

УДК 661.665.3

В.И. Ковтун, канд. техн. наук, **О.Н. Григорьев**, член-корр. НАН Украины,
Н.Д. Бега, канд. физ-мат. наук, **В.М. Волкогон**, д-р техн. наук,
М.В. Карпец, д-р физ-мат. наук, **М.Н. Клименко**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК8, СПЕЧЕННОГО ИЗ ПОРОШКОВ WC, ОБРАБОТАННЫХ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

From powders WC treated by shock waves mixes of makeup BK8 are prepared, pressed and sintered at temperatures 1380 and 1450 °C samples. Structure of samples studied by methods of radiography and electron microscopy on a clearance. Have determined density of samples, microhardness H_{μ} , Vickers hardness H_v and Rockwell HRA, elastic modulus E , bending strength σ_{ben} and durability at shearing.

The received results show, that shock-wave machining of powders WC results as to positive, and to negative changes in structure of corpuscles and sintered samples. And, dominant are negative changes. To positive it is possible to relate formation in corpuscles WC nanosize subgrains, linear and dot defects, to negative – masstransmission atoms of carbon on a surface of corpuscles or for their breaking points. Thereof the carbide, isostructural WC is formed metastablis, with the lowered carbon content and the changed lattice parameters. Therefore physicomechanical and operational properties of samples BK8 appeared equal or is lower 20 % of the same properties of serial samples.

Введение

В силу уникальных свойств (высокие твердость, температура плавления, коррозионная стойкость, каталитические свойства и др.) и важности промышленного применения (металлообрабатывающий, буровой инструмент, катализаторы и др.) карбид вольфрама давно привлекает внимание исследователей. Особый интерес вызывает разработка методов, позволяющих влиять на физико-механические свойства материала. К таким методам относится ударно-волновая обработка (УВО), которая успешно применяется в последние несколько десятилетий. Поскольку УВО влияет не только на размер зерен, но и на дефектность материала, а также на параметры атомной структуры, очевидно, что при ее применении должно изменяться много физико-химических свойств.

Методики экспериментов и исследований

В предварительно обработанный ударными волнами в трехконтурном цилиндрическом устройстве сохранения, отмытый, высушенный и размолотый порошок WC добавляли 8 % масс. порошка Co, который также был агломерирован. Максимальный размер агломератов в исходном состоянии – 60 – 70 мкм. Агломераты образованы частицами Co размером 2 – 3 мкм. Затем смесь WC+Co загружали в барабан, футерованный твердосплавными пластинками, засыпали твердосплавные мелющие тела в соотношении 1:5 по массе и заливали этиловый спирт из расчета 25 г спирта на 100 г смеси. После размолы смесь высушивали, добавляли в нее 5 % - ный раствор резинового клея марки А из расчета 20 мл на 100 г смеси и прессовали из нее образцы. Образцы спекали в вакууме (66,66 Па). Время спекания – 30 мин. Температура спекания – 1380 °С и 1450 °С. Затем образцы шлифовали, гидростатическим методом измеряли их плотность, на установке „Сeram Test” при трехточечном изгибе с базой 20 мм измеряли прочность при изгибе и в отдельных случаях модуль упругости E. Для сравнения поведения порошков с различными качественными характеристиками при спекании использовали также порошки производства Кировградского (Россия) завода твердых сплавов (КЗТС).

Дифрактометрические съемки порошков и спеченных образцов проводили в CuK_{α} -излучении с использованием изогнутого графитового монохроматора на дифрагированном пучке. В качестве внутреннего эталона использовали порошок кремния. Дифрактометрическое высокотемпературное *in situ* изучение образцов осуществляли с помощью высокотемпературной приставки УВД-2000 в гелиевой атмосфере. Во время съемок дифрактограмм при высоких температурах объем приставки продували гелием с избыточным давлением 20 кПа по сравнению с атмосферным. Обработку кривых (исключение фона, сглаживание, разделение накладывающихся кривых и выделение $\text{K}_{\alpha 1}$ -составляющей, определение параметров профиля линий) осуществляли с помощью соответствующих программ. Микротвердость образцов измеряли прибором ПМТ-3 при различных нагрузках, твердость – прибором Виккерса и твердость по Роквеллу – прибором ТК – 14 – 250. Эксперименты по определению износостойкости выполняли в режиме точения стали 50.

Обсуждение полученных результатов

В процессе жидкофазного спекания твердых сплавов при температуре $T = 1380$ °С с использованием порошков после УВО содержание составляющей WC_{11} уменьшается с 60 до 34 об. % (рис. 1, а). Дальнейшее повышение температуры спекания до 1450 °С приводит к существенному уменьшению содержания составляющей WC_{11} (рис. 1, б), так как в процессе жидкофазного спекания перекристаллизации через жидкую фазу подвергаются прежде всего частицы с нанодисперсной составляющей.

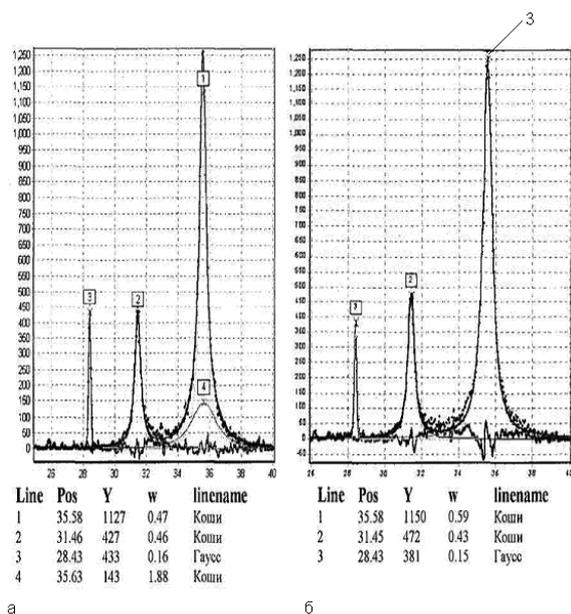


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм и характеристики профилей отражений для спеченных образцов при температуре $T = 1380$ (а) и 1450 °С (б)

Деформация решетки $\langle \epsilon \rangle_{11}$ в образцах из порошков после УВО (контур 1), спеченных при температуре 1380 °С, незначительно увеличивается по сравнению с деформацией исходного порошка (до $4,8 \cdot 10^{-3}$), причем физическое уширение линий имеет деформационную природу, так как размер ОКР по-прежнему превышает 100 нм (рис. 2). Повышение температуры спекания до 1450 °С сопровождается снижением микродеформации до $3 \cdot 10^{-3}$, т. е. до значений, обнаруживаемых в образцах, полученных спеканием порошков без УВО. Наблюдаемая релаксация микродеформаций происходит в результате субструктурных изменений с образованием ОКР размером 30 нм, что незначительно превышает размер ОКР в образцах, спеченных с использованием порошков без УВО ($22 - 24$ нм, рис. 2).

