

УДК 669.018.25

В. П. Бондаренко, член-кор. НАН України; **В. П. Ботвинко**, **А. И. Боримський**, кандидати технічних наук; **І. О. Гнатенко**, **Т. Ю. Чипенко**, **Т. А. Сороченко**, інженери

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ КАРБИДАМИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВК8

Досліджено вплив технологічних факторів на структуру, фізико-механічні та експлуатаційні властивості сплаву ВК8, легованого карбідами VC, TaC, NbC, Cr₃C₂. Показано, що максимальні значення експлуатаційної стійкості матриць АВТ спостерігаються при вмісті легуючих добавок 0,15% (по масі). Залежність максимальної стійкості матриць АВТ від виду добавки добре корелюють зі зміною характеристик карбідного скелета.

Ключові слова: твердий сплав, матриці апаратів високого тиску, легування, карбідний скелет.

Вступ

Матриці апаратів високого тиску (АВТ) при експлуатації повинні витримувати високі нерівномірно розподілені по їх об'єму періодичні термомеханічні навантаження. Тиск в центрі АВТ складає 4–10 ГПа, а температура 1200–2500 °С. Для виготовлення матриць АВТ використовується твердий сплав ВК6 з розміром зерна WC близько 2,0 мкм, бо такий сплав витримує найбільш високі напруження стиску. В той же час бажано, щоб міцність під час згинання та гранична пластична деформація сплаву для матриць АВТ були б більшими. Виходячи з цього, перспективним для виготовлення матриць АВТ є використання замість сплаву ВК6 сплаву ВК8, який має незначно менші значення твердості, межі плинності під час стискання, але суттєво більші значення тріщиностійкості. Легування може впливати на такі показники: межа плинності кобальтової зв'язки; міцність міжфазних границь; величина площі і якість міжкарбідних границь; форма і розмір зерен WC; виділення, форма, розмір і кількість нових включень в кобальтових прошарках; склад, а відповідно і властивості, зв'язки при різних режимах охолодження при спіканні матриць, та їх термічній обробці, розмір зерен зв'язки [1-7]. Підвищити твердість і межу плинності сплаву ВК8 можна легуванням, але для сплаву ВК8 систематично вплив легування на вказані характеристики не досліджувався.

Дослідити вплив легування на всі вказані вище показники сплаву ВК8 в одній роботі не можливо. Тому темою даної роботи було визначення впливу легування карбідами VC, TaC, NbC, Cr₃C₂ на структуру та фізико-механічні властивості сплаву ВК8 і експлуатаційну стійкість матриць АВТ із нього.

Методика роботи

Для дослідження використовували серійну суміш ВК8, виготовлену ВАТ "Кіровоградський завод твердих сплавів". В якості легуючих добавок використовували порошки карбідів VC, TaC, NbC, Cr₃C₂, виготовлені Донецьким заводом хімікативів. Легуючі добавки в кількості 0,01 %–0,5 % (по масі) добавляли до до вихідної суміші перед її розмелом в спирті твердосплавними кулями. Тривалість розмелу становила 24 години. Оскільки під час розмелу вихідна суміш подрібнюється, то для вивчення повного впливу легування вихідну суміш також розмелювали 24 і 36 годин. Зразки свідки і матриці вагою 200, 400 гр. пресували по технології прийнятій на ДНВП "Алкон-твердосплав". Спікання легованих зразків проводили у водні в печах безперервної дії при температурах 1450, 1470, 1500°С близьких до оптимальної температури для серійного сплаву ВК8, яка в даних умовах становила 1470°С. На зразках – свідках визначали коерцитивну силу Нсм, твердість HRA, міцність під час згинання R_{bm}, а також структурні характеристики: вміст вільного вуглецю(% об.) та розподіл на шліфі перерізів зерен WC за розмірами.

Результати визначення структури і фізико-механічних властивостей сплаву ВК8, легованого карбідами, наведено в табл.1.

