

УДК 669.018.2

І. В. Андрєєв (м. Київ)
aigor@i.ua

Вплив термічної обробки вихідної вольфрамвмісної сировини на структуру і властивості твердих сплавів типу WC–Co з особливо дрібнозернистою структурою

Запропоновано спосіб одержання вольфрамових твердих сплавів типу WC–Co з особливо дрібнозернистою структурою при застосуванні в процесі обробки вихідних компонентів гомогенізуючого відпалу, що дозволяє одержати особливо дисперсну вольфрамвмісну складову. Таким чином вдалося уникнути тривалого розмелу твердосплавної шихти та одержати сплави з високими показниками фізико-механічних властивостей.

Ключові слова: *твердий сплав, термічна обробка, вольфрамат кобальту, спікання.*

ВСТУП

Серед різномаяття марок спечених твердих сплавів на основі карбїду вольфраму з кобальтовою зв'язкою широке застосування знайшли сплави з особливо дрібнозернистою структурою ($d_{WC(сеп)} < 1$ мкм). Такі матеріали характеризуються поєднанням високих значень твердості, міцності при згині та стиску у порівнянні із класичними сплавами із середньозернистою структурою ($d_{WC(сеп)} \approx 2,5$ мкм). Завдяки цьому сплави з особливо дисперсною структурою знайшли широке застосування у металообробному інструменті та апаратах високого тиску для синтезу надтвердих матеріалів.

В класичному варіанті процес одержання сплавів з особливо дрібнозернистою структурою подібний до типового процесу виготовлення твердих сплавів. Для запобігання аномальному росту зерен сплавів в процесі рідкофазного спікання застосовують інгібітори росту – карбїди хрому, танталу, ванадію та ін. [1], що дозволяє знизити активність росту зерна карбїду WC шляхом їх перекристалізації (тобто розчиненню дрібних зерен і осадженню WC на крупних зернах) [2, 3]. Встановлено оптимальні склади і відсотковий вміст інгібіторів для забезпечення необхідної дисперсної структури та високих фізико-механічних властивостей спечених сплавів. Однак відомі недоліки технології виробництва твердих сплавів, такі як використання сажі в якості карбюризатора, необхідність тривалого перемішування шихти та тривалого розмелу шихти (більше 120 год) для отримання дисперсного карбїду вольфраму суттєво ускладнюють можливості одержання якісних особливо дрібнозернистих сплавів WC–Co [4, 5].

В останній час досить високу ефективність показала технологія суміщеного процесу відновлення-вуглецювання оксиду вольфраму з металом-зв'язкою (Co, Ni) [6]. Це дозволило виключити з технологічної ланки виготовлення твердих сплавів сажу і тим самим позбутися у структурі спеченого сплаву вільного вуглецю. Крім того, безсажовий метод виготовлення твердих спла-

вів є більш екологічним. В [7] авторами встановлено, що при відпалі вольфрамвмісної сировини (WO_3 , H_2WO_4) з оксидами металу-зв'язки (Co_3O_4 , Co_2O_3) утворюється складний оксид – вольфрамат кобальту $CoWO_4$. Це дало змогу забезпечити рівномірний розподіл компонентів сплаву на хімічному рівні і, відповідно, високі фізико-механічні властивості сплаву. Водночас з аналізу результатів досліджень, виконаних в [7], виявлено, що мікроструктура сплаву, виготовленого із суміші оксидів вольфраму та кобальту через утворення $CoWO_4$ є більш дрібнозернистою, що, можливо, обумовлено високою дисперсністю вольфрамату кобальту. Таким чином, використання описаної в [7] методики підготовки сумішей оксидів вольфраму та кобальту, може дати позитивний результат і у виготовленні твердих сплавів з особливо дисперсною структурою.