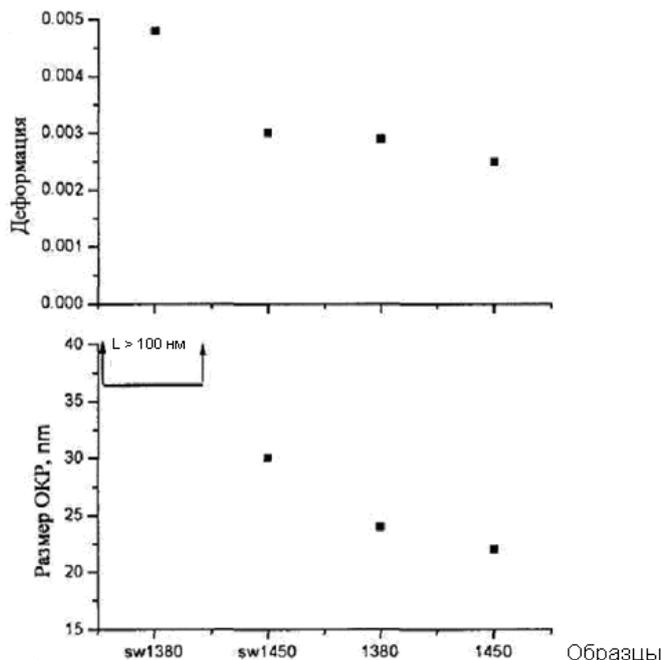


Рис. 2. Изменения параметров субструктуры образцов, спеченных из порошков WC: sw 1380 и sw 1450 – порошки после УВО (контур 1), спекание при температуре соответственно $T = 1380$ °С, $T = 1450$ °С; 1380 и 1450 – порошки без УВО, спекание при температуре соответственно $T = 1380$ °С, $T = 1450$ °С

Таким образом, различие в субструктурных характеристиках спеченных при температуре 1380 °С образцов, полученных с использованием порошков без УВО или обработанных ударными волнами, значительно уменьшается с повышением температуры спекания до 1450 °С. При этом следует отметить, что при спекании партии порошков ООО «Металлокерам» наблюдается anomальное поведение периодов решетки. В отличие от широко используемых порошков КЗТС, которые в спеченном состоянии имеют периоды решетки, практически не отличающиеся от эталонных (рис. 3), образцы, спеченные из порошков ООО «Металлокерам», как прошедших УВО, так и в состоянии поставки, имеют существенно завышенные периоды решетки. Вероятнее всего это связано с тем, что в этих порошках содержатся неконтролируемые примеси.

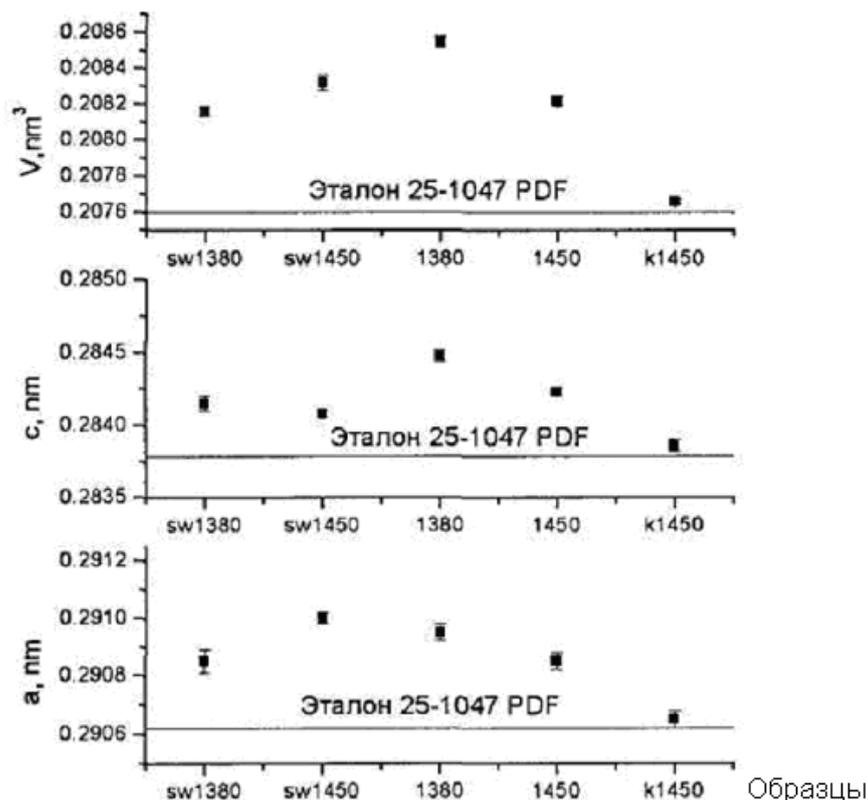


Рис. 3. Изменения периодов и объема элементарной ячейки при спекании порошков WC: sw 1380 и sw 1450 – порошки после УВО (контур 1), спекание при температуре соответственно $T = 1380$ °С, $T = 1450$ °С; 1380 и 1450 – порошки без УВО, спекание при температуре соответственно $T = 1380$ °С, $T = 1450$ °С; k 1450 – образец из порошка КЗТС, спекание при температуре $T = 1450$ °С

