УДК 621.762

ОСОБЕННОСТИ УПЛОТНЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ СПЛАВА ВН8М С ДОБАВКАМИ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

© 2014 г. **Д. В. Фёдоров, О. В. Семёнов, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян**

ООО «Вириал», г. Санкт-Петербург

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (СПбГТИ) (технический университет)

Статья поступила в редакцию 07.08.13 г., доработана 26.09.13 г., подписана в печать 09.10.13 г.

Д. В. Фёдоров – начальник технологического бюро синтеза металлокерамики ООО «Вириал» (194156, г. Санкт-Петербург, пр-т Энгельса, 27, а/я 52). Тел.: (812) 702-13-07. Факс: (812) 326-61-97. E-mail: fedorovdv@virial.ru.
О. В. Семенов – канд. техн. наук, вед. специалист ООО «Вириал». E-mail: SemenovOV@virial.ru.
В. И. Румянцев – канд. техн. наук, ген. директор ООО «Вириал». Тел.: (812) 294-25-83. E-mail: info@virial.ru.
С. С. Орданьян – докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26); науч. консультант ООО «Вириал». Тел.: (812) 294-25-83. E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

Приведены усадочные кривые сплавов, полученных из твердосплавной смеси WC–8%Ni, активированной путем введения 10 % наноразмерного WC, и шихты без добавки, в интервале температур 800–1500 °С. Исследованы поровая структура и микроструктура образцов на различных этапах спекания. Выявлена особенность уплотнения модифицированного сплава, заключающаяся в смещении усадочной кривой в область более низких температур. Это позволило снизить температуру его вакуум-компрессионного спекания, получить более мелкозернистую структуру и достичь высоких показателей твердости/износостойкости без уменьшения прочностных характеристик. Исследованы физико-механические свойства и микроструктура компрессионно-спеченных образцов из активированного сплава ВН8М и стандартного ВН8 без добавок.

Ключевые слова: твердый сплав, наноразмерный карбид вольфрама, усадочная кривая, сплав ВН8, сплав ВН8М, поровая структура, вакуумно-компрессионное спекание, модифицирование.

There were introduced shrinkage curves of alloys obtained from hard-alloy mixtures based on WC-8%Ni, activated by means of introduction of 10 % nano-sized WC, and charging material without additives over the ranges of temperature 800–1500 °C. There was investigated pore structure and microstructure of specimens on the different stages of sintering. There was uncovered peculiarity of modified alloy's compression that involves disalignment of shrinkage curve in field of more low temperatures. This is allows decrease temperature of its vacuum compression sintering, obtain more fine-grained structure and attain high indices of hardness/enduring quality, without decreasing of strength characteristics. There were investigated physical and mechanical properties and microstructure of compression sintering specimens from activated alloy VN8M and standard VH8 without additives.

Key words: hard alloy, nano-sized tungsten carbide shrinkage curve, alloy VH8, alloy VH8M, pore structure, vacuum compression sintering, modifying.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет в области твердых сплавов направлены на снижение размера зерна карбида вольфрама до наноуровня с целью одновременного повышения твердости и прочности, что считается невозможным для материалов с «грубым» размером зерен (d_{WC} > 1 мкм). Подобные твердые сплавы получены, например, компанией «Sandvik Hard Materials» (Швеция) (сплав PN90) [1], но их массовое производство пока еще ограничено определенными технологическими трудностями, такими как активное окисление исходных компонентов, катастрофический рост зерна при спекании и др.

Одним из значимых результатов проводимых работ стало появление на рынке новых продуктов, например порошков наноразмерного карбида вольфрама ($WC_{нано}$), использование которого находит все более широкое применение, в том числе для улучшения свойств традиционных твердых сплавов.

Так, авторами [2] исследованы режущие характеристики пластин из микродисперсных сплавов WC–Co, модифицированных наноразмерным карбидом вольфрама, и зафиксирован одновременный рост твердости, трещино- и износостойкости. В работе [3] приведены результаты экспериментов по применению добавок порошков $WC_{нано}$ для модификации структуры твердых сплавов с целью повышения прочности и сопротивления изнашиванию: структура становится мельче, прочность и твердость увеличиваются. Это приводит к росту износостойкости подшипников скольжения, а также токарных резцов (при черновом и получистовом точении жаропрочных сплавов она также повышается до 10 раз, а нержавеющей стали – до 1,5÷2,0 раза). В работе [4] сделан вы-

вод о нарастающей в мировой практике тенденции по введению различных добавок, в том числе наноразмерных, в твердосплавные композиты для увеличения их износостойкости и стойкости к деформациям.

