Рис. 2. Зовнішній вигляд зразків твердого сплаву VN20, кінцево спечених у вакуумі під впливом одноосьового тиску 0,6 МПа за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв: а – попередньо випалено каучук у метановодневому середовищі при температурі 1000 °С (партія 4); б – попередньо випалено каучук у метановодневому середовищі при температурі 1000 °С, проведено нормалізуюче спікання у метановодневому середовищі за температури 1100 °С та попереднє спікання у метановодневому середовищі за температури 1200 °С (партія 5); в – попередньо випалено каучук у метановодневому середовищі за температури 1000 °С, проведено нормалізуюче спікання у метановодневому середовищі за температури 1100 °С, попереднє спікання у метановодневому середовищі за температури 1200 °С та повторне попереднє спікання у вакуумі за температури 1400 °С (партія 6)

Усадку заготовок визначали шляхом вимірювання лінійних розмірів – діаметра і висоти.

Коерцитивну силу H_{cm} (кА/м), густину спечених заготовок ρ (г/см³) та твердість за Роквеллом (шкала А) HRA визначали за стандартною методикою. Вміст вільного вуглецю у структурі сплаву, пористість, характер розподілу нікелевої фази, наявність η -фази та розміри зерен карбиду вольфраму – згідно зі стандартними вимогами.

Результати дослідження та їх обговорення

З даних рис. 1, 2 випливає, що з ускладненням режимів попередньої термообробки за незмінного одноосьового тиску та однієї температури спікання коефіцієнт усадки сплаву по висоті збільшується, а по діаметру зменшується і навіть приймає значення менші 1, для яких діаметр зростає.

Фізико-механічні властивості твердого сплаву VN20 залежно від зміни режимів попереднього спікання в метановодневому середовищі та вакуумі і спеченого у вакуумі без тиску та під дією зовнішнього напруження стискання 0,6 МПа за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв наведено в табл. 3.

Дані табл. 3 показують, як змінюється коефіцієнт усадки сплаву, який визначали вимірюванням фактичних лінійних розмірів зразків, залежно від зміни режимів попереднього спікання в метановодневому середовищі та вакуумі і кінцевого спікання у вакуумі без тиску та під дією зовнішнього напруження стискання 0,6 МПа за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв. Ці дані підтверджують візуальні спостереження. Дані табл. 3. також

показують, що густина та твердість сплаву монотонно підвищуються, а коерцитивна сила зменшується з ускладненням режимів попереднього спікання сплаву.

Хімічний склад сплаву зі зміною режимів попереднього спікання не змінився і вміст вільного вуглецю становив 0,1–0,2 об.%. Вміст загального вуглецю в порошках, отриманих після подрібнення експериментальних зразків так само не змінився (див. табл. 2). В експериментальних зразках сплавів η_1 -фази не виявлено.

Структурний стан твердого сплаву VN20 залежно від зміни режимів попереднього спікання у метановодневому середовищі та вакуумі і кінцевого спікання у вакуумі без тиску та під дією зовнішнього напруження стискання 0,6 МПа за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв наведено в табл. 4. Як бачимо, пористість сплаву, спеченого під дією зовнішнього напруження стискання, зменшилась. Вміст пор розміром до 50 мкм зменшився від 0,04% В-2 до 0,02% А-1; вміст пор розміром 50–100 мкм зменшився від виявленої на шліфі зразка однієї пори розміром 54 мкм до відсутності пор такого розміру. З ускладненням режимів попередньої термообробки сплаву середній розмір зерна WC по перерізу $d_{\text{сер}}$ при вільному спіканні збільшився з 1,78 до 2,09 мкм, а при спіканні під дією зовнішнього напруження стискання – з 1,61 до 1,86 мкм. Важливо зауважити, що при всіх режимах попереднього спікання сплаву при спіканні під дією зовнішнього напруження стискання середній розмір по перерізу зерна WC зменшувався. Ця особливість зменшення розміру зумовлена тим, що при спіканні маса сплаву під дією напруження стискання переміщується і не дає можливості спочатку створюватись у сплаві конгломератам зерен карбїду, а в подальшому зрощуватись та збільшуватись. Проаналізувавши характер розподілу зерен WC за розмірами, дійшли висновку, що при спіканні сплаву під дією напруження стискання більшою мірою зберігаються (близько 50%) зерна розміром 1 мкм, що й забезпечує загалом менший розмір зерен у сплаві.