Метою запропонованої роботи є дослідження впливу застосування попередньої, перед процесом вуглецювання, термічної обробки суміші вихідних кисеньвмісних складових сплавів WC–Co на формування структури та фізико-механічних властивостей вказаних сплавів.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для проведення досліджень впливу гомогенізуючого відпалу сумішей оксидів вольфраму і кобальту на формування структури і властивостей особливо дрібнозернистих сплавів WC–Co було виготовлено зразки сплаву складу $94WC + 6Co$ ¹. Для цього вольфрамвмісну сировину змішано у відповідній пропорції з порошком Co. Одержану суміш було піддано термічній обробці у муфельній електропечі та направлено на вуглецювання. Одержану твердо-сплавну суміш після вуглецювання у рівноважному метановодневому газовому середовищі, рекомендованого в [6], розмелювали протягом 48, 72 і 96 год з метою встановлення оптимальної тривалості розмелу суміші, виготовленої на основі оксиду $CoWO_4$. Для запобігання аномального росту зерна карбіду WC в процесі рідкофазного спікання до складу сумішей на стадії розмелу додавали добавки інгібіторів росту зерен WC двох складів: $0,2Cr_3C_2 + 0,2VC$ та $0,2TaC + 0,2VC$. Після процесу розмелу суміші сушили та замішували із пластифікатором для покращення пресування. В якості пластифікатора використовували розчин синтетичного каучуку в бензині. З підготовлених для пресування сумішей пресували зразки розміром $5 \times 5 \times 35$ мм, які придатні для визначення фізико-механічних властивостей спечених сплавів. Спікання спресованих зразків здійснювали у вакуумі при залишковому тиску 2,6 Па, температурі 1360 °C та витримці при температурі спікання 20 хв. Твердість спечених зразків визначали по Роквелу (шкала А), границю міцності під час згину визначали на зразках типу А (стандарт ІСО 3327) [8]. Всі методики визначення фізико-механічних властивостей сплавів, застосованих в даній роботі, є загальноприйнятими в порошковій металургії.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати визначення фізико-механічних властивостей і металографічних досліджень спечених зразків сплавів наведено в табл. 1–3 та на рис. 1, 2.

Уже при тривалості розмелу 48 год досягнуто всі необхідні фізико-механічні властивості особливо дрібнозернистих сплавів типу ВК6 та середній розмір зерна карбідної фази на рівні 0,75 мкм, що підтверджується також і значеннями коерцитивної сили спечених зразків (див. табл. 1–3).

¹ Тут і далі склад сплавів наведено в % (за масою).

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості спечених зразків

Добавка (інгібітор)	Тривалість розмелу, год	Густина ρ , г/см ³	Коерцитивна сила H_{cm} , А/см	Твердість HRA
VC, Cr ₃ C ₂	48	14,90	216	90,5
	72	15,00	240	91,3
	96	15,00	230	91,2
VC, TaC	48	14,90	200	90,5
	72	15,00	210	90,5
	96	14,90	210	90,5

Таблиця 2. Границі міцності спечених зразків під час згину та стиску

Добавка (інгібітор)	Тривалість розмелу, год	Границя міцності, МПа	
		при згині R_{bm}	при стиску R_{cm}
VC, Cr ₃ C ₂	48	1300	4700
	72	1350	4600
	96	1600	4700
VC, TaC	48	1750	4600
	72	2400	4800
	96	1600	3500

Таблиця 3. Металографічні дослідження твердосплавних зразків

Характеристика добавки (інгібітору)	Тривалість розмелу, год	Ступінь пористості, % (по об'єму)	Розподіл зерен по класах зернистості в % в залежності від величини зерна, мкм					Середній розмір зерна карбідної фази d_{WC} , мкм
			0,5	1	2	3	4–5	
VC, Cr ₃ C ₂	48	В-2 0,04	63	31	5	1	–	0,755
	72	А-1 0,02	65	30	3	2	–	0,745
	96	А-2 0,04	64	34	2	–	–	0,700
VC, TaC	48	Д-3 0,04	61	34	3	1	1	0,780
	72	А-1 0,02	60	38	2	–	–	0,720
	96	Д-2 0,02	55	32	12	1	–	0,865