Цель настоящей работы – изучение процессов уплотнения при спекании трибологического твердого сплава ВН8М (WC–8%Ni) с улучшенной износостойкостью, модифицированного добавками наноразмерного карбида вольфрама, и оптимизация режимов его спекания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие исходные компоненты:

- порошок карбида вольфрама марки WC-20 производства компании «ZCC» (Китай), содержащего углерод общий – 6,10 мас.%, углерод свободный – 0,05 мас.%, со средним размером частиц по Фишеру d_{WC} = 2,1 мкм;
- наноразмерный порошок карбида вольфрама собственного производства (ООО «Вириал»): $C_{общ}$ – 6,12 мас.%, $C_{своб}$ – 0,1 мас.%, d_{WC} – 60 нм, удельная поверхность порошка по БЭТ – 5,6 м^2/г;
- порошок никеля марки ПНК-1Л5, ГОСТ 9722-97 (ОАО «ГМК «Норильский никель», Россия): массовая доля Ni – 99,70 %, насыпная плотность – 1,18 г/см^3.

Порошковые смеси готовили измельчением исходных компонентов в шаровой мельнице твердосплавными шарами в среде этилового спирта в течение 48 ч. Для получения модифицированного сплава в шихту вводили наноразмерный карбид вольфрама в количестве 10 мас.% и смешивали еще 12 ч. После удаления спирта в вакуумном дистилляторе в смесь добавляли раствор синтетического каучука в бензине, сушили и гранулировали протиркой через сетку № 0315.

Призматические образцы (5 × 5 × 45 мм) готовили прессованием в металлической пресс-форме при удельном давлении ~ 100 МПа. Часть из них после предварительной отгонки пластификатора спекали в высокотемпературном дилатометре в токе аргона с целью изучения особенностей их усадки (уплотнения). Другую часть образцов спекали в вакууме при соответствующих температурах (см. табл. 1) со скоростью нагрева 3–4 °С/мин – на них исследовали пористую структуру методом ртутной порометрии, а изломы изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Оставшиеся объекты спекали в вакуум-компрессионной печи при температурах, приведенных в табл. 2, под давлением аргона P_{Ar} = 6 МПа.

В работе были применены следующие методики исследований и оборудование:

- дилатометрические исследования осуществляли на дилатометре DIL 402E «Netzsch» (Германия) в протоке аргона со скоростью нагрева ~ 20 °С/мин;
- ртутную порометрию образцов проводили на порометре низкого давления по методике [5];
- изломы прессовок изучали на РЭМ Quanta 200 компании «FEL» (США);
- плотность определяли гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 20018-74;
- прочность при трехточечном изгибе – по ГОСТ 20019-74;
- твердость *HV* при нагрузке 10 кг – по ГОСТ 25172-82;
- трещиностойкость оценивали по длине трещин в углах отпечатка при определении твердости по Виккерсу; расчет вели по формуле Эванса–Чарльза;
- микроструктуру изучали по ГОСТ 9391-80.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 представлены дилатометрические усадочные кривые образца из модифицированного сплава (ВН8М), полученные с помощью высокотемпературного дилатометра, и, для сравнения, образца из того же сплава, но без активирующей добавки (ВН8).

Результаты исследований поровой структуры образцов на различных этапах спекания приведены в табл. 1, а на рис. 2 показаны РЭМ-фотографии их изломов.

