

УКД 621.762.5

Н.М. Прокопив, Л.И. Александрова, кандидаты технических наук, **О.В. Харченко**
Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев,

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСОБО МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК10 ОМ

The problems arising at manufacturing of submicronic alloys of WC-Co group, connected with recrystallization grains of carbide of tungsten in the course of sintering are shown. Influence of conditions of sintering – the metano-hydrogen environment, thermocompression processings under pressure argon, vacuum and pressure of argon upon structure and physicomechanical properties especially fine-dispersed alloy BK10 OM is investigated.

Введение

Одним из путей повышения износостойкости современного твердосплавного металлорежущего инструмента является использование для его изготовления высокотвердых, высокопрочных сплавов WC–Co с мелкой и субмикронной структурой [1]. По мнению ряда исследователей [2, 3], границы карбидных зерен и блоков наиболее существенно влияют на сопротивление деформации при передаче ее в соседнее зерно, вследствие чего карбидный каркас мелкодисперсных сплавов обладает более высоким сопротивлением деформации, более высокой усталостной и динамической прочностью, жаропрочностью, чем каркас крупнозернистых сплавов. Мелкодисперсные сплавы группы K01–K40 (согласно классификации ISO) [4;5] обладают высокой износостойкостью в условиях высокоскоростного точения, фрезерования и сверления чугунов, высококремнистых алюминиевых сплавов, цветных металлов, пластиков, древесины.

Мировые производители твердосплавного металлорежущего инструмента предлагают широкую гамму как стандартных, так и опытных марок субмикронных сплавов группы WC–Co (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительные характеристики сплавов WC–10 Co (% мас.) с субмикронным зерном разных производителей [6, 7]

| Марка сплава (производитель) | Средний диаметр зерна d_{wc} , мкм | Коэффициентная сила H_C , кА/м | Плотность γ , г/см ³ | Твердость HRA , (HV) | Предел прочности при изгибе R_{bm} , МПа | Коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} , Мпа м ^{1/2} |
|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--|------------------------|--|--|
| ВК10 ОМ ¹ | 1,2-1,5 | 16,2 | 14,43 | 88,5 | 1740 | 11,5 |
| ВК10 ХОМ ¹ | 0,8-1,2 | 20,8 | 14,46 | 89 | 1500-1700 | 12,7 |
| ВК 10 ВХ ² | – | – | – | 90,0 | 2449 | – |
| ВК 10 ТХ ² | – | – | – | 91 | 2227 | – |
| Н10F (“Сандвик Коромант” Швеция) | 0,5-1,0 | – | – | (16,26) | 2167 | – |
| С88А (“Metal Carbide Corp” США) | – | – | – | 91-91,6 | 2750 | – |

¹ стандартные сплавы производства Кировоградского завода твердых сплавов (Россия); ² экспериментальные сплавы, разработанные Всероссийским научно-исследовательским институтом твердых сплавов.

Из данных табл. 1 следует, что стандартные сплавы BK10 OM и BK10 XOM значительно уступают аналогичным сплавам ведущих фирм мира по твердости и прочности при изгибе. Экспериментальные сплавы BK10 BX, BK10 TX имеют характеристики близкие к импортным сплавам. Однако при этом отсутствует информация о технологии их изготовления, как и для других марок субмикронных вольфрамо-кобальтовых сплавов.