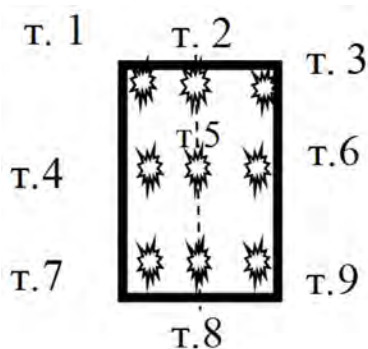


Рис. 3. Схема розміщення точок на перерізі зразка при дослідженні структурного стану твердого сплаву VN20

Структурний стан сплаву VN20 досліджували в дев'яти точках шліфа зразка (рис. 3).

У результаті аналізу структурного стану сплаву встановили, що середній розмір по перерізу зерна WC у точках 2, 5 та 8 більший ніж у периферійних точках (1, 3, 4, 6, 7, 9). При цьому з ускладненням режимів попередньої термообробки різниця розмірів зерен зменшується від 9 до 3%. Збільшення середнього розміру зерна WC сплаву в точках 2, 5 та 8 при спіканні під дією зовнішнього напруження стискання забезпечує підвищення міцності та пластичності сплаву. Подальші дослідження з виявлення особливостей зміни міцності сплаву при стисканні повинні підтвердитись розрахунками стереології – збільшенням коефіцієнта суміжності карбїдних зерен.

У результаті дослідження структурного стану сплаву також встановили, що в разі вільного спікання при відповідних режимах попередньої термообробки структура сплаву практично не змінюється, за винятком невеликого збільшення середнього розміру по перерізу зерна WC (рис. 4).

Як і при осадженні пластичної речовини (а твердий сплав VN20 за вказаної температури стає достатньо пластичним, тому що зв'язка перебуває в рідкому стані), у різних периферійних точках зразка переміщення маси сплаву різне (а отже, можливі різні структурні зміни). При зміні режимів попередньої термообробки в метановодневому середовищі та вакуумі і кінцевому спіканні у вакуумі під дією зовнішнього напруження стискання 0,6 МПа за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв структура спеченого твердого сплаву VN20 змінюється.

Таблиця 3. Фізико-механічні властивості твердого сплаву VN20 залежно від зміни режимів попереднього спікання у метановодневому середовищі та вакуумі і кінцевого спікання у вакуумі без тиску та під дією зовнішнього напруження стискання 0,6 МПа за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв

Напруження стискання при кінцевому спіканні, МПа	Температура							Коефіцієнт усадки зразка по діаметру	висоті	Густина ρ , г/см ³	Твердість, HRA	Коефіцієнтна сила $H_{ср}$, кА/м
	випалювання каучуку у метановодневому середовищі, °С	нормалізуючого спікання у метановодневому середовищі, °С	Попереднього спікання у метановодневому середовищі, °С	повторного попереднього спікання у вакуумі, °С	кінцевого спікання у вакуумі, °С	Коефіцієнт усадки зразка по						
						діаметру	висоті					
0	1000	–	–	–	1400	1,19±0,03	1,19±0,03	12,60	81,3	1,1		
0	1000	1100	1200	–	1400	1,23±0,03	1,21±0,03	12,65	81,7	1,0		
0	1000	1100	1200	1400	1400	1,24±0,03	1,24±0,03	12,70	81,7	1,0		
0,6	1000	–	–	–	1400	1,05±0,03	1,67±0,03	13,37	81,9	0,9		
0,6	1000	1100	1200	–	1400	0,93±0,03	2,61±0,02	13,42	82,5	0,8		
0,6	1000	1100	1200	1400	1400	0,72±0,03	3,35±0,03	13,58	82,5	0,7		

Таблиця 4. Структурний стан твердого сплаву VN20 залежно від зміни режимів попереднього спікання в метановодневому середовищі та вакуумі і кінцевого спікання у вакуумі без тиску та під дією зовнішнього напруження стискання 0,6 МПа за температур 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв

Напруження стискання при кінцевому спіканні, МПа	Температура, °С							Вміст пор розміром до 50 мкм, %	Кількість пор розміром від 50 до 100 мкм	Середній розмір зерна WC по перерізу $d_{ср}$, мкм	Розподіл перерізів зерен WC за розмірами, %			
	випалювання каучуку у метановодневому середовищі	Нормалізуючого спікання у метановодневому середовищі	Попереднього спікання у метановодневому середовищі	повторного попереднього спікання у вакуумі	кінцевого спікання у вакуумі	Розподіл перерізів зерен WC за розмірами, %								
						1 мкм	2 мкм				3 мкм	4-5 мкм	6-7 мкм	
0	1000	–	–	–	1400	B-2; 0,04	54	1,78	55	24	13	8	–	–
0	1000	1100	1200	–	1400	B-2; 0,04	–	1,80	45	40	10	4	1	–
0	1000	1100	1200	1400	1400	A-1; 0,02	–	2,09	36	34	20	10	–	–
0,6	1000	–	–	–	1400	A-1; 0,02	–	1,61	56	30	12	2	–	–
0,6	1000	1100	1200	–	1400	A-1; 0,02	–	1,74	50	34	11	5	–	–
0,6	1000	1100	1200	1400	1400	A-1; 0,02	–	1,86	50	26	16	8	–	–

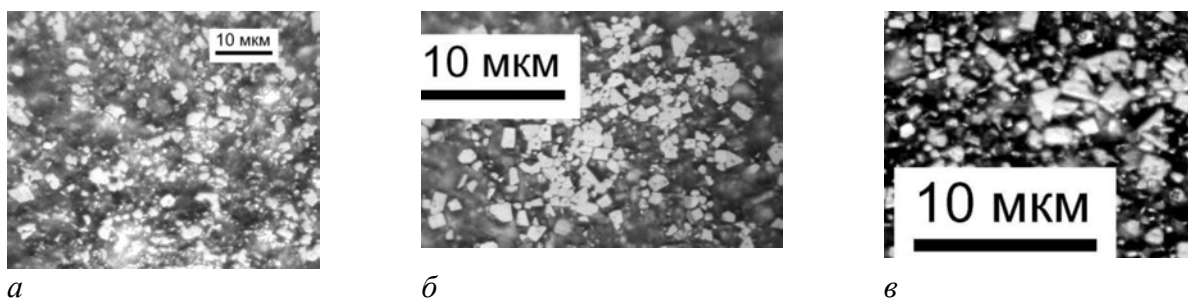


Рис. 4. Структура твердого сплаву VN20, вільно кінцево спеченого у вакуумі за температури 1400 °С, залежно від зміни режимів попереднього спікання: а – випалено каучук у метановодневому середовищі за температури 1000 °С (партія 1); б – випалено каучук у метановодневому середовищі за температури 1000 °С, проведено нормалізуюче спікання у метановодневому середовищі за температури 1100 °С та попереднє спікання у метановодневому середовищі за температури 1200 °С (партія 2); в – випалено каучук у метановодневому середовищі за температури 1000 °С, проведено нормалізуюче спікання у метановодневому середовищі за температури 1100 °С, попереднє спікання у метановодневому середовищі за температури 1200 °С та повторне попереднє спікання у вакуумі за температури 1400 °С (партія 3).

З ускладненням режимів попередньої термообробки за незмінного одноосьового тиску та однакової температури спікання структура сплаву значно текстуризується; це виявляється в тому, що у структурі спочатку створюються одиничні орієнтовані ланцюжки переважно з великих зерен WC (зерна розвертаються вздовж напрямку переміщення маси сплаву) (рис. 5 а, б), а з ускладненням режимів попереднього спікання утворюються спрямовані «гряди» із зерен WC (рис. 5 в). З огляду на виявлені особливості зміни структури сплаву в різних точках при виготовленні сплаву можна планувати умови бажаної зміни структури в потрібних місцях виробу, що спікається.