Уплотнение образца из сплава ВН8М начинается с t ~ 800 °С. При данной температуре в материале уже происходят межфазные взаимодействия. Об этом свидетельствуют, например, результаты

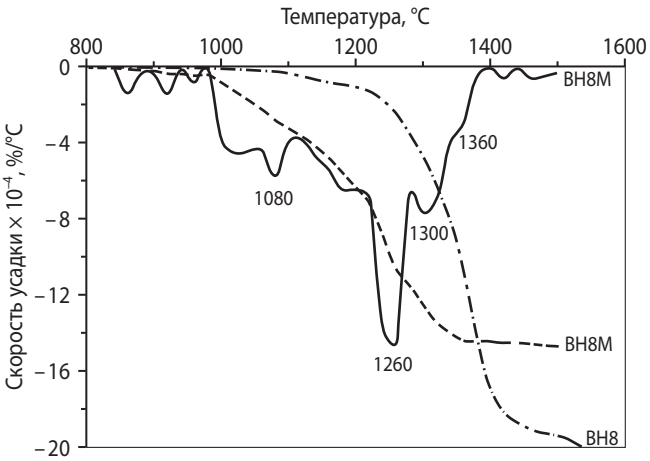

Рис. 1. Усадочные кривые образцов из сплавов ВН8М и ВН8

Таблица 1. Характеристики поровой структуры термообработанных образцов сплава ВН8М

Показатель	Температура вакуумной термообработки образцов, °С			
	800	1000	1100	1200
Преобладающий Ø пор, мкм	0,3	0,6	1,0	1,0
Общий объем пор, об.%	48	47	43	39
Содержание пор по размерам, об.%:				
межгранульные (> 2,0 мкм)	6	7	1	2
межзеренные (0,2÷2,0 мкм)	34	38	40	36
наноразмерные (< 0,2 мкм)	8	2	2	1
Общая удельная поверхность пор, м²/г	1,98	0,32	0,26	0,14

работы [6], в которой авторы исследовали фазовый состав наноразмерных порошковых смесей в системе WC–Co, термообработанных при различных температурах, и при $t \sim 800$ °С ими рентгенографически зафиксировано растворение карбида вольфрама в кобальте. Поровая структура (см. табл. 1) состоит в основном из межзеренной пористости: величина пор примерно совпадает с преобладающим размером частиц исходной порошковой смеси. Также в образцах наблюдалась межгранульная пористость, обусловленная непропрессовкой части гранул исходного пресс-порошка, и нанопористость, которая образована, прежде всего, добавкой наноразмерного карбида вольфрама, а также его частицами, сформировавшимися в результате размола более крупных частиц. Нанопористость обеспечивает значительную общую удельную поверхность пор данного образца.

В температурном интервале 800–1000 °С усадка образца еще невелика, но поровая структура уже меняется: происходит увеличение как размера, так и количества межзеренных пор за счет уменьшения, прежде всего, наноразмерной составляющей пор, при этом также значительно сокращается их удельная поверхность. Очевидно, что движущей силой уплотнения на данном этапе является снижение избыточной свободной энергии поверхности наночастиц. Основной механизм уплотнения, вероятнее всего, – диффузионный. Происходит быстрое твердофазное растворение–осаждение мельчайших карбидных частиц на более крупные зерна и в область их контактов, а это приводит к росту зерна и исчезновению межзеренных границ, т. е. начинает образовываться каркас из рекристаллизующихся зерен.

РЭМ-фотография микроструктуры образца, спеченного при 1000 °С, подтверждает начало образования каркаса и фиксирует, что видимых границ между зернами становится меньше (рис. 2).

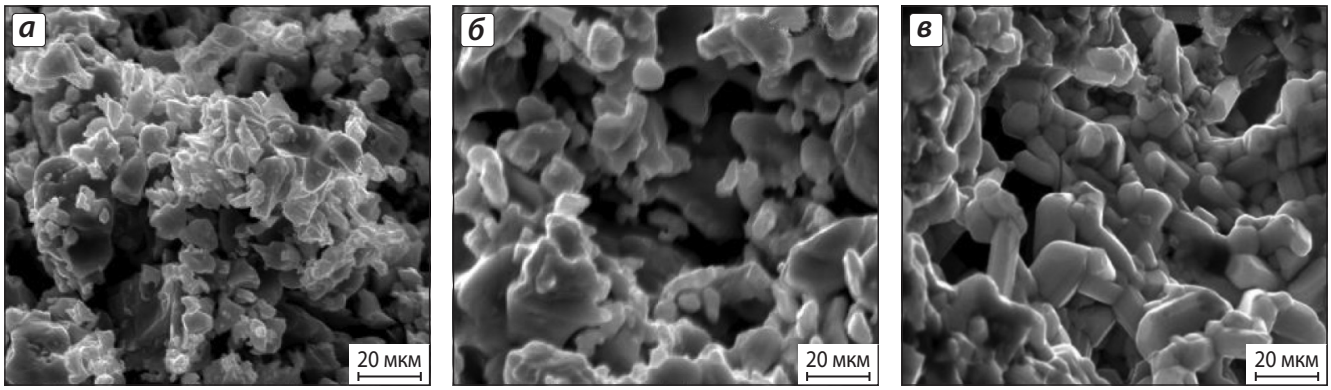

Рис. 2. РЭМ-фотографии излома образцов ВН8М, термообработанных при t = 800 (***а***), 1000 (***б***) и 1200 °С (***в***) в вакууме