Таблица 1. Вплив легуючих мікродобавок на властивості твердого сплаву ВК8

Вміст добавки, % мас.	T _{сп} , °C	H _{сМ} , кА/м	Вміст вільного вуглецю, % об.	HRA	R _{бм} , МПа	Вміст зерен WC по класам зернистості, %						
						1 мкм	2 мкм	3 мкм	4-5 мкм	6-7 мкм	8-10 мкм	11-20 мкм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ВК8вихід.	1450											
	1470	8,6	0,2	87,3	2050	43	23	10	11	5	5	4
Вихідна суміш ВК8, розмелена 24 години	1470	9,3	0,2	88,6	2010	46	16	16	8	7	2	5
	1470	9,6	0,1	89,0	2110	57	20	14	5	1	1	2
0,01% VC*	1450	9,6	0,2	89,0	1870	48	20	20	10	1	1	–
	1470	9,4	сл., 0,2	89,1	1650	45	17	14	12	4	3	2
	1500	7,7	0,1- 0,2	88,1	1770	40	18	16	12	4	7	3
0,05% VC	1450	11,0	сліди	89,5	1950	55	27	13	6	–	–	–
	1470	10,9	сл., 0,2	89,5	2200	49	18	17	11	4	1	–
	1500	9,8	сл.	89,0	1900	50	18	15	11	1	3	2
0,1% VC	1450	12,7	сл.	90,4	1600	60	18	12	1	1	2	–
	1470	11,0	сл., 0,2	89,3	1840	57	21	13	7	1	1	–
	1500	10,4	0,1- 0,2	88,3	1770	56	19	12	9	2	1	1**
0,15% VC	1470	10,8	0,1- 0,2	89,5	1870	55	20	8	6	5	3	3
	1500	10,1	сл.	88,1	2100	48	20	8	10	8	3	3
0,25% VC	1470	11,2	сл.	89,6	1850	64	20	10	5	1	–	–
	1470	13,0	–	90,2	2250	61	24	9	5	1	–	–
0,01%NbC	1470	9,8	сл., 0,1	89,0	1750	51	17	15	10	2	–	1
	1450	12,7	–	89,1	1900	65	20	13	2	–	–	–
0,05%NbC	1470	11,0	сл.– 0,2	89,0	2000	50	22	15	6	5	2	–
	1500	8,2	0,1	88,5	1810	51	22	8	7	6	2	4
0,1% NbC	1450	12,6	сл.- 0,2	90,0	1710	71	16	10	3	–	–	–
	1470	12,0	сл.- 0,2	90,0	1960	69	14	11	5	4	1	–
	1500	12,0	сл.	89,4	1600	65	22	5	4	4	–	–
0,15% NbC	1470	12,7	0,2	89,8	2170	60	20	12	4	2	1	1
	1500	10,7	0,2	88,8	1950	98	19	10	6	3	2	2
0,25% NbC	1470	14	0,2	90,1	1490	65	21	8	2	1	–	1*
	1470											

Закінчення табл. 1

0,05%TaC	1450	12,3	0,1	89,7	1620	63	21	9	5	1	1	–
	1470	12,0	сл.	89,5	2040	52	22	12	8	3	3	–
	1500	11,0	сл.	89,2	1700	43	16	14	15	4	3	3
0,1% TaC	1450	12,7	сл.	90,4	1500	60	18	12	1	1	2	–
	1470	11,9	сл.	89,7	1900	56	22	15	10	5	1	1
	1500	11,5	сл.	89,1	1600	54	15	10	12	4	3	2
0,15% TaC	1470	12,0	сл., 0,2	89,8	1700	54	27	10	7	2	–	–
	1500	11,5	0,2	89,7	1850	50	17	12	10	6	3	2
0,25% TaC	1470	11,3	сл., 0,2	89,4	1900	56	24	13	5	1	–	1
0,05% Cr ₃ C ₂	1450	12,4	–	89,8	1600	58	25	9	6	1	1	2
	1470	11,7	– 0,1	89,8	1680	55	18	14	11	2	–	2
	1500	11,7	0,1	89,1	1600	48	13	14	15	6	2	3
0,1% Cr ₃ C ₂	1450	12,1	–	90,2	1800	64	20	10	6	–	–	–
	1470	12	сл., 0,1	89,8	1450	54	26	14	6	–	–	–
	1500	11,6	сл.	89,0	1640	48	18	22	9	1	2	–
0,15% Cr ₃ C ₂	1470	12,3	–	89,6	1480	58	23	13	3	2	1	–
	1500	11,8	сл.	89,1	1560	54	20	11	7	5	2	1**
0,25% Cr ₃ C ₂	1470	12,5	сл., 0,2	89,9	1100	61	22	11	5	1	–	**

