УДК 621:762.4.045

Структура та властивості ультрадрібнозернистого композиту WC – 25 % Ni

О. І. Толочин, кандидат технічних наук

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

Об'єднання в один цикл операцій синтезу металевої зв'язки з оксиду та твердофазної консолідації гарячим пресуванням порошків WC + 25 % Ni при 1200 – 1300 °С забезпечує отримання безпоруватого ультрадрібнозернистого композиту з комплексом високим механічних властивостей (межа міцності при вигині 2700 МПа, твердість за Віккерсом 9500 МПа, тріщиностійкість 21,5 МПа · м$^{1/2}$)

Одним з перспективних напрямків підвищення якості твердих сплавів є подрібнення структури. Однак за відсутності поки теоретичних обмежень щодо ступеня подрібнення зерен існують технологічні труднощі створення сплавів з ультрадисперсною структурою. Слід зазначити, що застосування відомого способу гальмування росту частинок карбіду вольфраму за рахунок введення в сплав інгібіторів стає малоефективним при розмірі частинок WC менше 0,2 мкм [1]. Наприкінці XX століття актуальності набуває розвиток альтернативних технологій одержання твердих сплавів і, зокрема, твердофазного спікання. Успіх у досягненні мети створення ультрадрібнозернистих сплавів у твердій фазі залежить від вирішення на даному етапі двох завдань: по-перше, від можливості отримання безпоруватих зразків і, по-друге, від забезпечення високої якості взаємодії між частинками матеріалу.

Значне просування у вивченні зазначених питань досягнуто в Інституті проблем матеріалознавства НАН України завдяки дослідженням з консолідації високим тиском твердосплавних сумішей порошків у твердій фазі [2 – 5].

Однією з основних умов вирішення першого завдання є рівномірний розподіл металевої фази, за рахунок якої можна здійснити ущільнення шляхом примусової деформації. Оскільки механічне змішування крихких і пластичних порошків не приводить до необхідного розподілу компонентів, можна застосувати спосіб механічного змішування карбіду вольфраму зі зв'язкою у вигляді хімічної сполуки, яка характеризується підвищеною крихкістю, наприклад, оксиду зв'язки [6 – 8], який після інтенсивного розмелювання і рівномірного розподілу між карбідними частинками буде відновлено до металу. Подібні роботи [6, 9] показали певні переваги, проте орієнтація на рідиннофазне спікання зводила до мінімуму потенційні можливості високоякісної ультрадисперсної суміші порошків, внаслідок чого спостерігалося значне зростання зерен карбіду вольфраму.

Друге обмеження – це наявність вузької області твердофазного спікання (1200 – 1300 °С), де забезпечується високий ступінь взаємодії між частинками сплаву. При цьому зазначена твердофазна область характеризується також великою швидкістю зростання карбідних частинок, що робить її малопридатною для створення сплавів з ультрадисперсною структурою без використання інгібіторів.

У зв'язку з цим значний науковий і практичний інтерес становить вивчення можливості застосування відомого підходу отримання суміші порошків до створення ультрадрібнозернистих твердих сплавів, по-перше, в одну стадію, по-друге, гарячим пресуванням з високим тиском, по-третє, у твердій фазі при температурах нижче 1200 °С. В якості об'єкта дослідження обрано ультрадрібнозернистий твердий сплав WC – 25 % Ni (тут і далі – мас. частка), а в якості вихідних матеріалів – суміш ультрадисперсних порошків WC + NiO.