Мікроструктура спечених зразків (див. рис. 1, 2) є типовою для твердих сплавів типу WC–Co. Збільшення тривалості розмелу до 96 год не приводить до помітної зміни середнього розміру d_{WC} зерна карбідної фази. Навпаки, відбувається деяке збільшення значення d_{WC} у сплаві із додаванням в якості інгібіторів росту зерна карбідів TaC, VC (див. табл. 3). Це може бути обумовлено збільшенням кількості дефектів частинок карбіду WC в процесі розмелу та, відповідно, інтенсифікуванням росту зерен карбіду WC в процесі рідкофазного спікання шляхом перекристалізації через рідку фазу. Варто відмітити також і деяке зниження значень міцнісних характеристик під час згину R_{bm} та стиску R_{cm} (рис. 3). В той же час, фізико-механічні властивості зразків сплавів, виготовлених із додаванням в якості інгібіторів карбідів

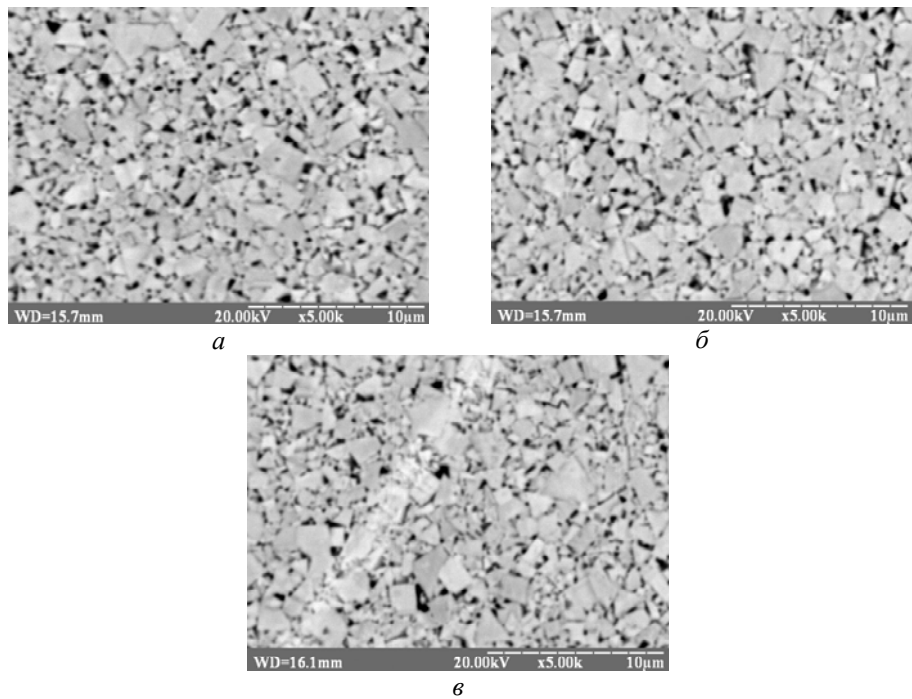


Рис. 1. Мікροструктура сплавів ВК6 (VC, Cr₃C₂): розмел 48 (а), 72 (б), 96 (в) год.