Уплотнение (усадка) образца из немодифицированного сплава в этом интервале температур еще не проявляется.

При t = 1000÷1200 °С усадка активированного материала значительно повышается за счет ускорения диффузионных процессов растворение–осаждение и вовлечения в них все большего количества частиц карбида вольфрама. Поровая структура изменяется менее интенсивно, хотя размер пор продолжает расти. Следует отметить отсутствие роста преобладающего диаметра пор в интервале температур 1100–1200 °С, а следовательно, и зерна. Микроструктура продолжает видоизменяться: каркас увеличивается, частицы WC начинают приобретать огранку, появляются замкнутые поры. Образец из сплава без активирующей добавки при этих температурах также начинает постепенно уплотняться.

В интервале t = 1200÷1360 °С уплотнение сплава ВН8М проходит наиболее активно, максимум усадки наблюдается при 1260–1300 °С, что вызвано, вероятнее всего, образованием жидкой фазы. Хотя следует отметить, что согласно литературным данным минимальная температура ее появления в системе WC–Ni соответствует 1320 °С [7].

Микроструктура образца, спеченного под давлением при t = 1260 °С, представляет собой уже плотную структуру с относительно небольшой замкнутой остаточной пористостью, средним размером основной массы частиц 1 мкм и наличием определенной части зерен с d = 2÷3 мкм. Увеличение температуры компрессионного спекания до 1360 °С приводит к возрастанию доли частиц с размером 2–3 мкм, хотя среднее их значение остается на уровне 1–2 мкм.

Максимум усадки образца из стандартного сплава ВН8 зафиксирован при t ~ 1360 °С и связан с появлением жидкой фазы. После спекания с использованием компрессии при температуре 1420 °С он обладает плотной, практически беспористой структурой со средним размером основной массы зерен 2–3 мкм.

Полученные результаты, а также имеющийся опыт по спеканию твердых сплавов позволили выбрать режимы вакуум-компрессионного спекания образцов с промежуточными выдержками при температурах, соответствующих выявленным этапам спекания, и с конечной ее величиной на 50–60 °С выше температуры максимального их уплотнения согласно усадочным кривым.

Для сравнения образцы из модифицированного сплава спекали при t = 1260 °С. Как видно из табл. 2, эта температура, несмотря на использование компрессии, оказалась недостаточной для получения плотных образцов, их твердость и прочность занижены из-за высокой остаточной пористости ($П$). Таким образом, температуры спекания 1360 °С и 1420 °С для сплавов ВН8М и ВН8 соответственно позволили получить плотные, практически беспористые материалы, о чем свидетельствуют их микроструктуры (рис. 3).

Таблица 2. Результаты исследований спеченных образцов

Марка сплава	t, °С	ρ, г/см^3	$\sigma_{изг}$, МПа	HV, ГПа	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	$П$, %	$C_{своб}$, мас.%	η*
ВН8М	1260	14,3	1150	10,9	–	1,2	–	–
ВН8М	1360	14,6	1850	14,5	10,6	0,2	0,1	Нет
ВН8	1420	14,7	1750	12,3	10,1	0,2	0,1	Нет

* η – хрупкая фаза на основе полукарбида вольфрама и кобальта.