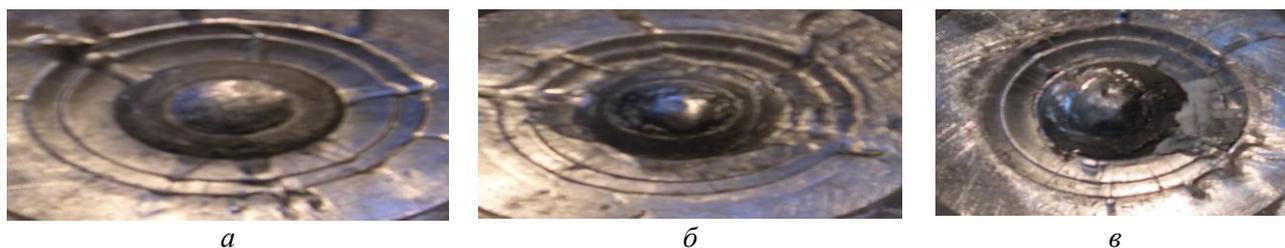
* Всі добавки вводилися перед додатковим розмелом в спирті. Тривалість розмелу 24 години.

Матриці спікали по оптимальному режиму, визначеному на зразках – свідках. З них по оптимальній технології виготовляли блок–матриці. Випробування блок –матриць проводили на кількох пресах для синтезу алмазу таким чином, щоб не впливали кваліфікація прес-спікальника, стан преса, якість контейнера для синтезу. Всього для випробування матриць одного складу використовували до 20 матриць. Результати випробувань блок –матриць наведено в табл.2 і на рис.1–5.

Таблиця 2. Вплив вмісту легуючих добавок на довговічність матриць АВТ для синтезу алмазу.

Марка сплаву	Вміст (x) легуючої добавки, % (по масі)							
	0,00	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,4
ВК8 серійна	248*							
ВК8+розмел 24 години	311							
ВК8+розмел 36 годин	341							
ВК8+xVC	311	196	308		710		232	
ВК8+xNbC	311		210		349		44	
ВК8+ xTaC	311				699		244	
ВК8+xCr ₃ C ₂	311				174		46	

* Великий розкид (33-735) даних.



а

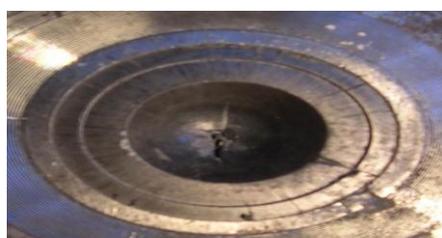
б

в



г

Рис. 1. Типовий характер руйнування матриць АВТ після їх експлуатації із сплавів ВК8 + 0,15 % VC: а – 317 спікань; б – 360 спікань; в – 550 спікань; г – 785 спікань



а



б



в



г

Рис. 2. Типовий характер руйнування матриць АВТ після їх експлуатації із сплавів ВК8 + 0,15 % NbC: а – 72 спікання; б – 372 спікання; в – 138 спікань; г – 190 спікань



а



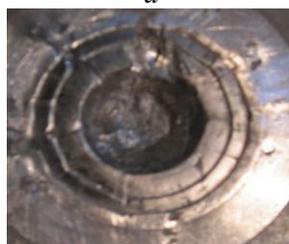
б



в



г



д



е

Рис. 3. Типовий характер руйнування матриць АВТ після їх експлуатації із сплавів ВК8 + 0,15 % TaC : а – 20 спікань; б – 20 спікань 9тильна сторона); в – 177 спікань; г – 534 спікання; д – 1035 спікань; е – 360 спікань