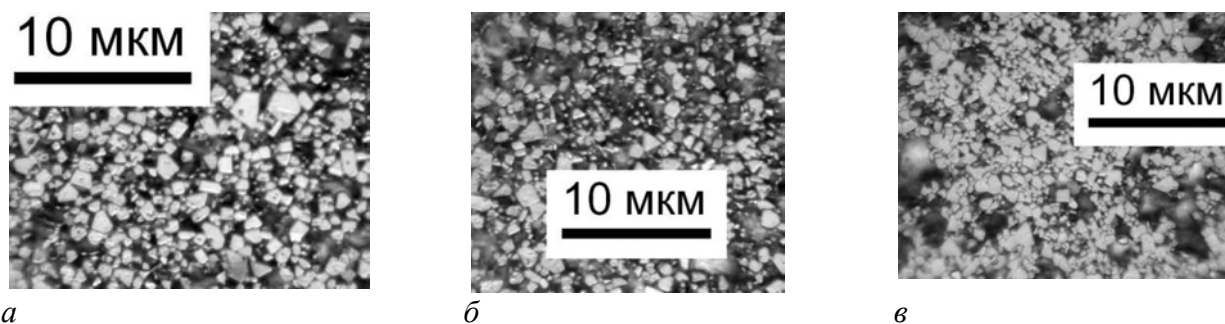


Рис. 5. Структура твердого сплаву VN20, кінцево спеченого у вакуумі під дією зовнішнього напруження стискання 0,6 МПа за температури 1400 °С з тривалістю витримування 30 хв, залежно від зміни режимів попереднього спікання: а – випалено каучук у метановодневому середовищі за температури 1000 °С (партія 4); б – випалено каучук у метановодневому середовищі за температури 1000 °С, проведено нормалізуюче спікання у метановодневому середовищі за температури 1100 °С та попереднє спікання у метановодневому середовищі за температури 1200 °С (партія 5); в – випалено каучук у метановодневому середовищі за температури 1000 °С, проведено нормалізуюче спікання у метановодневому середовищі за температури 1100 °С, попереднє спікання у метановодневому середовищі за температури 1200 °С та повторне попереднє спікання у вакуумі за температури 1400 °С (партія 6)

Одержані у [2] зразки сплаву BK15, які спікали під дією зовнішнього напруження стискання тестували щодо сухого тертя по сталі 45. У результаті експерименту встановили

підвищення стійкості експериментальних зразків на 35–40% порівняно з промислово одержаними зразками твердого сплаву ВК15.

Висновки

1. Способом спікання у вакуумі твердого сплаву під дією зовнішнього напруження одноосевого стискання можна відчутно зменшити пористість одержаного сплаву.

2. У разі значної зміни структурного стану спеченого під дією зовнішнього напруження одноосевого стискання сплаву твердість сплаву істотно не змінюється, тобто майже не виходить за межі похибки експерименту. Можливо, зміна стереологічних параметрів вплине на міцність сплавів, але для з'ясування цього питання необхідно провести додаткові дослідження.

3. Хімічний склад сплаву (насамперед вміст у ньому вуглецю) при спіканні під дією зовнішнього напруження одноосевого стискання практично не змінюється.

4. Метод спікання твердих сплавів під дією зовнішнього напруження одноосевого стискання доволі перспективний для виготовлення твердосплавних виробів конструкційного призначення, основа або серцевина яких повинна бути досить пластичною, а периферійна частина зносостійкою (бандажі прокатних валків, дискові ножі, фрези, пили та інший інструмент, що працює здебільшого периферійною частиною).

В работе приведены результаты исследования влияния внешнего одноосевого статического давления при спекании карбидовольфрамового твердого сплава на никелевой связке (80% WC + 20% Ni) ВН20 на изменение структурных и некоторых физико-механических свойств в зависимости от режима предварительного спекания.

Ключовые слова: твердый сплав, связка, структура, спекание.

This paper presents the results of investigations of the effect of external uniaxial static pressure during sintering of ВН20 (80% WC + 20% Ni) tungsten carbide hard alloy with nickel binder on structural and some physical and mechanical properties changes in dependence of the regime of the preliminary sintering.

Key word: hard alloy, binder, structural, sintering.

Література

1. Спекание твердого сплава ВК15 под действием сжимающего напряжения / В.П. Бондаренко, Н.А. Юрчук // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – Вып. 8. – С. 249–255.
2. Бондаренко В.П., Юрчук Н.А. Структурный стан та властивості твердих сплавів ВК6 і ВК15, спечених під зовнішнім одноосевим тиском // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 393–400.
3. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры оксидных адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1971. – 285 с.
4. Дымов А.М. Технический анализ (Методы определения содержания элементов). – М.: Металлургия, 1964. – С. 31–51.
5. Технологическая инструкция 25000.20063. Приготовление раствора синтетического каучука в бензине. – К.: ИСМ АН УССР, 1979. – 11 с.
6. Технологическая инструкция 25000.20072. Замешивание твердосплавных смесей. – К.: ИСМ АН УССР, 1980. – 10 с.

Надійшла 23.06.14