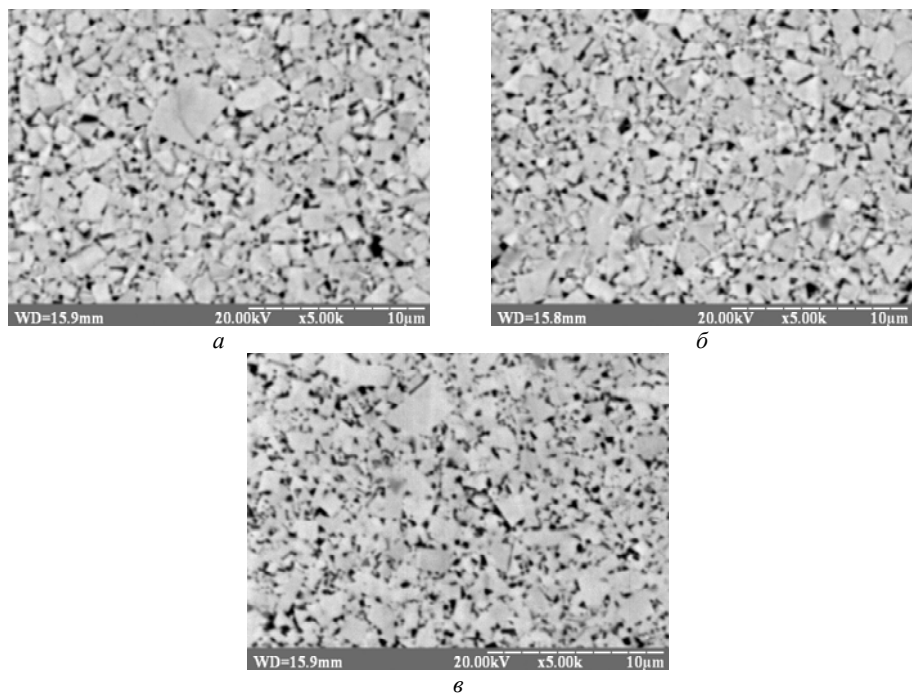


Рис. 2. Мікροструктура сплавів ВК6 (VC, TaC): розмел 48 (а), 72 (б), 96 (в) год.

Cr₃C₂, VC, дещо зростають із збільшенням тривалості розмелу від 48 до 96 год (рис. 4). Але ці значення границі міцності під час згину та під час сти-ску є нижчими ніж при застосуванні карбіду танталу як легуючої добавки (див. табл. 2, рис. 3). При цьому твердість *HRA* одержаного сплаву є дещо

вищою. Це явище можна пояснити іншою природою карбіду хрому Cr_3C_2 , а також тим, що застосування карбіду хрому Cr_3C_2 як легуючої добавки приводить до одержання більш твердих, але і, водночас, більш крихких сплавів [1, 4]. Аналізуючи одержані результати випробування зразків сплавів на стиск, можна відмітити, що границі міцності під час стиску є практично однаковими – 4600–4800 МПа (див. табл. 2). Тільки у зразках сплаву з добавками TaC , VC , виготовлених із застосуванням 96-ти годинного розмелу, зниження міцності при стиску. Це обумовлено деяким погіршенням структурного стану спеченого сплаву. Імовірно, в дрібнозернистому матеріалі наявність навіть незначного збільшення кількості дефектів є критичним. Таким чином, застосування перед процесом відновлення-вуглецювання гомогенізуючого відпалу суміші оксидів вольфраму і кобальту дозволяє одержати якісні тверді сплави з особливо дрібнозернистою структурою.

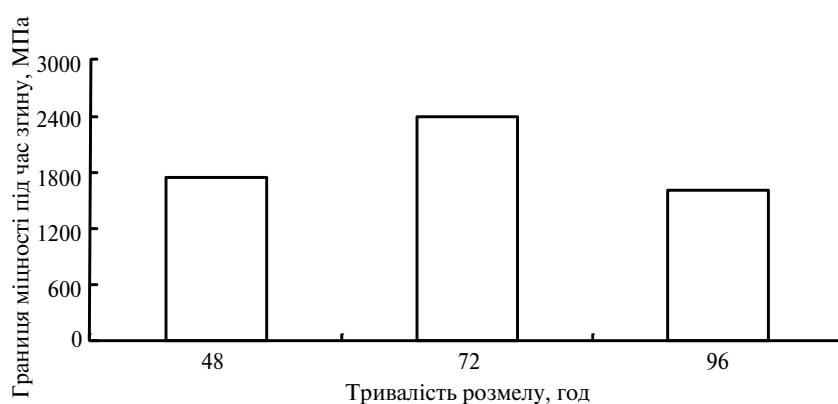


Рис. 3. Залежність границі міцності від тривалості розмелу сплаву ВК6, виготовленого з додаванням в карбідів TaC , VC як інгібітора.