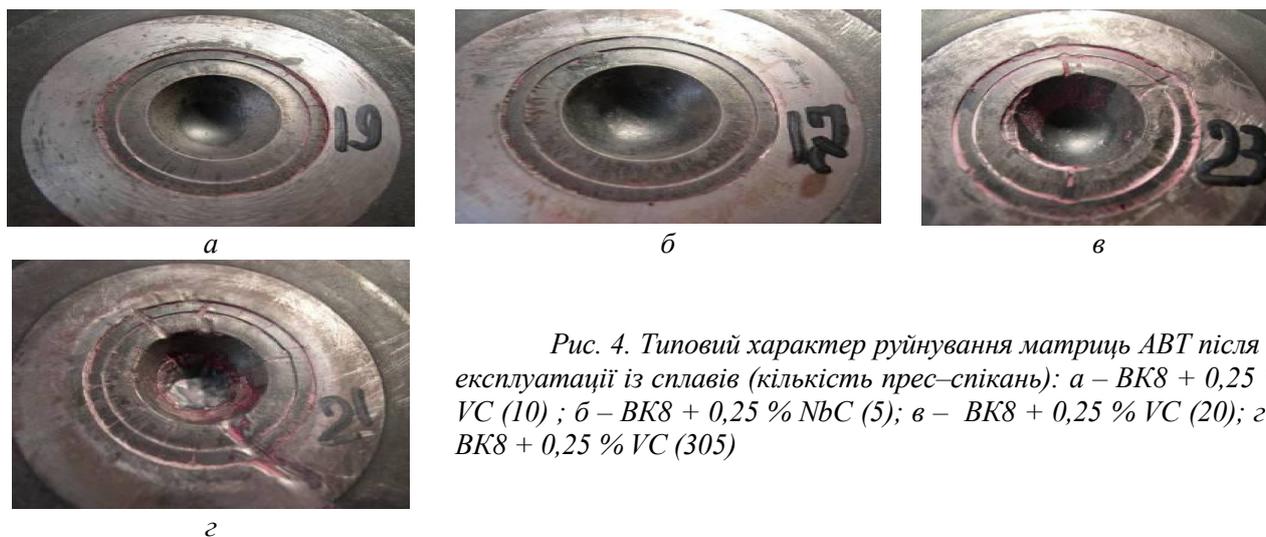


Рис. 4. Типовий характер руйнування матриць АВТ після їх експлуатації із сплавів (кількість прес-спікань): а – ВК8 + 0,25 % VC (10) ; б – ВК8 + 0,25 % NbC (5); в – ВК8 + 0,25 % VC (20); г – ВК8 + 0,25 % VC (305)

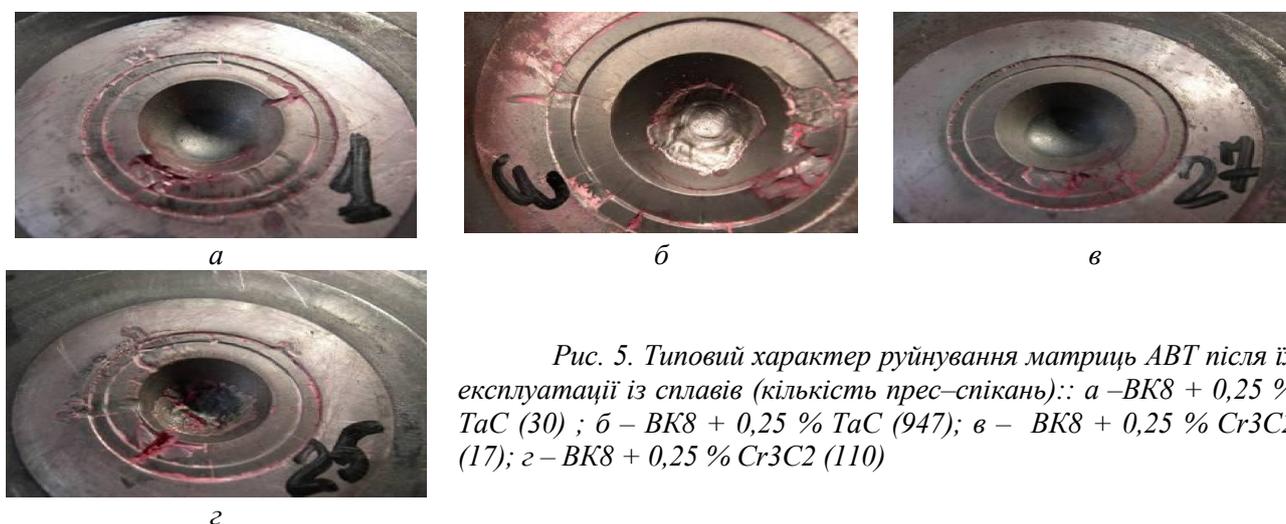


Рис. 5. Типовий характер руйнування матриць АВТ після їх експлуатації із сплавів (кількість прес-спікань): а – ВК8 + 0,25 % TaC (30) ; б – ВК8 + 0,25 % TaC (947); в – ВК8 + 0,25 % Cr₃C₂ (17); г – ВК8 + 0,25 % Cr₃C₂ (110)

Спікання проводили при температурах 1450–1500 °С, а вміст добавок складав 0,01–0,5 % по масі. В якості легуючих добавок використовували карбіди VC, NbC, TaC, Cr₃C₂.