Дифрактометрическое высокотемпературное *in situ* изучение спеченного образца при его отжиге (1500 °С в течение 2 ч) показало, что отжиг способствует восстановлению периодов решетки монокарбида вольфрама к значениям, близким к значениям у исходного порошка ($a = 0,290$ нм; $c = 0,28371(3)$ нм). На дифрактограмме отожженного образца фиксируются также слабые пики карбидов $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ и CoC_x .

Структуру спеченных образцов изучали электронно-оптическим методом на просвет фольг, полученных при уточнении массивных образцов, а также фрактографически по репликам, снятым с изломов. Результаты исследований показаны на рис. 4.

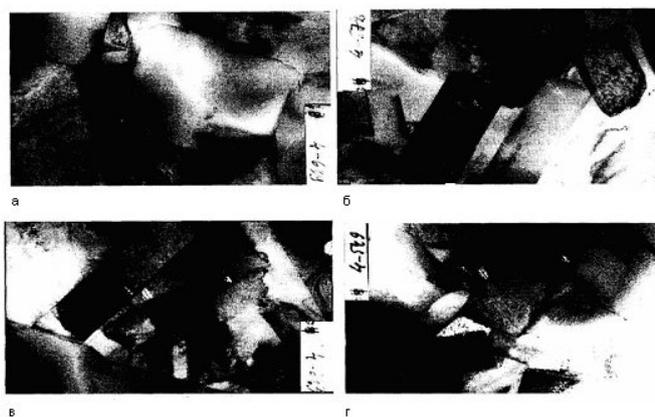


Рис. 4. Структура спеченных образцов ВК8: а – из исходного порошка, $\times 2500$; б – после УВО, контур 1, $\times 40000$; в – после УВО, контур 2, $\times 40000$; г – после УВО, контур 3, $\times 40000$

Как видим, спеченные образцы содержат зерна различной формы с преобладанием столбчатой. Предположительно характерными являются линейные и планарные (двойники, ДУ) дефекты. Фрактограммы изломов (рис. 5) подтверждают, что наименьший размер зерен ($\sim 0,5 - 1,5$ мкм) в образцах, спеченных из порошка контура 3, а наибольший – ($\sim 2,0 - 5,0$ мкм) – в образцах, спеченных из исходного порошка. Излом образцов смешанный, с преобладанием интеркристаллитного.

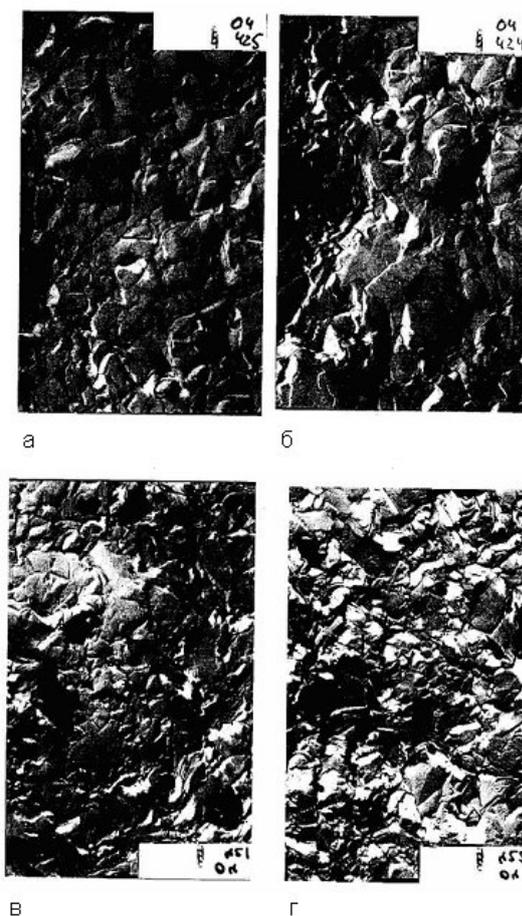


Рис. 5. Фрактограммы изломов спеченных образцов ВК8 (увеличение $\times 6000$): а – из исходного порошка; б – после УВО, контур 1; в – после УВО, контур 2; г – после УВО, контур 3