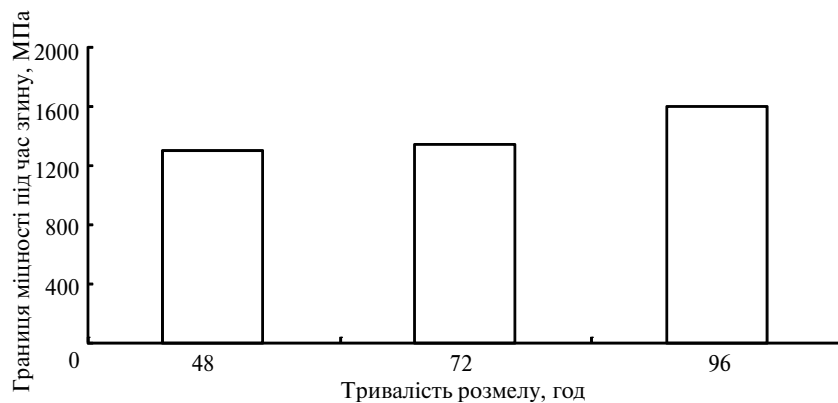


Рис. 4. Залежність границі міцності від тривалості розмелу сплаву ВК6, виготовленого з додаванням карбідів Cr_3C_2 , VC як інгібітора.

ВИСНОВКИ

При дослідженні впливу умов обробки вихідної вольфрамвмісної сировини на структуру і фізико-механічні властивості особливо дрібнозернистих твердих сплавів типу WC-Co встановлено, що гомогенізуючий відпал суміші оксидів вольфраму і кобальту сприяє одержанню високодисперсної оксидної вольфрамвмісної шихти завдяки утворенню вольфрамату кобальту CoWO_4 .

Це дає можливість при застосуванні низькотемпературного суміщеного процесу відновлення-вуглецювання отримати особливо дрібнозернисту твердо-сплавну суміш типу WC-Co, а також уникнути тривалого розмелу твердо-сплавної шихти, відповідно знизити шкідливий наміл футерування розмельного млина і уникнути потрапляння забруднюючих домішок у шихту, що позитивно позначилось на фізико-механічних властивостях спечених твердих сплавів.

Предложен способ получения вольфрамовых твердых сплавов типа WC-Co с особо мелкозернистой структурой при использовании в процессе обработки исходных компонентов гомогенизирующего отжига, что позволило получить особо дисперсную вольфрамсодержащую шихту. Таким образом удалось избежать длительного размела твердосплавной смеси и получить сплавы с высокими показателями физико-механических свойств.

Ключевые слова: твердый сплав, термическая обработка, вольфрамат кобальта, спекание.

The paper proposes a method for producing tungsten cemented carbides such as WC-Co with ultrafine structure by applying to the initial processing components homogenizing annealing, thus yielding ultrafine tungsten-based charge. Thus, it was possible to avoid prolonged grinding carbide mixture and obtain cemented carbides with high rates of physical and mechanical properties.

Keywords: cemented carbides, homogenizing annealing, tungsten-cobalt substance, sintering.

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
2. Lassner E., Schubert W. D. Tungsten. – New York: Kluwer, 1999. – 422 p.
3. Ou X. Q., Song M., Shen T. T. et al. Fabrication and mechanical properties of ultrafine grained WC-10Co-0.45Cr₃C₂-0.25VC alloys // Int. J. Refr. Metals Hard Mater. – 2011. – 29, N 2. – P. 260–267.
4. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 414 с.
5. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
6. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно-контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 204 с.
7. Андреев И. В., Бондаренко В. П., Савчук И. В. и др. Влияние гомогенизирующего отжига смесей оксидов вольфрама и кобальта на структуру и свойства твердых сплавов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 389–394.
8. Фомина О. И., Суворова С. Н., Турецкий Я. М. Порошковая металлургия. Энциклопедия международных стандартов. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 312 с.

Ін-т надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 03.02.15