Ультрадрібнозернисту суміш вихідних порошків отримували інтенсивним розмелюванням порошку карбіду вольфраму WC і закису нікелю NiO в кульовому барабані в середовищі ацетону протягом 120 годин. Після змішування і розмелювання вміст вуглецю та кисню в суміші WC + NiO становив відповідно 4,5 % та 8,35 %. Для отримання твердосплавної суміші WC + Ni необхідно проведення операції відновлення оксиду до металу. Виведення кисню з суміші WC + NiO відбувалося за рахунок введення у вказану суміш синтетичної сполуки, що містить вуглець, а саме – фенолформальдегідної смоли (PF). Визначення необхідної і оптимальної кількості фенолформальдегідної смоли для видалення кисню проводилося експериментальним шляхом, тобто спираючись на дані хімічного аналізу про вміст в матеріалі після спікання при 1050 °С кисню та вуглецю, а також за даними по впливу вмісту вуглецю на густину спеченого в рідкій фазі матеріалу. Для сплаву WC – 25 % Ni теоретичний вміст вуглецю, який відповідає стехіометричному вмісту його в карбіді вольфраму складає 4,59 %; допустимий вміст кисню в звичайних твердосплавних сумішах не повинен перевищувати 0,5 % і адитивна густина даного композиту становить 13,13 г/см^3.

З отриманої суміші порошків WC + NiO + (фенолформальдегідна смола) проводилося пресування сирих брикетів при тиску 200 МПа. Щільність сирих брикетів в перерахунку на сплав WC – Ni становила 41 – 43 %. Брикет завантажувався в установку для нагрівання й ущільнення. Ущільнення сирих брикетів здійснювалося звичайним спіканням у вакуумі в присутності рідкої фази при температурі 1350 °С та гарячим пресуванням у вакуумі в твердофазній області ущільнення з максимальним тиском близько 1200 МПа при температурах 1050, 1150, 1200, 1250 і 1300 °С. Тривалість ізотермічної витримки зразків, як при спіканні, так і при пресуванні в усіх випадках становила 20 хвилин. Частина спресованих при температурах 1050, 1150, 1200, 1250 °С зразків підлягала відпалу при температурі появи рідкої фази 1330 °С протягом 10 хв. Спечені та спресовані зразки у вигляді циліндричних дисків розрізали електроіскровим способом на прямокутні балочки для визначення фізичних і механічних властивостей. Зокрема, було визначено густину (поруватість), питомий електроопір, межу міцності при вигині, межу міцності при стисненні, тріщиностійкість, а також твердість за Віккерсом при навантаженні 300 Н. Вирізані і пошліфовані зразки мали розміри: 4х4х25 мм – для випробування на вигин, 4х4х8 мм – для випробування на стиск, 4х2х25 мм – для випробування на тріщиностійкість. Густину вимірювали гідростатичним методом, а питомий електроопір визначали методом вимірювання падіння напруги на зразку і еталонному опорі. Мікроструктуру досліджували на електронному мікроскопі Superprob 733.

Перш за все викликає цікавість процес ущільнення системи WC + Ni, яка утворюється після відновлення закису нікелю. Результати вимірювання густини спеченого та спресованих зразків наведені на рис. 1 а. Відносна густина зразків, які отримували гарячим пресуванням високим тиском і при низьких температурах досить висока. А саме, при температурі ущільнення 1050 °С густина зразків становить 92,5 % від адитивної. При збільшенні температури гарячого пресування поруватість зразків стрімко зменшується. Вже при температурі 1200 °С поруватість становить менше 1 %,

а при вищих температурах ущільнення вдається отримати зразки практично без пор, як і у випадку стандартного способу отримання твердих сплавів – спіканням в присутності рідкої фази, тобто при температурах вище 1340 °С. Необхідно звернути увагу на вплив відпалу щодо збільшення густини сплаву (рис. 1 а). Відпал зразків, ущільнених гарячим пресуванням при температурі 1050 °С, призвів до зниження поруватості ущільнених зразків на 2,5 %, а зразки, що ущільнювалися при 1200 °С, після короткочасного відпалу в рідкій фазі виявилися практично без пор.