Результати досліджень та їх обговорення

Із табл. 1 видно, що найбільш доцільною температурою спікання для більшості сплавів є 1470 °С.

Однак при цій температурі сплав ВК8 з вихідної суміші мав низькі значення коерцитивної сили (8,6 кА/м) і твердості (87,3 HRA), хоча його міцність при згині була досить високою. При цьому в структурі сплаву спостерігається мало (43%) зерен WC одномікронної фракції і значна кількість (14%) зерен розміром більше 5 мкм.

Розмел вихідної суміші ВК8 протягом 36 годин дозволив підвищити коерцитивну силу і твердість до прийнятної величини практично без зміни міцності, а кількість зерен WC з розміром > 5 мкм знизити до 4 %. Введення мікродобавок VC від 0,05 до 0,25 % по масі при тривалості розмелу 24 години дозволяє суттєво підвищити коерцитивну силу H_{CM} до 10,9–11,2 кА/м і твердість до 89,5–89,6 HRA без суттєвого зменшення границі міцності під час згинання. При цьому при збільшенні вмісту VC збільшується кількість зерен одномікронної фракції від 49 до 64 % і зменшується кількість зерен WC розміром > 5 мкм (від 5% до 3 %).

При легуванні карбідом ніобію H_{CM}, HRA і кількість одномікронної фракції зерен WC в сплаві дещо підвищуються (від 11,0 до 14,0 кА/м, від 89,0 до 90,1 HRA, від 50 % до 65 % відповідно). Міцність сплаву до 0,15 % NbC знаходиться на досить високому рівні (2000–2150 МПа, але при 0,25

% NbC різко падає до 1490 МПа. Вміст зерен WC одномікронної фракції знаходиться на рівні 50–65 %, а фракції > 5 мкм зменшується від 7 до 2 %.

Легування карбідом танталу призводить до підвищення H_{CM} до 12,0 кА/м, твердості до 89,5–89,7 HRA і зменшення границі міцності під час згинання від 2040 до 1900 МПа. Вміст зерен дрібної фракції знаходиться на рівні 52–56 %, а фракції > 5 мкм зменшується від 6 до 2 %.

При цьому коерцитивна сила H_{CM} знаходиться на рівні 11,7–12,5 кА/м, твердість на рівні 89,8–89,9 HRA, вміст одно мікронних зерен WC – знаходиться на рівні 55–61 %, а крупних (> 5 мкм) – 4–1 %, але є скупчення зерен WC. Легування карбідом Cr_3C_2 призводить до найбільшого зниження границі міцності під час згинання від (1680 до 1100 МПа).

Виходячи з даних табл.,1, можна зробити висновок, що перспективними для АВТ можуть бути сплави ВК8 з легуючими добавками карбідів VC, TaC, NbC в кількості більше 0,05 % (по масі).

В той же час можна відмітити, що високі H_{CM} і HRA і найбільш низька границя міцності під час згинання сплавів ВК8, легованих карбідом Cr_3C_2 , може привести до крихкого руйнування матриць і незначної їх довговічності.

Аналізуючи результати експлуатаційних випробувань матриць АВТ (табл. 2) можна зробити такі висновки: При збільшенні вмісту VC від 0,01 до 0,15 % (по масі) у суміші ВК8, розмеленої з добавками 24 години, експлуатаційна стійкість матриць поступово зростає від 136 до 710 прес-спікань, а при вмісту VC 0,25 % (по масі) суттєво знижується (до 232 прес-спікань).

Механізм виходу з ладу матриць при добавці 0,01 % (по масі) VC порівняно с вихідним сплавом ВК8 не змінюється, а при добавці 0,05 % (по масі) VC збільшення діаметром лунки вже не спостерігається, кількість „прострілів” практично не змінюється, але з’являються мікросколи і сколи робочої частини матриці (рис. 1–5). При цьому показники стійкості стають більш стабільними (від 156 до 395 прес-спікань). Матриці, які містили 0,15 % (по масі) VC показали найбільш високу стійкість – 710 прес-спікань при розкиді даних від 45 до 1200). При цьому механізм виходу з ладу матриць наблизився до сплаву ВК6.

