

Г.А. Бовкун, А.В. Лаптев, Ю.Г. Ткаченко, Л.М. Юрчук

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ИХ ЭРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев-142, 03142, Украина*

### **Введение**

В литературе накоплен обширный материал о зависимости эрозионных характеристик электродных материалов, в частности твердых сплавов, от состава, структуры и напряженного состояния частиц твердой фазы. На основании экспериментальных данных сформулирован принципиальный подход к созданию электродных материалов с высокими эрозионными свойствами, который заключается в создании материалов с ослабленной прочностью межзеренных связей. Это достигалось либо введением специальных добавок, располагающихся на межфазной границе карбид-связка [1], либо введением добавок, ухудшающих смачивание карбида вольфрама кобальтом [2], либо использованием особого режима спекания [3]. Следует отметить, что все эти подходы оказываются достаточно эффективными и позволяют в 1,5–2 раза повысить интенсивность массопереноса. Однако все эти методы модифицирования структуры и свойств твердых сплавов не позволяют вполне однозначно выявить основную причину наблюдаемого эффекта, так как обычно при использованных методах воздействия меняется не только структура сплава, но и его химический состав. При этом существует способ воздействия на твердые сплавы, который не приводит к изменению химического состава сплава, дисперсности структурных составляющих, но существенно изменяет качество межфазных контактов. Это метод высокоэнергетического термомеханического воздействия, заключающийся в том, что заготовка спеченного твердого сплава подвергается действию высоких давлений порядка 1–1,2 ГПа. Для сплавов, предварительно спеченных при температурах ниже температуры достижения плотного состояния, такое воздействие приводит к резкому увеличению количества и повышению качества межфазных контактов, проявляющееся в повышении механической прочности, электропроводности, а для сплавов, спеченных при более высоких температурах – к разрушению сформировавшейся в процессе спекания структуры и формированию качественно новой структуры и всего комплекса физико-механических свойств [4].

Целью настоящего исследования было изучение влияния высокоэнергетической термомеханической обработки (ВТМО) на эрозионные свойства твердых сплавов.

### **Методика эксперимента**

В качестве объектов исследования выбран твердый сплав ВК16М. Твердосплавная смесь получена путем смешивания в шаровом барабане в течение 24 часов в среде ацетона стандартной мелкозернистой смеси ВК6М и порошка кобальта. Удельная поверхность измельченной порошковой смеси  $S$  составляла 1,9 м<sup>2</sup>/г, что соответствует условному диаметру частиц карбида вольфрама  $d_{WC} = 0,22$  мкм. Из полученной шихты без пластификатора при давлении 100 МПа прессовали при комнатной температуре цилиндрические брикеты диаметром 25 мм. Брикеты имели пористость 55%. Такие брикеты загружали в нагревательную камеру установки для высокоэнергетической термомеханической обработки и осуществляли консолидацию сплава по двум технологическим схемам. В первом случае брикеты нагревали до заданной температуры и выдерживали при этой температуре, то есть

образцы практически спекались без приложения внешнего давления. Во втором случае образцы после нагрева и изотермической выдержки при заданной температуре подвергали операции ВТМО. В дальнейшем образцы, полученные по первой технологической схеме, будем называть спеченными, а по второй – обработанными давлением. Температуры консолидации образцов составляли 950, 1050, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 °С, а длительность изотермической выдержки при этих температурах во всех случаях составляла 15 мин. После термомеханической обработки образцы имели диаметр 25–26 мм и высоту 10–13 мм в зависимости от условий изготовления. Нагрев образцов, спекание, ВТМО и охлаждение проводили в вакууме 0,133 Па. Часть образцов подвергали изотермическому отжигу при температуре 1150 °С в течение 4 часов. