

УДК 669.018.025

**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України<sup>1</sup>; **М. О. Юрчук**, канд. техн. наук<sup>1</sup>;  
**Л. Л. Сотникова**, інж.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>ДНВП «Алкон-твердосплав», м. Київ, Україна

## ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ СПЕЧЕНИХ ТВЕРДОСПЛАВНИХ ВИРОБІВ У ВИГЛЯДІ КІЛЕЦЬ ІЗ РІЗНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ОБМЕЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УСАДКИ

*The possibility to prepare high-quality cemented carbide products by the method which assures 100 % degree of limitation on shrinkage in sintering is shown. The alloys so prepared are more fine-grained. Possibilities of widening the ranges of using available molds in the cemented carbide production are opened up.*

Не дивлячись на те, що в практиці твердосплавного виробництва метод спікання з обмеженням процесу усадки використовується давно [1,2] і особливо широко – в дрібносерійному виробництві, коли не вигідно виготовляти нову прес-форму, систематизованих досліджень впливу ступеня заневолювання на властивості сплавів не проводилось. Тому метою даної роботи було встановити ступінь впливу ступеню заневолювання усадки на властивості твердих сплавів.

### Методика проведення досліджень

Для проведення експериментів використали твердосплавні суміші ВК6 та ВК15 серійного виробництва. Для визначення середнього розміру зерна карбиду вольфраму в суміші застосували метод ртутної порометрії [3]. Значення середнього розміру зерна карбиду 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 –  $2,1 \pm 0,1$  м<sup>2</sup>/г. У суміші твердого сплаву ВК15 середній розмір зерна карбиду 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 –  $1,9 \pm 0,1$  м<sup>2</sup>/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 замішували на 5 % розчині синтетичного каучуку в бензині, додаючи до 1 кг суміші 150 мл розчину.

Кількість загального вуглецю ( $C_{заг}$ ) у вихідній суміші та в складі спечених сплавів визначили абсорбційно-газооб'ємним методом [4]. Для визначення загального вуглецю в експериментальних зразках спечених сплавів останні подрібнювалися в твердосплавній ступці шліфованих 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 впливу ступеня заневолювання усадки спікали вироби у вигляді кілець із розрахунковими кінцевими розмірами  $\varnothing_{зовн} = 31,2$  мм;  $\varnothing_{внутр} = 21,2$  мм; висотою  $H = 10$  мм із твердих сплавів ВК6 та ВК15. Величину обмеження усадки розраховували за формулою:

$(\varnothing_{внутрішній\ сирого\ заготовки} - \varnothing_{внутрішній\ спеченої\ заготовки}) \times \text{ступінь заневолювання усадки.}$

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

Марка сплаву	Кількість загального вуглецю ( $C_{\text{зар}}$ ), % (по масі)		
	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

В наших дослідах вона становила 0; 5; 15; 30; 50; 80 і 100 %. Обмеження усадки забезпечували графітовими оправками з відповідно підрахованими зовнішніми діаметрами, встановленими всередині спресованого кільця. З метою ліквідації можливості захвату частинок графітової підсіпки кільцем під час його усадки, які можуть скупчуватись між кільцем та графітовою оправкою і спотворити чистоту експерименту, в нижній частині кільця (що лежить на графітовій підкладці) по внутрішньому діаметру було виконано фаску радіусом близько 1 мм. З такою самою фаскою було виготовлено нижню частину графітової оправки. Для мінімізації коефіцієнта тертя під час усадки кільця поверхню графітової підкладки, на якій проходило спікання, було попередньо відшліфовано і натерто дрібним пластинчастим графітом.

Процес спікання проводився в промисловій прохідній печі в контрольованому метановодневому середовищі. Температура спікання сплаву ВК6 становила 1440 °С, сплаву ВК15 – 1380 °С. Вимірювання температури нагріву проводили за допомогою вольфрам-ренієвої термомпари, час спікання сиановив 120 хв. Усі заготовки з різним ступенем обмеження усадки спікались одночасно.

Значення коерцитивної сили  $H_{\text{см}}$  (кА/м), густини спечених заготовок  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>), твердості за Роквеллом (шкала А) НРА визначили за стандартною методикою. Вміст вільного вуглецю у структурі сплавів, значення пористості, характер розподілу кобальтової фази, наявність  $\eta_1$ -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 шліфі 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 ( $\bar{d}_{\text{WC}}$ ), об'ємної частки карбідної складової (WC-фази) ( $V_{\text{VWC}}$ ), об'ємної частки зв'язки (Co-фази) ( $V_{\text{VCo}}$ ), 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 ( $\bar{L}_{\text{Co}}$ ) і відносної частки контактної поверхні ( $C_{\text{WC-WC}}$ )–коефіцієнта суміжності.

#### **Властивості тврдосплавних кілець, спечених з різною величиною обмеження процесу усадки**

100 % заневолювання під час спікання тврдосплавних кілець призвело до зменшення площі поперечного перерізу кілець із сплаву ВК6 на 9 % і на 12 % кілець із сплаву ВК15.

Значення густини тврдосплавних кілець із твердих сплавів ВК6 і ВК15 із збільшенням ступеня обмеження усадки мають тенденцію до зменшення, а коерцитивної сили – до збільшення (табл. 2).

Таблиця 2. Значення густини ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), коерцитивної сили ( $H_{см}$ , кА/м) і твердості за Роквеллом (HRA) твердосплавних кілець із твердих сплавів ВК6, ВК15 після спікання з різною величиною обмеження усадки сплаву

Марка сплаву і температура його спікання	Величина обмеження усадки сплаву, %	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Коерцитивна сила $H_{см}$ , кА/м	Твердість за Роквеллом HRA (шкала А)
ВК6, $T_{сп}=1440$ °С	0	14,83±0,2	11,5±0,1	89,6±0,6
	5	14,82±0,2	11,6±0,1	89,5±0,6
	15	14,82±0,2	11,6±0,1	89,4±0,6
	30	14,81±0,2	11,7±0,1	89,4±0,6
	50	14,81±0,2	11,7±0,1	89,1±0,6
	80	14,80±0,2	11,9±0,1	88,9±0,6
	100	14,79±0,2	11,9±0,1	88,9±0,6
ВК15, $T_{сп}=1360$ °С	0	14,01±0,2	8,3±0,1	86,3±0,6
	5	14,00±0,2	8,5±0,1	86,5±0,6
	15	13,97±0,2	8,7±0,1	86,7±0,6
	30	13,96±0,2	9,0±0,1	86,9±0,6
	50	13,90±0,2	9,1±0,1	86,9±0,6
	80	13,89±0,2	9,2±0,1	87,0±0,6
	100	13,87±0,2	9,4±0,1	87,1±0,6

Значення твердості за Роквеллом (HRA) твердосплавного кільця із сплаву ВК6 із збільшенням величини обмеження процесу усадки має тенденцію до зменшення, а із сплаву ВК15 до збільшення (табл. 2), хоча значення твердості завше перебувають у межах довірчої границі випадкової похибки вимірювання.

Хімічний склад сплавів після спікання з різною величиною обмеження усадки практично не змінився. Кількість загального вуглецю в порошках, отриманих подрібненням експериментальних зразків, перебувала в межах, характерних для сплавів, що випускаються серійно: у сплаві ВК6 від 5,65 до 5,85 % (по масі), у сплаві ВК15 від 5,1 до 5,3 % (по масі). Вміст вільного вуглецю у структурі сплавів, визначений по нетравлених шліфах, після спікання з різною величиною обмеження процесу усадки також не змінився й перебуває в межах, характерних для сплавів, що випускаються серійно (0,2 %). В експериментальних зразках сплавів  $\eta_1$ -фази не виявлено.

Характеристики структури сплавів, визначені по шліфу, наведено в табл. 3.

Вміст пор розмірами до 50 мкм, а також пори з розмірами від 50 до 100 мкм після вільного спікання перебуває в межах, характерних для сплавів, що випускаються серійно (0,2 % і по одній порі розміром 100–104 мкм відповідно). Після спікання твердосплавних кілець з різною величиною обмеження усадки пори на шліфах розмірами до 50 мкм та від 50 до 100 мкм зникають.

Розподілення перерізів зерен тугоплавкої складової по розмірах в сплавах після вільного спікання перебуває в межах, характерних для промислових середньозернистих твердих сплавів. Після спікання твердосплавних кілець із різною величиною обмеження сплави стають більш дрібнозернистими (табл. 3), але незначно. Тому значення ширини прошарку зв'язки практично не змінюється (табл. 3).

Таблиця 3. Структурні характеристики твердосплавних кілець із твердих сплавів ВК6, ВК15 після спікання з різною величиною обмеження усадки сплаву

Марка сплаву і температура його спікання	Обмеження усадки сплаву, %	Кількість пор розмірами		Розподілення перерізів зерен карбіду вольфраму по розмірах в %						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	
ВК6, T <sub>сп</sub> =1440 °C	0	0,2	1 пора 104 мкм	–	48	21	15	14	2	0,5–1,0
ВК6, T <sub>сп</sub> =1440 °C	5	–	–	–	48	21	16	14	1	0,5–1,0
	15	–	–	–	50	23	17	9	1	0,5–1,0
	30	–	–	–	50	23	18	8	1	0,5–1,0
	50	–	–	–	50	22	17	10	1	0,5–1,0
	80	–	–	–	51	23	17	8	1	0,5–1,0
	100	–	–	–	52	23	18	6	1	0,5–1,0
ВК15, T <sub>сп</sub> =1360 °C	0	0,2	1 пора 100 мкм	–	41	22	17	16	4	0,5–1,0–2,0
	5	–	–	–	41	23	17	15	4	0,5–1,0–2,0
	15	–	–	–	42	23	18	14	3	0,5–1,0–2,0
	30	–	–	–	42	22	17	15	4	0,5–1,0–2,0
	50	–	–	–	43	22	17	15	3	0,5–1,0–2,0
	80	–	–	–	44	23	17	14	2	0,5–1,0–2,0
	100	–	–	–	45	24	18	12	1	0,5–1,0–2,0

Стереологічні характеристики структури матеріалу кілець наведено в табл. 4. З метою розширення уявлень про зміни стереологічних характеристик структури матеріалу кілець, що сталися після спікання, дослідження проводили на перерізі кільця в трьох точках (рис. 1).

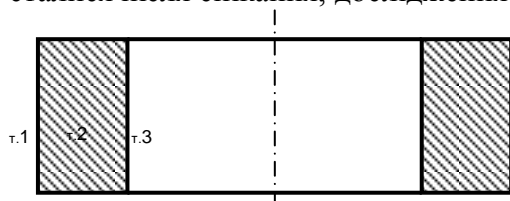


Рис. 1. Схема розміщення точок, в яких проводилось дослідження структури твердосплавних кілець.

Точка 1 розташована біля зовнішньої поверхні кільця (по зовнішньому діаметру); точка 2 посередині перерізу кільця і точка 3 – біля внутрішньої поверхні кільця (по зовнішньому діаметру).

Значення середнього розміру перерізу зерен тугоплавкої складової сплавів, питомих поверхонь міжфазних та міжкарбідних границь, середнього умовного розміру товщини про-

шарку зв'язки та відносної частки контактної поверхні зерен тугоплавкої складової сплавів наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Стереологічні характеристики твердосплавних кілець із твердих сплавів ВК6, ВК15 після спікання з різною величиною обмеження усадки сплаву

Марка сплаву і температура його спікання	Обмеження усадки сплаву, %	Середній розмір зерна WC $\bar{d}_{WC}$ , мкм	Питома поверхня між фазних границь $\sum S_{WC-Co}$ , мкм <sup>2</sup> /мкм <sup>3</sup>	Питома поверхня між карбідних границь $\sum S_{WC-WC}$ , мкм <sup>2</sup> /мкм <sup>3</sup>	Середній умовний розмір товщини прошарків Co-фази $\bar{L}_{Co}$ , мкм	Відносна частка контактної поверхні $S_{WC-WC}$ , %
ВК6, $T_{сп} = 1440^\circ\text{C}$	0	2,41±0,1	0,19±0,1	0,91±0,1	1,80±0,1	63±1
	5	2,40±0,1	0,20±0,1	0,88±0,1	1,76±0,1	62±1
	15	2,39±0,1	0,21±0,1	0,84±0,1	1,73±0,1	61±1
	30	2,38±0,1	0,22±0,1	0,79±0,1	1,50±0,1	58±1
	50	2,37±0,1	0,25±0,1	0,73±0,1	1,37±0,1	55±1
	80	2,35±0,1	0,26±0,1	0,88±0,1	1,30±0,1	53±1
	100	2,33±0,1	0,27±0,1	0,65±0,1	1,20±0,1	51±1
ВК15, $T_{сп} = 1360^\circ\text{C}$	0	2,20±0,1	0,83±0,1	0,82±0,1	2,34±0,1	51±1
	5	2,15±0,1	0,85±0,1	0,79±0,1	2,30±0,1	51±1
	15	2,10±0,1	0,87±0,1	0,71±0,1	2,22±0,1	49±1
	30	1,89±0,1	0,93±0,1	0,65±0,1	2,16±0,1	47±1
	50	1,63±0,1	1,10±0,1	0,59±0,1	2,10±0,1	45±1
	80	1,55±0,1	1,20±0,1	0,53±0,1	2,02±0,1	43±1
	100	1,38±0,1	1,30±0,1	0,47±0,1	1,96±0,1	41±1

#### Обговорення результатів дослідження

В результаті проведених досліджень встановлено, що навіть 100 % обмеження усадки в процесі спікання не приводить до руйнування виробів із твердих сплавів марок ВК6 і ВК15 у вигляді кілець.

При цьому із збільшенням ступеня обмеження усадки в обох сплавах уже при 5,0 % обмеження зникала як дрібна, так і крупна пористість, але густина сплавів зменшувалась. Хоча зменшення густини сплавів перебуває в межах похибки вимірювання, але і ця тенденція чітко виявляється для обох досліджуваних сплавів, причому для сплаву ВК15 вона більш виражена, ніж для сплаву ВК6. На наш погляд, така тенденція обумовлена тим, що дрібна і крупна пористість у сплаві не зникає зовсім, а лише трансформується в дрібнішу субмікропористість, яка при збільшенні в 100–200 крат не спостерігається. Ця трансформація пористості відбувається за рахунок того, що в разі обмеження усадки в кільці виникають значні тангенціальні напруження, які за температури існування рідкої фази в сплаві приводять до зміщення частин пори одна відносно другої і пора подрібнюється на кілька пор меншого розміру. Тому можна вважати, що базова щільність сплаву в процесі спікання з обмеженням усадки не зменшується. Крім того, за зменшення середнього розміру зерен карбіду вольфраму, питомої поверхні міжкарбідних границь та відносної частки контактної поверхні в сплавах теж можуть виникати субмікропори, яких за стандартного методу дослідження пористості не видно, але вони є і приводять в цілому до зменшення густини за збільшення ступеня обмеження усадки.

На відміну від густини значення коерцитивної сили в сплавах збільшилось. Таке підвищення добре корелює зі зменшенням середнього розміру зерна карбїду вольфраму і відповідно з товщиною прошарків кобальтової складової.

Певне відхилення від загальної закономірності має встановлена тенденція до зниження значення твердості (HRA) сплаву ВК6, в той час як у сплаві ВК15 значення твердості підвищується. Слід відзначити, що зміна значення твердості сплавів також перебуває в межах похибки вимірювання. Проте підвищення твердості в сплаві ВК15 можна пояснити зменшенням середнього розміру зерна карбїду вольфраму, яке досягає 37 %, а в сплаві ВК6 це зменшення становить лише 3,3 %. Вірогідно субмікропористість сплаву ВК6 має більший вплив на твердість ніж зменшення середнього розміру зерна карбїду вольфраму і ці обставини призводять до тенденції зниження значення твердості.

### **Висновки**

1. Використання способу обмеження усадки твердосплавних кілець від 5 до 100 % дозволяє отримати безпористі тверді сплави ВК6 і ВК15 з більш дрібнозернистою структурою.
2. Кількість вуглецю в сплавах за використання описаного способу обмеження усадки практично не змінюється.
3. Зміна фізико-механічних властивостей сплавів перебуває в межах похибки експерименту.
4. Значно змінюються стереологічні характеристики структури сплавів, але їх вплив на твердість не виходить за межі похибки експерименту. Можливо, це вплине на характеристики міцності, але для цього треба провести додаткові експерименти.
5. Результати досліджень дають можливість значно розширити межі використання існуючих прес-форм у твердосплавному виробництві.

### **Література**

1. Бондаренко В. П., Сирота К. И., Яремчук А. А. и др. Особенности технологии изготовления и вопросы организации производства твердосплавных колец большого диаметра // Твердосплавная штамповая оснастка в электротехнической промышленности. – Таллин: ЭстНИИ ПТИ, 1975. – С. 42–43.
2. Артюхов В. П., Бондаренко В. П., Семенченко Н. И., Яремчук А. А. Изготовление твердосплавных колец больших диаметров с ограничением усадки при спекании // Технология изготовления твердосплавных изделий. – К.: ИСМ АН УССР, 1978. – С. 102–107.
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.

*Поступила 04.07.07.*