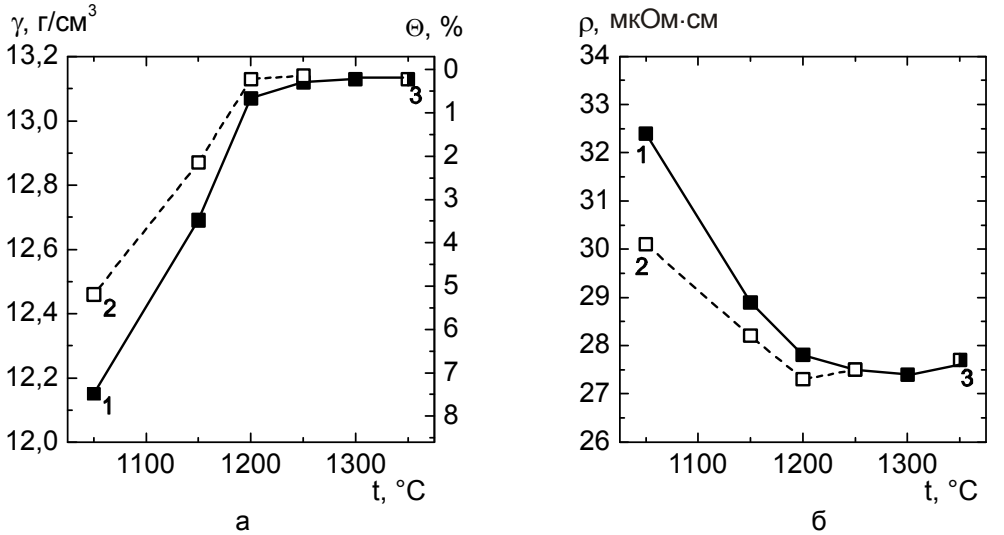

Рис. 1. Залежність густини (а) та питомого електроопору (б) сплаву WC – 25 % Ni від температури ущільнення. 1 – гаряче пресування високим тиском, 2 – відпал ущільнених гарячим пресуванням зразків при температурі 1330 °С протягом 10 хв, 3 – вільне спікання в рідкій фазі.

Застосування методу гарячого пресування високим тиском дозволяє отримати зразки з незначною поруватістю (менше 1 %) при досить низьких температурах. Проте мінімальна об'ємна поруватість не є достатньою умовою для реалізації високих механічних властивостей зразків. Цілком очевидною є та обставина, що при обробці пористих заготівок тиском об'ємні дефекти структури, тобто пори, можуть перетворюватися на плоскі або двовимірні дефекти, що не мають практично об'єму. Такі дефекти структури здатні знижувати характеристики міцності зразків у більшому ступені, ніж, наприклад, рівноосні пори. У той же час при гарячій обробці тиском сплющування пор має супроводжуватися певною взаємодією поверхонь, які контактують під тиском, і що унеможливлює утворення двовимірного дефекту.

Ступінь взаємодії між частинками порошку при примусовому їх контактуванні можна приблизно оцінювати за величиною питомого електроопору, рис. 1 б. Отримані дані свідчать про те, що зниження температури ущільнення при гарячому пресуванні від 1300 °С до 1050 °С призводить до погіршення ступеня взаємодії, оскільки питомий електроопір збільшується від 27,5 мкОм · см до 32,5 мкОм · см. Проведена у вигляді відпалу при 1330 °С термообробка ущільнених в твердій фазі зразків сплаву WC – 25 % Ni призвела до зниження електроопору композиту, причиною чого є зменшення пористості зразків та покращення взаємодії між частинками в сплаві, тобто покращення якості міжфазних та однофазних меж.

Дослідження полірованих шліфів різних зразків на електронному мікроскопі дозволило простежити еволюцію структури, а саме: зростання частинок карбіду вольфраму в залежності від температури ущільнення (рис. 2). Збільшення температури