Как известно, процесс получения мелкодисперсных сплавов группы WC-Co технологически сложный, преимущественно интенсивного роста зерен WC не только при жидкофазном, но и при твердофазном спекании [6–8]. Поэтому для изготовления таких сплавов используют мелкодисперсные твердосплавные смеси, содержащие добавки карбидов (Cr_3C_2 , VC, TaC, TiC и др.), которые препятствуют рекристаллизации зерен WC в процессе спекания тем в большей степени, чем больше их концентрация. Это способствует повышению твердости сплавов после спекания при температуре 1320 °C. Дальнейшее повышение температуры спекания даже на 100 °C снижает твердость сплава на 15 % [7]. Кроме того, наличие в сплаве карбидных добавок снижает его механическую прочность и пластичность, что объясняется, с одной стороны, ухудшением смачиваемости связкой карбидных частиц [9], снижением растворимости WC в связке [10; 11] и выделением на межфазной границе наноразмерных частиц сложных карбидов [12], а с другой – повышением пористости и локальным ростом крупных карбидных зерен [13]. Степень такого влияния тем больше, чем выше концентрация карбидов и температура спекания. Ингибиторы роста зерен WC особенно негативно влияют, на сопротивление твердого сплава разрушению в условиях жесткого нагружения, к которым относятся также тяжелые условия работы металлорежущего инструмента.

Некоторое снижение негативного влияния карбидных добавок на функциональные свойства твердого сплава инструментального назначения достигается комбинированным легированием, способом их введения и разработкой специальных технологий спекания [2, 7, 8].

Как известно, использование давления газа до 10 МПа при спекании, особенно мелкозернистых и субмикронных сплавов группы BK, повышает их прочность при изгибе [9; 10] за счет ликвидации крупных пор и уменьшения остаточной пористости в их структуре. Однако увеличение продолжительности процесса спекания, вызванное необходимостью подачи газа в рабочую зону, приводит к росту карбидных зерен WC и снижению твердости сплавов группы BK [10]. Кроме того, использование давления газа при спекании не препятствует собирательному росту крупных зерен WC и их скоплений [11] в структуре сплава BK8, содержащего добавку Cr_3C_2 (0,5 % по массе). Эти проблемы обусловлены тем, что процессы уплотнения и формирования структуры сплавов группы BK происходят как в твердой, так и в жидкой фазе и основаны на одних основных механизмах –растворения и осаждения зерен WC, а также коалиценции. В настоящее время из большого количества марок твердых сплавов, используемых для изготовления металлорежущего инструмента, только сплавы групп K30 и K40 (согласно классификации ISO) [6] не содержат ингибиторов роста зерен карбида вольфрама.

Альтернативой жидкофазному спеканию субмикронных и нанодисперсных сплавов BK по мнению авторов работы [12] считается технология твердофазного спекания, включающая высокоэнергетическое горячее прессование при температуре 1150–1250 °C с последующим продолжительным (8 часов) отжигом при температуре 1150–1190 °C. При отсутствии интенсивного взаимодействия WC и Co вследствие высокой скорости деформирования (7–10 м/с при удельной энергии 1,0–1,5 кДж/см³) пористой заготовки и непродолжительность (10 мин) выдержки при температуре 1200–1250 °C позволяют свести до минимума рост карбидных зерен без использования ингибиторов роста. В результате формируется мелкодисперсная однородная структура высококобальтовых сплавов Co > 20 % (по массе) и значительно повышаются их твердость и вязкость разрушения.

Низкая производительность и высокая энергоемкость процесса, связанные с необходимостью применения специального оборудования для горячего прессования, большая про-

должительность последующего отжига, а также ограниченность использования данной технологии для изготовления изделий только простой формы, значительно снижают ее конкурентоспособность по сравнению с наиболее часто используемой в массовом производстве инструмента технологией жидкофазного спекания вольфрамо–кобальтовых сплавов.

К тому же в рассматриваемой технологии отсутствуют условия для жидкофазного спекания как наиболее эффективного и дешевого способа уплотнения сплавов системы WC–Co без применения дополнительных усилий. Кроме того, образцы после горячего прессования необходимо подвергать механической очистке от слоя вещества, защищающего поверхность изделия от взаимодействия с графитовой пресс–формой.

Таким образом, спекание субмикронных карбидо–вольфрамовых твердых сплавов – сложный процесс.

За последние 50 лет проведено большое количество исследований в области спекания субмикронных сплавов ВК, а также разработано множество технологий усовершенствования их структуры.