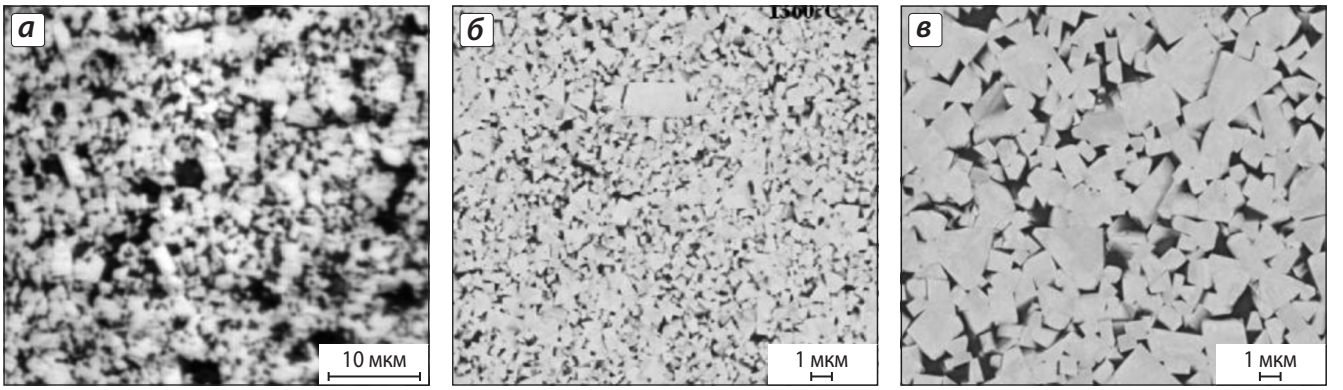

Рис. 3. Фотографии микроструктуры спеченных образцов
а – t = 1260 °С (сплав ВН8М), ***б*** – 1360 °С (ВН8М), ***в*** – 1420 °С (ВН8)

Согласно результатам исследований образцы из модифицированного сплава показывают бóльшую твердость по сравнению с неактивированными примерно при одинаковых значениях прочности и трещиностойкости, что может быть связано с меньшим средним размером зерна из-за более низкой температуры спекания. Приведенные фотографии микроструктур обоих материалов (см. рис. 3) демонстрируют эту особенность. Последующие стойкостные испытания радиальных пар трения из модифицированного твердого сплава ВН8М в абразивосодержащих средах подтвердили их лучшую износостойкость в сравнении с парами трения из стандартного сплава ВН8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили следующие особенности уплотнения образцов сплава ВН8М, активированного добавкой 10 мас.% $WC_{нано}$. Его усадочная кривая смещена в область более низких температур относительно стандартного сплава ВН8. Начало уплотнения наблюдается при t = 800 °С, что на ~ 200 °С ниже, чем у немодифицированного образца. Максимальное уплотнение сплава ВН8М происходит также при более низких температурах: t = 1260÷1300 °С против 1360 °С для стандартного сплава.

Таким образом, введение активирующей добавки наноразмерного карбида вольфрама позволило снизить температуру вакуум-компрессионного спекания сплава на ~ 60 °С, получить более мелкозернистую структуру и тем самым – повышенные показатели твердости/износостойкости без уменьшения прочностных характеристик. В результате проведенного исследования установлено наличие по крайней мере трех различных стадий уплотнения модифицированного сплава в интервале температур от начала уплотнения до появления жидкой фазы, что хорошо согласуется с данными других работ, например [8].

Следует отметить относительно простой и недорогой метод ртутной порометрии в качестве эффективного инструмента исследования начальных стадий спекания наноразмерных и наноструктурных порошковых смесей и компактных материалов из них.

ЛИТЕРАТУРА

1. SANDVIK PN90. Nano-Series Cemented Carbide Grade for Printed Circuit Board Tooling // www.hardmaterials.sandvik.com.
2. *You Wang, Zhaoyi Pan, Chengbiao Wang* et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2012.Vol. 28, № 3.P. 205–213.
3. *Борисенко Н. И., Чичиро Е. А.* // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. «Автомобиле- и тракторостроение в России: Приоритеты развития и подготовка кадров». М.: МГТУ «МАМИ», 2010. С. 18–24.
4. *Mehrotra P. K., MizgalskiandA K. P., Santhanam T.* // Тр. 6-й Междунар. конф. по вольфраму, огнеупорам и твердосплавам (г. Орландо, шт. Флорида, США, 7–8 февр. 2006 г.). С. 1–10.
5. *Плаченов Т. Г., Колосенцев С. Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988.
6. *Курлов А. С., Ремпель А. А.* // Неорган. матер. 2009. Т. 45, № 4. С. 428–433.
7. *Третьяков В. И.* Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976.
8. *Лаптев А. В.* // Порошк. металлургия. 2007. № 7/8. С. 8–18.