При збільшенні вмісту VC від 0,01 до 0,15 % (по масі) у суміші ВК8, розмеленої з добавками 24 години, експлуатаційна стійкість матриць поступово зростає від 136 до 710 прес-спікань, а при вмісту VC 0,25 % (по масі) суттєво знижується (до 232 прес-спікань).

Механізм виходу з ладу матриць при добавці 0,01 % (по масі) VC порівняно с вихідним сплавом ВК8 не змінюється, а при добавці 0,05 % (по масі) VC збільшення діаметра лунки вже не спостерігається, кількість „прострілів” практично не змінюється, але з’являються мікросколи і сколи робочої частини матриці (рис. 1–5). При цьому показники стійкості стають більш стабільними (від 156 до 395 прес-спікань). Матриці, які містили 0,15 % (по масі) VC показали найбільш високу стійкість – 710 прес-спікань при розкиді даних від 45 до 1200). При цьому механізм виходу з ладу матриць наблизився до сплаву ВК6.

Матриці із сплаву ВК8, легованого карбідом NbC в кількості 0,01–0,25 % (по масі), в цілому мають експлуатаційну стійкість суттєво (майже в 2 рази) нижчу, ніж при легуванні карбідом VC. Але при легуванні цим карбідом максимальна стійкість спостерігається при добавці 0,15 % (по масі). В той же час в цілому характер виходу матриць з ладу залишається таким же, як і при легуванні карбідом VC.

Матриці із сплаву ВК8, легованого карбідом танталу TaC, мають експлуатаційні характеристики, практично такі ж, як і леговані карбідом VC. Максимальна експлуатаційна стійкість теж спостерігається при вмісту карбиду TaC–0,15 % (по масі).

Найменша експлуатаційна стійкість матриць спостерігається при легуванні карбідом Cr_3C_2 . При цьому при вмісту Cr_3C_2 0,25 % (по масі) вона значно нижча, ніж у сплава з вихідної і навіть із розмеленої 24 години суміші ВК8. В той же час найбільші показники стійкості спостерігаються також при добавці 0,15 % (по масі) Cr_3C_2 . Можливо при більш докладному вивченні впливу добавок карбідів оптимальні кількості добавок будуть дещо відрізнятись, але не значно (в інтервалі 0,1–0,2 % (по масі)). Для пояснення розбіжностей властивостей легованих сплавів ВК8 та різної довговічності матриць АВТ виконано дослідження стереометричних характеристик їх карбідних скелетів, які наведено в табл. 3.

Максимальну стійкість мають матриці з мінімальним для даного набору сплавів суміжністю карбідних зерен. А тому, що значення загального коефіцієнта суміжності в основному залежать від

значень коефіцієнта суміжності в границях WC–WC з повною невідповідністю кристалічних ґраток контактуючих кристалографічних площин, і які добре травляться (рис.6), то можна зробити висновок про те, що із зменшенням в твердому сплаві ВК8 кількості таких границь довговічність сплаву зростає.

Таким чином, на основі проведених випробувань матриць можна зробити висновок, що найбільш ефективними легуючими добавками і для сплаву ВК8 є VC і TaC. Добавки Cr₃C₂ слід вважати не перспективними через високу крихкість легованого карбідом хрому сплаву. Добавки NbC мають проміжне значення, тому їх при легуванні сплаву одним карбідом їх використовувати не доцільно.

Таблиця 3. Стереометричні характеристики твердих сплавів ВК8, легованих добавками тугоплавких карбідів

Характеристика	Питомі числа контактів					Питомі поверхні контактів					Питома поверхня усіх границь зерен WC	Коефіцієнт суміжності	Середній розмір зерна
	$\frac{WC}{Co}$, 1/мкм	$\frac{WC}{WC(0)}$, 1/мкм	$\frac{WC}{WC(H)}$, 1/мкм	$\frac{WC}{WC(H)}$, 1/мкм	$\frac{WC}{WC}$, 1/мкм	$\frac{WC-Co}{mкмк2/мкмк3}$	$\frac{WC-WC(0)}{mкмк2/мкмк3}$	$\frac{WC-WC(H)}{mкмк2/мкмк3}$	$\frac{WC}{WC(H)}$, мкмк2 /мкмк3	$\frac{WC}{WC}$, мкмк2 /мкмк3			
Марка сплаву													
ВК8	0,29	0,23	0,14	0,07	0,02	0,58	0,46	0,28	0,14	0,05	1,5	0,61	2,8
ВК8+0,15 % VC	0,38	0,25	0,17	0,06	0,02	0,76	0,50	0,34	0,12	0,03	1,8	0,56	2,6
ВК8+0,15 % TaC	0,39	0,28	0,15	0,09	0,035	0,78	0,56	0,30	0,18	0,07	1,9	0,59	2,0
ВК8+0,15 % Cr ₃ C ₂	0,35	0,40	0,29	0,09	0,02	0,70	0,80	0,58	0,18	0,04	2,3	0,69	1,7