Несмотря на это процессы спекания в водороде, вакууме и под давлением газа, в основе которых лежит созданная в 30-х годах XX в. технология жидкофазного спекания субмикронных сплавов группы ВК с использованием ингибиторов роста зерен WC, не имеют альтернативы для промышленного массового производства инструмента из них.

Однако в открытых источниках информации не приводятся данные о том, как формируются структура, физико-механические характеристики субмикронного сплава в приведенных условиях спекания.

На это указывает то обстоятельство, что высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики новых субмикронных и нанокристаллических твердых сплавов ведущих мировых производителей достигнуты с применением специально разработанных технологий [7].

В этой связи цель настоящей работы состояла в исследовании влияния условий спекания – водородной среды, вакуума и давления газа 2,5 МПа – на структуру и физико-механические характеристики сплава ВК10 ОМ.

Методика исследований

Выбор сплава ВК10 ОМ в качестве объекта исследования обусловлен тем, что его свойства незначительно отличаются от свойств сплава ВК10 ХОМ (см. табл. 1), а порошковая смесь для его изготовления в отличие от смеси последнего выпускается серийно Кировоградским заводом твердых сплавов.

Для исследования использовали штабики размерами 5×5×35 мм. Были изготовлены четыре партии образцов: 1 – спеченные в метано-водородной среде по технологии, приведенной в [13]; 2 – те же с дополнительной термокомпрессионной обработкой (ТКО) под давлением газа 2,5 МПа [14]; 3 – в вакууме ($p = 70\text{--}80$ Па, $T = 1380$ °С, $\tau = 60$ мин); 4 – спеченные в вакууме ($p = 70\text{--}80$ Па, $T = 1360$ °С, $\tau = 15$ мин) с дополнительной ТКО под давлением газа 2,5 МПа. При этом условия вакуумного спекания для образцов партии 4 были выбраны такими, чтобы получить только закрытую пористость в их структуре, которая, как известно, является необходимым условием для дальнейшего спекания или другой обработки под давлением газа. Кроме того, образцы партий 3 и 4 были предварительно подвергнуты спеканию в метано-водородной среде при температуре 950–970 °С по технологии, приведенной в [11], для получения одинакового химического состава по углероду. Независимо от условий спекания скорость нагревания от 1000 °С до 1380 °С, как по промышленной технологии составляла 6–8 °С/мин.

Выбор ТКО образцов сплава спеченных в водороде, а для сравнения и в вакууме, обусловлен следующим: ожидалось, что при такой обработке в структуре особомелкозернистого сплава, как и в структуре мелко- и среднезернистого ВК сплавов, будут ликвидироваться крупные поры и повышаться прочность при изгибе, а также эксплуатационные свойства [15].

Структуру и физико-механические характеристики образцов исследовали с использованием стандартных методик.

В качестве критериев контроля параметров процесса спекания были взяты средний размер карбидного зерна и физико-механические свойства базового сплава ВК10 ОМ (см. табл. 1). Условия спекания были выбраны таким образом, чтобы получились приблизительно одинаковые характеристики зеренной структуры и физико-механические свойства для всех образцов. Спекание в метано-водородной среде осуществляли в трехзонной проходной печи по стандартной промышленной технологии, освоенной в Институте сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. Вакуумное спекание осуществляли в печи СШВэ 1,25. Термокомпрессионную обработку под давлением 2,5 МПа аргона проводили в лабораторной установке [14] в соответствии с режимом, приведенным на рис. 1.