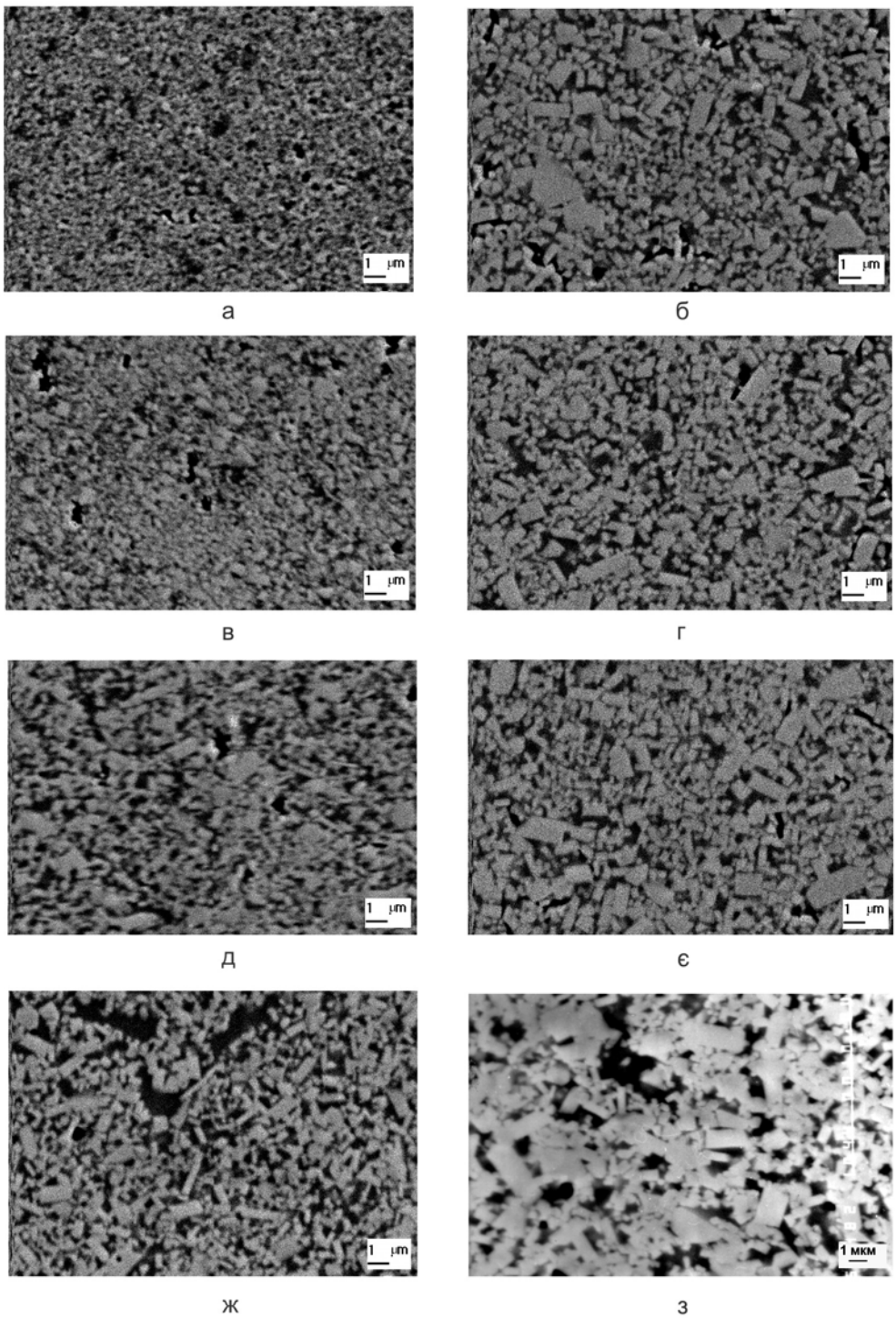

Рис. 2. Мікроструктура зразків сплаву WC – 25 % Ni після ущільнення гарячим пресуванням з високим тиском при температурах 1050 °С (а), 1150 °С (б), 1250 °С (в), 1300 °С (г); після відпалу (1330 °С протягом 10 хв) попередньо ущільнених зразків при 1050 °С (д), 1150 °С (є), 1250 °С (ж); після вільного спікання в рідкій фазі при 1350 °С (з).

гарячого пресування твердого сплаву призводить до неодмінного росту частинок карбіду вольфраму навіть при короткочасній витримці. Помітне зростання тугоплавких частинок спостерігається у твердій фазі, а саме, при переході від температури 1150 °С до 1250 °С. Досить несуттєво ростуть частинки WC при температурі 1050 °С (рис. 2), де середній розмір хорди зерен WC становить 0,4 мкм, табл. 1. А вже при ущільненні гарячим пресуванням в області температури 1250 °С частинки WC виростають до розміру 0,5 мкм і в структурі помітні окремі великі карбідні частинки розміром до 1 мкм. Спікання ж зразків в рідкій фазі при 1350 °С протягом 20 хв призводить до росту карбідних частинок, середній розмір хорди яких становить 0,7 мкм (табл. 1), хоча великі зерна досягають розміру 3 – 5 мкм. Зразки, що проходили термообробку відпалом при 1330 °С протягом 10 хв, також зазнали структурних змін після попереднього ущільнення при нижчих температурах. Тобто, відпал при температурі появи рідкої фази призвів до укрупнення структур зразків твердого сплаву до рівня середньої хорди частинки WC приблизно 0,54 мкм (табл. 1). Це дещо менше укрупнення структури порівняно з вільним спіканням в рідкій фазі, окрім того на відпалених зразках спостерігається порівняно рівномірний розподіл компонентів сплаву між собою, тобто вдається зберегти початковий розподіл компонентів після гарячого пресування високим тиском на відміну від вільного спікання в присутності рідкої фази, коли спостерігається утворення скупчень карбідних частинок та товстих прошарків зв'язки, які є дефектами структури і впливають на зниження механічних властивостей матеріалу.

Таблиця 1

Стереологічні характеристики сплаву WC – 25 % Ni після твердофазного ущільнення гарячим пресуванням та відпалу ущільнених зразків в рідкій фазі

Параметр	Вид термомеханічної обробки матеріалу						
	1050 °С ГП	1050 °С ГП+В	1150 °С ГП	1150 °С ГП+В	1250 °С ГП	1300 °С ГП	1350 °С Сп
V_{WC}, %	57,2	58,3	58,5	58,9	61,4	62,1	62,7
$S_{WC–Ni}$, мкм$^{-1}$	5,652	4,483	5,309	4,362	4,955	5,191	3,679
l_{WC}, мкм	0,404	0,521	0,438	0,538	0,496	0,478	0,682
l_{Ni}, мкм	0,332	0,416	0,362	0,42	0,348	0,334	0,488
$C_{WC/WC}$	0,107	0,086	0,099	0,089	0,092	0,114	0,158

ГП – гаряче пресування, В – відпал при 1330 °С протягом 10 хв, Сп – вільне спікання.

V_{WC} – об'ємна частка карбідної фази в сплаві, $S_{WC–Ni}$ – питома міжфазна поверхня, l_{WC} – середній еквівалентний розмір карбіду вольфраму, l_{Ni} – середня товщина нікелевого прошарку, $C_{WC/WC}$ – ступінь контакту (суміжність) карбідної фази.

Зі збільшенням температури гарячого пресування спостерігається і збільшення міцності при вигині твердого сплаву (рис. 3 а). Найвищого ж рівня міцності, що відповідає 2700 МПа, вдається досягти при температурі ущільнення 1300 °С. Ущільнення зразків при досить низькій для твердих сплавів температурі 1150 °С дозволяє забезпечити міцність сплаву на рівні 2300 МПа. Проведення для таких зразків термообробки у вигляді відпалу при температурі 1330 °С протягом 10 хв призводить до підвищення міцності на вигин на 20 % до рівня 2700 МПа. Міцність при вигині вільно спечених у рідкій фазі зразків виявилася досить низькою (рис. 3 а).

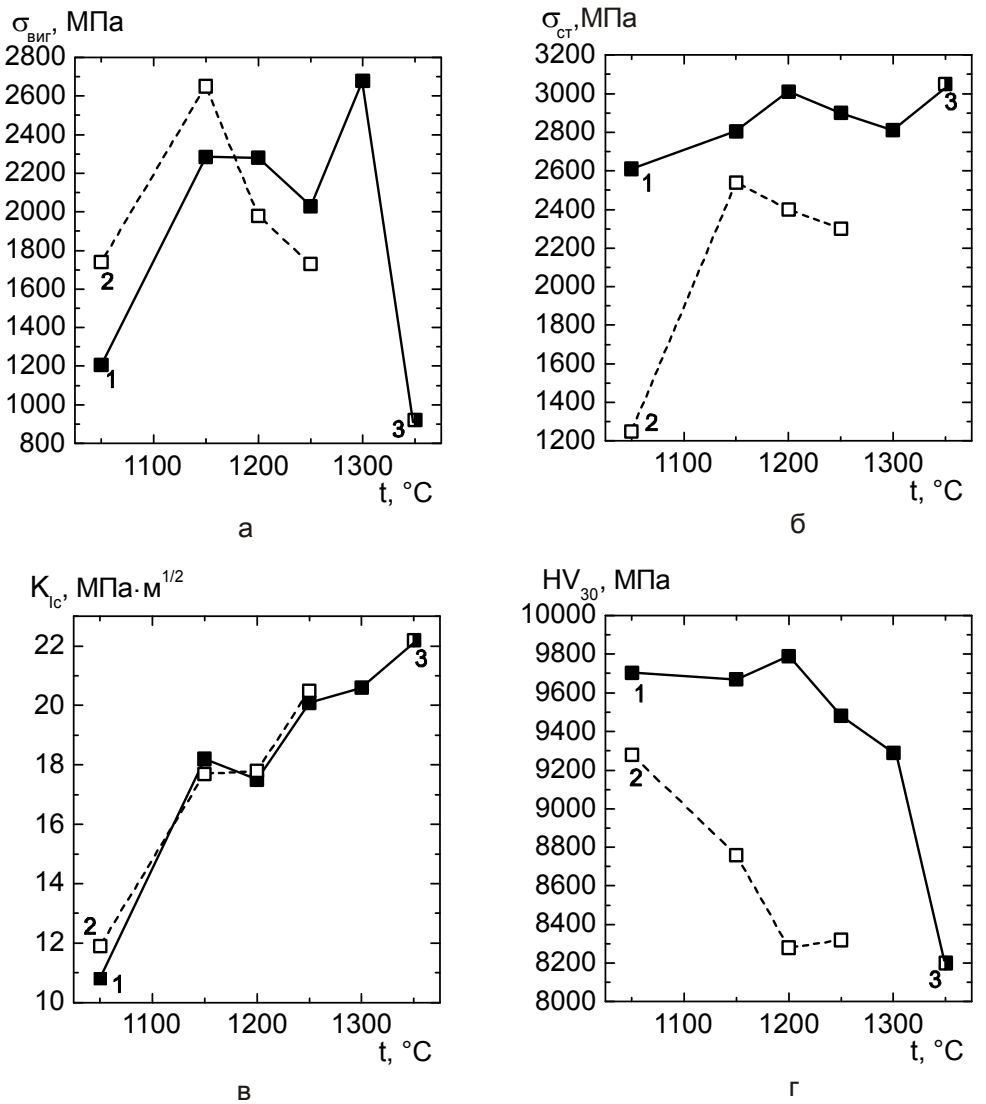

Рис. 3. Залежність межі міцності на вигин (а), межі міцності на стиск (б), тріщиностійкості (в) та твердості за Віккерсом (г) сплаву WC – 25 % Ni від температури ущільнення. 1 – гаряче пресування високим тиском, 2 – відпал ущільнених гарячим пресуванням зразків при температурі 1330 °С протягом 10 хв, 3 – вільне спікання в рідкій фазі.