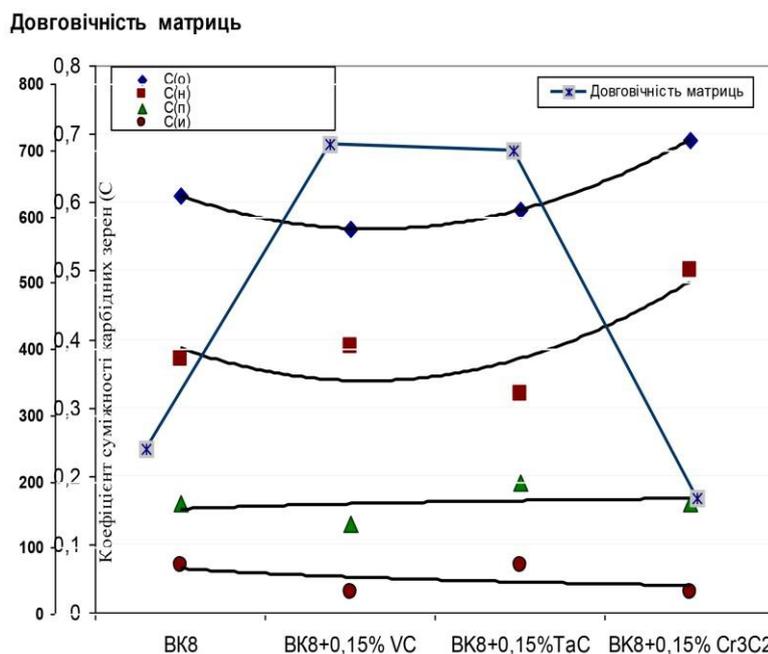


Рис. 6. Результати визначення границі міцності при згині (а, б) та експлуатаційної стійкості АВТ (в) в співставленні з середнім розміром зерна в сплавах (а), загальним C_{WC-WC}^i коефіцієнтом суміжності сплавів (б, в) та коефіцієнтами суміжності контактів WC-WC трьох типів C_{WC-WC}^i , C_{WC-WC}^i , C_{WC-WC}^E .

Исследовано влияние технологических факторов на структуру, физико-механические и эксплуатационные свойства сплава ВК8, легированного карбидами VC, TaC, NbC, Cr₃C₂. Показано, что максимальные значения эксплуатационной стойкости матриц АДВ наблюдаются при содержании легирующих добавок 0,15 % (по массе). Зависимость максимальной стойкости матриц АДВ от вида добавки хорошо коррелирует с изменением характеристик карбидного скелета.

Ключевые слова: твердый сплав, матрицы АДВ, легирование, карбидный скелет.

The influence of technological factors on the structure, physical and mechanical and operational properties of VK8 alloy doped carbides VC, TaC, NbC, Cr₃C₂. It is shown that the maximum operational stability of AVD matrices is observed in the content of alloying elements 0.15% (by weight). The dependence of the maximum resistance from the AVD matrix type additives are well correlated with changes in the characteristics of the carbide skeleton.

Key words: hard alloy, HPA matrix, alloying, carbide skeleton.

Література

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – Москва. Металлургия, 1976. – 528 с.
2. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. – М.: Издательский дом «Руда и металлы». – 2005. – 413 с.
3. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы. – М.: Металлургиздат, 1957. – 664 с.
4. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
5. Влияние методов упрочнения на эксплуатацию долговечность твердосплавных матриц типа тороид / В. П. Бондаренко, В. К. Герасименко, М. Г. Лошак и др. // Сверхтв. материалы. – 1988. – №2. – С.21–24.
6. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 326 с.
7. О повышении стойкости камер высокого давления для синтеза алмазов / В. П. Бондаренко, А. Ф. Лисовский, А. Ф. Никитюк и др. // Син. алмазы. – 1974. – 1974. – Вып. 3. – С. 9–10.

Надійшла 04.06.15