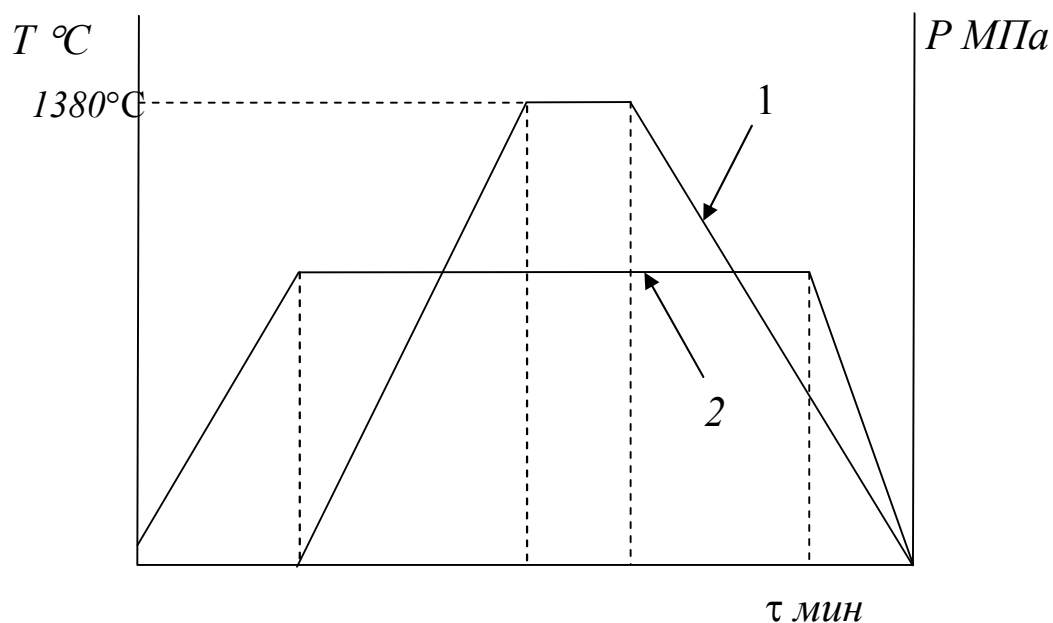


Рис.1. Режим ТКО под давлением 2,5 МПа аргона образцов, спеченных в водороде и в вакууме: 1 – изменение температуры; 2 – давления

Результаты исследований

Физико-механические и структурные характеристики сплава ВК10 ОМ, спеченного в различных условиях приведены в табл. 2–4.

Таблица 2. Физико-механические характеристики сплава ВК10 ОМ, спеченого в различных условиях

| Номер партии образцов | Средний диаметр зерна d_{cp} , мкм. | Коэрци- тивная сила H_C , кА/м | Плот ность γ , см ³ | Твердость HRA | Предел прочно- сти при изгибе R_{bm} , МПа | Коэффициент интенсивности разрушения K_{IC} , МПа·м ^{1/2} |
|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|--|--|
| 1 | 1,33 | 16,4 | 14,43 | 89,9 | 1720 | 11,5 |
| 2 | 1,47 | 15,8 | 14,44 | 89,6 | 1883 | 11,2 |
| 3 | 1,28 | 17,6 | 14,45 | 90,0 | 1808 | 11,4 |
| 4 | 1,42 | 16,2 | 14,44 | 89,8 | 1979 | 11,3 |

Таблица 3. Характеристики сплава ВК10 ОМ, при испытаниях на сжатие.

| Номер партии образцов | Условный предел текучести $R_{C0,1}$ | Предел прочности при сжатии R_{cm} | Удельная работа пластической деформации $(A_{пл})_{уд}$, МДж/м ³ | Удельная полная работа деформации, $(A_{пол})_{уд}$, МДж/м ³ | Предельная пластическая деформация, $\epsilon_{пл}$, % | Предельная общая деформация ϵ , % |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--|---|--|
| 1 | 4050 | 4630 | 17,6 | 56,5 | 0,4 | 1,2 |
| 2 | 3700 | 4500 | 14,0 | 51,2 | 0,3 | 1,1 |
| 3 | 4130 | 4780 | 17,8 | 56,6 | 0,4 | 1,2 |
| 4 | 4080 | 4730 | 17,5 | 56,2 | 0,4 | 1,1 |

Таблица 4. Характеристики структуры сплава ВК10 ОМ, спеченого в различных условиях.