Ще однією характеристикою міцності матеріалу є межа міцності при стисненні. Найбільших значень межі міцності при стисненні, що становить 3050 МПа, досягнуто на вільно спечених в рідкій фазі зразках, тобто при 1350 °С, а також на зразках, що ущільнювалися високим тиском при температурі 1200 °С (рис. 3 б). Ущільнення твердого сплаву при інших температурах дозволяє отримати зразки з межею міцності при стисканні не нижче 2600 МПа. Проведення термообробки зразків, які ущільнювалися в твердій фазі, не призвело до підвищення даної характеристики, а навпаки спостерігається зниження міцності (рис. 3 б), що може бути результатом укрупнення структури.

Досить важливою механічною характеристикою для твердих сплавів є тріщиностійкість. Характер зміни тріщиностійкості зразків сплаву WC – 25 % Ni при

ущільненні їх гарячим пресуванням в широкій області температур наведено на рис. 3 в. Тобто із збільшенням температури ущільнення підвищується і тріщиностійкість скомпактованого сплаву. Це пояснюється не тільки покращенням якості міжфазних та однофазних границь у сплаві, а й у певній мірі еволюцією структури із підвищенням температури, тобто ростом карбідних частинок і збільшенням прошарків зв'язки в сплаві. Відпал спресованих зразків майже не вплинув на дану характеристику. Загалом, отримані значення тріщиностійкості 18 – 22 МПа · м$^{1/2}$ для твердого сплаву з 25 % пластичної складової є прийнятними. Найбільшого значення тріщиностійкості набувають зразки, які були спечені в рідкій фазі, що і природно, бо мають товсті прошарки металевої фази, порівняно із спресованими у твердій фазі (табл. 1).

Відомо, що підвищення тріщиностійкості матеріалу супроводжується зниженням його твердості, що підтверджується проведеним експериментом. Зі збільшенням температури ущільнення твердого сплаву спостерігається зниження твердості (рис. 3 г). Найбільші значення твердості властиві зразкам, що ущільнювалися до температури 1200 °С. При цьому твердість досягає рівня 9700 – 9800 МПа. Поява ж рідкої фази різко знижує твердість до рівня 8200 МПа при вільному спіканні зразків. Ущільнені гарячим пресуванням зразки, які проходили відпал за цих же умов, також показали суттєве зниження твердості після термообробки. Це пов'язано із збільшенням зернистості структури твердого сплаву та збільшенням нікелевих прошарків (табл. 1).

Якщо загалом розглядати твердий сплав WC – 25 % Ni, який було отримано з порошків WC + NiO + C шляхом об'єднання в один цикл операцій синтезу металевої зв'язки з оксиду та ущільнення порошкової заготівки WC – Ni високим тиском, то необхідно відзначити, що комплекс механічних властивостей, який був досягнутий, виявився достатньо високим. В табл. 2 наведено порівняльну характеристику даного сплаву та твердих сплавів аналогічного призначення провідного світового виробника.

Таблиця 2

Механічні характеристики твердих сплавів, що експлуатуються в умовах великих динамічних навантажень та активних корозійних середовищах

Марка сплаву	Кількість зв'язки, % (мас.частка)	Тип зв'язки	Розмір зерен WC, мкм	Межа міцності на вигин, МПа	Тріщиностійкість, МПа·м$^{1/2}$	Твердість HV_{30}, МПа	Джерело
ВН25	25	Ni	0,4 – 0,5	2700	20,5	9500	дана робота
СТС40М	20	CoNiCr	2,5 – 6	2800	19	8400	[10]
СТС60М	30	CoNiCr	2,5 – 6	2700	22	6400	[10]
GC55 (Н70Т)	25	Co	0,8 – 1,3	3400	15,5	9400	[10]
В70Т (GC65)	25	Co	2,5 – 6	3200	20,5	8000	[10]

В цілому дослідження структури та механічних властивостей зразків твердого сплаву WC – 25 % Ni, отриманого із суміші порошків карбіду вольфраму, закису нікелю та вуглецю (фенолформальдегідна смола), дозволяють зробити наступні висновки:

– безпоруватий порошковий сплав WC – 25 % Ni з вихідних ультрадисперсних порошків WC та NiO можна отримати за рахунок ущільнення його спіканням в рідкій фазі (1350 °С) з утворенням субмікронної структури, а також гарячим пресуванням в твердій фазі при 1300 °С та при застосуванні для спресованих при 1200 °С зразків операції короткочасного відпалу при 1330 °С, що забезпечує сплаву збереження ультрадрібнозернистої структури;

– підвищення температури ущільнення зразків призводить до збільшення розміру частинок карбіду вольфраму. При цьому інтенсивне зростання їх спостерігається після температури 1200 °С. При ущільненні сплаву WC – 25 % Ni в рідкофазній області спікання спостерігається перерозподіл структурних складових матеріалу з утворенням скупчень частинок карбіду вольфраму та металевої фази;

– найкращий комплекс механічних властивостей для матеріалу на основі карбіду вольфраму з нікелевою зв'язкою досягається при його ущільненні гарячим пресуванням в твердій фазі в області температур 1200 – 1300 °С.

Література

1. Schubert W. D., Bock A., Lux B. General Aspects and Limits of Conventional Ultrafine WC Powder Manufacture and Hard Metal Production // Proc. 13th Int. Plansee Seminar, Eds. Bildstein H. and Eck R., Metallwerk Plansee, Reutte, Austria. – 1993. – Vol. 4. – P. 283 – 305.
2. Лаптев А. В., Толочин А. И. Почему ультрамелкозернистых твердых сплавов WC – Co нет среди ударопрочного инструмента // Мир техники и технологий – 2004. – № 11. – С. 38 – 40.
3. Толочин А. И., Лаптев А. В. Новый подход к процессу получения ультратонких твердых сплавов и композитов // Мир техники и технологий – 2004. – № 12. – С. 36 – 37.
4. Толочин А. И., Лаптев А. В. Структура и свойства композита WC – 36 Co полученного из ультрадисперсных смесей порошков WC + Co и WC + Co_3O_4 // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 6. –С. 37 – 46.
5. Толочин А. И. Высокопрочные ударостойкие твердые сплавы с ультрамелкозернистой структурой // Металлофизика и новейшие технологии – 2008. – Т. 30 (спец. выпуск). – С. 253 – 267.
6. Patent JP 91–197627. C 22 C 1/05 The method of production of hardmetal with nickel binder. – Publ. 29.08.1991.
7. Patent US 5057147. C 22 C 29/00. Mary E. Shaffer, Towanda and Edward Kimmel, Sayre. GTE Valenite Co. – Publ. 15.10.1991.
8. Kuniaki U., Koichi F., Takeo O. J. Jap. Inst. Metals. – 1979. – Vol. 43. – No. 10. – P. 895 – 900.
9. Свердел В. В., Шатов А. В., Юрчук Н. А. Мелкодисперсные твердые сплавы WC – Ni. I. Механические свойства // Порошк. металлургия. – 1994. – № 1/2. – С. 73 – 76.
10. CERATIZIT Saw Tips. Product Range, CERATIZIT Sarl, 2004.

Одержано 17.03.10

А. И. Толочин

Структура и свойства ультрамелкозернистого композита WC – 25 % Ni

Резюме

Совмещение в один цикл операций синтеза металлической связки с оксида и твердофазной консолидации горячим прессованием порошков WC + 25 % Ni при 1200 – 1300 °С обеспечивает получение безпористого ультрамелкозернистого композита с комплексом высоким механических свойств (предел прочности при изгибе 2700 МПа, твердость по Виккерсу 9500 МПа, трещиностойкость 21,5 МПа·м$^{1/2}$).

O. I. Tolochyn

Structure and properties of ultrafine-grained WC – 25 % Ni composite

Summary

Combination in one cycle of metal binder synthesis operations from oxide and solid-state consolidation of the WC – 25 % Ni powders by hot-pressing at 1200 – 1300 °C provides the obtaining of porous-free ultrafine-grained composite with complex of high mechanical properties (TRS – 2700 MPa, Vickers hardness 9500 MPa, fracture toughness 21.5 MPa·m$^{1/2}$).