Результаты измерения твердости спеченных образцов ВК8 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Твердость образцов ВК8, спеченных при температуре 1450 °С

| Номер образца | Обработка | Микротвердость, кг/мм ² | | | Твердость, кг/мм ² | |
|---------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|-------------|
| | | H _{μ50} | H _{μ100} | H _{μ200} | Hv | HRA |
| 41 | Исходный, не подвергался УВО | 2140 | 1960 | 1870 | 1609 | 89,5 |
| 44 | УВО, контур 1 | 2130 | 1910 | 1870 | 1586 | 90,0 |
| 45 | УВО, контур 2 | 2090 | 1700 | 1860 | 1636 | 90,2 – 90,5 |
| 46 | УВО, контур 3 | 1970 | 1940 | 1860 | 1606 | 90,2 – 90,5 |

Наблюдается закономерное уменьшение микротвердости с увеличением нагрузки на индентор, ее значения практически одинаковы во всех образцах. Значения твердости по Виккерсу также почти одинаковы во всех образцах, однако твердость HRA на 0,5-1 единицу больше у образцов, спеченных из порошков с УВО, что для сплавов ВК8 является существенной величиной. Анализ отпечатков пирамиды Виккерса показал, что микротрещины, развивающиеся из углов отпечатков, носят одинаково извилистый характер, однако длина и ширина микротрещин в образцах из порошков с УВО больше, чем в исходном образце (рис. 6).

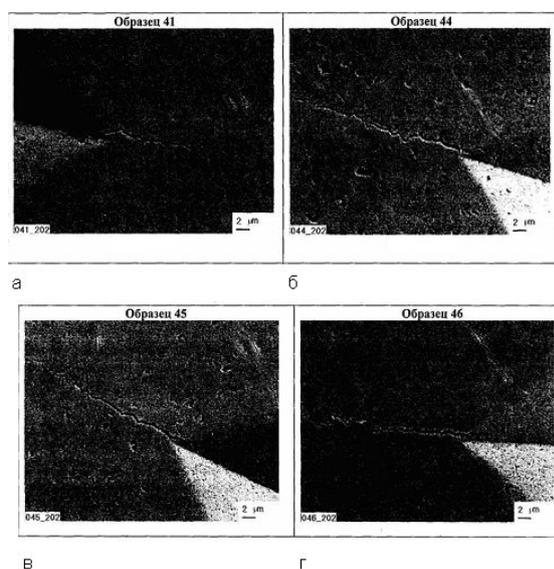


Рис. 6. Характер микротрещин в спеченных образцах ВК8, распространяющихся из углов отпечатков пирамиды Виккерса (увеличение $\times 2000$): а – из исходного порошка; б – после УВО, контур 1; в – после УВО, контур 2; г – после УВО, контур 3

Свойства спеченных образцов ВК8 приведены в табл. 2. Результаты исследований свидетельствуют о том, что $T_{\text{спек}} = 1380 \text{ }^\circ\text{C}$ явно недостаточно для получения необходимых значений плотности и прочности образцов из порошков с УВО. Повышение температуры спекания до $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ обеспечило получение образцов из исходного порошка примерно такой же плотности, что и при $T_{\text{спек}} = 1380 \text{ }^\circ\text{C}$, но прочность образцов снизилась примерно на 35 %. Таким образом, плотность и прочность образцов из порошков с УВО существенно повыси-

лись, однако остались ниже, чем у образцов, полученных с использованием порошков без УВО.