| Номер партии образцов | Объёмная доля пор, % | Количество пор >50 мкм | Размер кобальтовой фазы L мкм | Содержание свободного углерода, % | Размер отдельных крупных зерен или их скоплений, мкм |
|-----------------------|----------------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--|
| 1 | В2 0,2 | 51, 78, 81 | 0,2–0,5 | 0,1 | 10–15 |
| 2 | А2 0,1 | нет | 0,2–0,5 | 0,1 | 15–20 |
| 3 | А2 0,1 | 54 | 0,2–0,5 | нет | 10–12 |
| 4 | А1 0,02 | нет | 0,2–0,5 | нет | 10–15 |

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что все характеристики образцов, спеченных в водороде (партия 1), кроме твердости, находятся на уровне соответствующих характеристик базового сплава ВК10 ОМ (см. табл. 1). Применение ТКО для этих же образцов (партия 2) привело к незначительному увеличению среднего размера зерен WC, прочности при изгибе (на 10 %), а также снижению коэрцитивной силы, твердости, трещиностойкости и пластичности сплава.

Спеченный в вакууме сплав (партия 3) обладал большей твердостью, прочностью на сжатие, и такой же прочностью при изгибе и пластичностью и сплав спеченным в водороде. ТКО под давлением 2,5 МПа аргона образцов, предварительно спеченных аналогичным способом в вакууме как и ТКО образцов после водородного спекания, приводит к повышению прочности при изгибе и снижению твердости, прочности при сжатии, трещиностойкости и пластичности

Из анализа характеристик структуры образцов (см. табл. 4) следует, что образцы, спеченные в водороде, имеют наибольшую остаточную пористость, содержат крупные (более 50 мкм) поры и свободный углерод (0,1 %).

В отдельных образцах (рис. 2 а) была обнаружена так называемая углеродная пористость. При спекании образцов в вакууме (партия 3 в табл. 3) и последующей ТКО (партия 4 в табл. 3) в их структуре не содержится включений свободного углерода, т. е. наличие последнего в структуре образцов первых двух партий (рис. 2 а) обусловлено средой спекания.

Следует отметить, что интервал значений прочности при изгибе наибольший для образцов, спеченных в водороде (партия 1) – 400 МПа, а наименьший – 200 МПа – у образцов, спеченных в вакууме и прошедших ТКО (партия 4). Соответственно наименьший модуль Вейбулла (m), для прочности при изгибе образцов партии 1 – $m = 4$, а наибольший – для образцов партии 4 $m = 7$. Наибольший предел прочности при изгибе образцов партии 4, (см. табл. 1), однако не достигает прочности при изгибе экспериментальных российских сплавов ВК10 ВХ, ВК10 ТХ, а тем более, сплавов производства Швеции и США (см. табл. 1).

Общим для всех образцов, независимо от условий спекания, является одинаковый максимальный размер кобальтовой прослойки, а также наличие крупных (более 10 мкм) отдельных зерен WC и их скоплений.

Анализ микроструктуры сплава BK10 OM (рис. 2) подтверждает приведенные результаты о формировании неоднородной зеренной структуры в выбранных условиях спекания.

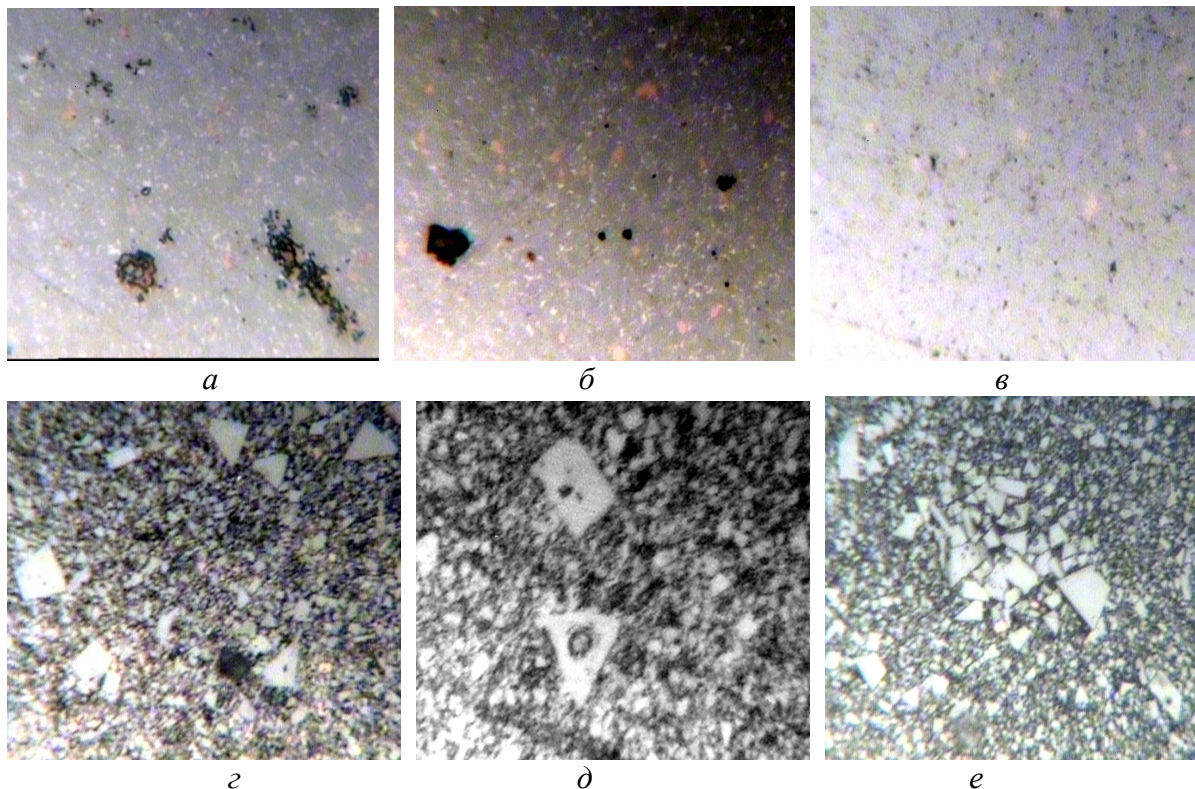


Рис. 2. Микроструктура сплава BK10 OM: а - в – нетравленный шлиф; г - е – травленный шлиф в реактиве Мураками; а, г – после спекания в водороде, б, д – после спекания в вакууме; в, е – ТКО после водородного спекания. ($\times 1600$)

Таким образом, наличие в сплаве BK10 OM 1 % (по массе) карбидных добавок не препятствует локальному росту зерен WC и увеличению размера кобальтовой прослойки в условиях одинакового температурного режима твердо- и жидкофазного спекания. Как и следовало ожидать, ТКО под давлением газа 2,5 МПа сплава BK10 OM как после водородного спекания (партия 1), так и после вакуумного приводит с одной стороны, к ликвидации крупных пор, уменьшению остаточной пористости в их структуре, а с другой – к локальному увеличению зерен карбида вольфрама, однако при этом не влияет на включения свободного углерода.

Разрушение всех образцов независимо от технологии их спекания происходит в основном по интеркристаллитному механизму, а карбидных зерен размером более 5 мкм – по транскристаллитному. При этом фасетки разрушения отдельных крупных карбидных зерен имеют различную форму (рис. 3 б, в), что указывает на их хаотичное размещение в структуре сплава. Однако следует заметить, что зерна WC разрушаются не только по плоскостям, параллельным базисной плоскости, которая, является наиболее хрупкой [13].