Режущие свойства образцов твердого сплава из различных исходных порошков WC – 41 (исходный, не обработанный), 44 (УВО, контур 1), 45 (УВО, контур 2), 46 (УВО, контур 3) – определяли при продольном точении стали (Ст. 50, HB240) в сравнении со сплавом BK8 КЗТС (ТУ 48-19-60-78). Испытания режущих элементов, представляющих собой квадратные пластины формы 03311-120408 (ГОСТ 19050-80) и закрепленных в державку со стружколомом на опорную пластину из твердого сплава, проводили без СОТС. Геометрия режущего инструмента следующая: $\gamma = 5^\circ$; $\alpha = 6^\circ$; $\varphi = 45^\circ$; $\varphi_1 = 45^\circ$; $R = 0,8$ мм. Результаты испытаний приведены в табл. 3

Таблица 2. Свойства образцов BK8, спеченных из WC, до и после ударно – волновой обработки

| Номер образца | Обработка | Режим спекания | | Плотность, г/см ³ | Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа | Модуль упругости E, МПа |
|---------------|------------------------------|-----------------|--------------|------------------------------|---|-------------------------|
| | | $T_{спек}$, °C | τ , мин | | | |
| 2 | Исходный, не подвергался УВО | 1380 | 30 | 14,8 | 1853 | – |
| 3 | Исходный, не подвергался УВО | 1380 | 30 | 14,8 | 1826 | – |
| 5 | УВО, контур 1 | 1380 | 30 | 13,97 | 745 | – |
| 6 | УВО, контур 1 | 1380 | 30 | 14,00 | 876 | – |
| 41 | Исходный, не подвергался УВО | 1450 | 30 | 14,82 | 1350 | 552 |
| 42 | Исходный, не подвергался УВО | 1450 | 30 | 14,73 | 1011 | – |
| 44 | УВО, контур 1 | 1450 | 30 | 14,42 | 1245 | – |
| 45 | УВО, контур 2 | 1450 | 30 | 14,64 | 1097 | 500 |
| 46 | УВО, контур 3 | 1450 | 30 | 14,53 | – | 498 |

Таблица 3. Параметры сплавов BK8 при резании стали 50

| Номер образца режущего инструмента из сплава BK8 | Режим резания | | | Продолжительность испытаний T, мин | Износ по задней грани h_3 , мм |
|--|---------------|----------|----------|------------------------------------|----------------------------------|
| | t, мм | S, мм/об | V, м/мин | | |
| Серийный | 0,5 | 0,2 | 120 | 13,7 | 0,37 |
| 41 | 0,5 | 0,2 | 124 | 13,7 | 0,36 |
| 44 | 0,5 | 0,2 | 123 | 13,7 | 0,35 |
| 45 | 0,5 | 0,2 | 121 | 13,7 | 0,53 |
| 46 | 0,5 | 0,2 | 126 | 13,7 | 0,50 |

Как видим, пластина, спеченная из порошка контура 1, имеет износ на уровне серийного и исходного, а из порошков контуров 2 и 3 – выше почти на 20 %. Снижение ре-

жущих свойств образцов, полученных из порошков, прошедших УВО, видимо, обусловлено содержанием в шихте свободного углерода, образующегося при УВО.

Выводы

1. В процессе спекания количество наноразмерной составляющей порошков значительно уменьшается из-за первоочередной перекристаллизации через жидкую фазу.

2. Спекание порошков сопровождается отжигом дефектов, снижением уровня микродеформаций и образованием в зернах ОКР, по размеру несколько большим, чем в спеченных образцах без УВО.

3. Механические свойства спеченных образцов, полученных с использованием порошков после УВО, как правило, уступают свойствам образцов, полученных по общепринятой технологии. Этот эффект, по-видимому, обусловлен появлением при УВО в порошках свободного углерода. Кроме того, существенным может быть то, что после УВО образуется метастабильный, с пониженным содержанием углерода и измененными параметрами решетки карбид, изоструктурный WC.

Поступила 05.06.08