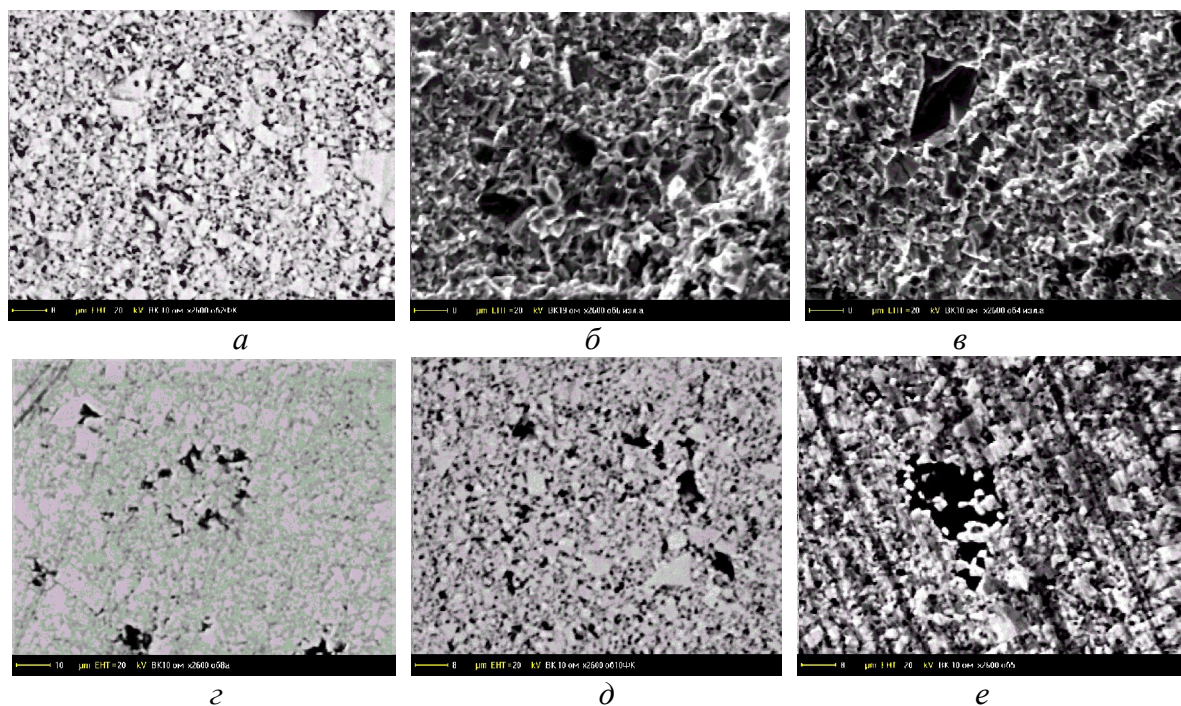


Рис. 3. Структура (а, г, д, е) и фрактограммы (б, в) сплава ВК10 ОМ, спеченного в различных условиях: а - в – метано-водородная среда; г – е – эта же среда плюс ТКО под давлением 2,5 МПа

Обсуждение результатов

Таким образом, при спекании сплава ВК10 ОМ в водороде, вакууме и после ТКО под давлением 2,5 МПа газа в сравнительно одинаковых термокинетических условиях формируется относительно одинаковая по размерам карбидных зерен и кобальтовой прослойки структура. Использование давления газа при ТКО спеченных в водороде и вакууме образцов особо мелкодисперсного сплава ВК10 ОМ несмотря на то, что в его структуре содержится до 1 % ингибитора, как и для мелко- и среднелдисперсных ВК сплавов, приводит к увеличению общей и локальной рекристаллизации зерен карбида вольфрама и ликвидации крупных пор в их структуре. Повышение прочности при изгибе образцов спеченных под давлением газа, обусловлено уменьшением интервала ее значений по сравнению со значениями образцов после спекания в водороде и вакууме вследствие отсутствия в их структуре крупных пор. Считалось, что если при спекании под давлением газа в структуре сплавов ликвидируются крупные поры и уменьшается остаточная пористость, то по аналогии с прочностью при изгибе должна повышаться трещиностойкость.

Снижение трещиностойкости сплавов, спеченных под давлением газа, отмечалось еще в ранних исследованиях этого процесса [11]. Снижение пластичности особо мелкодисперсного сплава ВК10 ОМ после ТКО под давлением газа при стандартной для него температуре жидкофазного спекания нами установлено впервые.

Снижение трещиностойкости и пластичности сплава ВК10 ОМ после ТКО объясняется увеличением количества крупных зерен WC и их скоплений (см. табл. 4, рис. 2 и 3), которые согласно [16] являются наименее слабым звеном в структуре твердого сплава, а кроме того, создают в ней большие термомеханические напряжения, т. е. инициируют зарождение и распространение трещины. Уменьшение трещиностойкости сплава, вероятно, связано с уменьшением остаточной пористости, которая представляет собой единичные микропоры, препятствующие зарождению и распространению трещин. Следует отметить, что к остаточной пористости относятся поры размером менее 25 мкм, в том числе очень мелкие единичные поры, способствующие повышению трещиностойкости сплава [17, 18].

Выводы

В сравнительно одинаковых термокинетических условиях спекания особо мелкодисперсного сплава ВК10 ОМ давление газа не влияет на формирование его зеренной структуры, а только ликвидирует поры в ней. Формирование неоднородной зеренной структуры независимо от условий спекания является основной причиной формирования низкого уровня физико-механических характеристик, а также низких значений ($m = 4-6$) модуля Вейбулла.

Литература

1. Scherbarch S. Moderne Schneidstoffe und Werkzeuge – Wege zur gesteigerten Produktivität // Moderne zerspannungswerkzeuge in optimierten Prozentsketten, – Schmalkalden, – 2002.
2. Фальковский В.А., Клячко Л.И., Хохлов А.М. Тенденции совершенствования твердых сплавов карбид вольфрама – кобальт // Цвет. мет. – 2000. – № 5 – С. 112–114.
3. Goren-Muginstein G.R., Miani F., Caer G. Le // Nanostructured Material. – 1993. – № 3. – P. 217–229.
4. Субмикронные и ультрадисперсные твердые сплавы для микросверл и режущих пластин Г. Гилле. и др. // 15-й Планзее-семинар. – Ройте (Тироль, Австрия) – 2001. –С. 733–767.
5. Krig T. Entwicklungstendenzen bei spanwerkzeugen // Perspektiven der zerspanntechnik. Aachen. – 2002
6. Каталог продукции КЗТС.
7. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. – М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2005. – 416 с.
8. Egami A., Kusaka T., Machida M., Kobayashi K. // Metals and Powder Rept. – 1989. – V. 12. – P. 822–826
9. Fukatsu T., Kobori K., Uebi M. // J. Refractory metals and Hard Materials. – 1991. – V. 10. – P. 57–60
10. Comparison of the properties of ultrafine and conventional hardmetals Missol W. , Karwata T. , Krajzel J. , Vujok J. // Proc. Of the 1998 PM World Congress, Spain. – 1998. – V. 4 – P. 152–157.
11. Kolaska H., Dreyer K., Schaaf G. // The combined sintering YIP process in the production hard metals and ceramic // pmi. – 1989. –V. 21. – № 1. – P. 22–28.
12. Прокопив Н.М., Бондаренко В.П., Харченко О.В., Гнатенко И.А. Влияние термокомпрессионной обработки на структуру и свойства сплава WC–Co с добавками Cr₃C₂ // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 6. – С. 47–51.
13. Лаптев А.В. Особенности формирования структуры и свойств сплавов WC–Co при твердофазном спекании // Порошковая металлургия. –2007. – № 9/10.
14. Бондаренко В.П., Павлоцкая Э.Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – К: Наук. думка, 1995. – 202 с.
15. Бондаренко В.П., Прокопив Н.М., Павлоцкая Е.Г. Компрессионное спекание твердых сплавов при давлении азота до 1,2 МПа // Инструментальный світ. – 2000. – № 8 – С. 4–6.
16. Бондаренко В.П., Прокопив Н.М., Харченко О.В. Термокомпрессионная обработка твердых сплавов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – Вып. 7. – С. 252–256.
17. Лошак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. Киев: Наук. думка, 1984. – 328 с.
18. Чапорова И.Н., Чернявский К.С. Структура спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с.
19. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М. Изд-во МИСиС, 2004. – 464 с.

Поступила 17.05.08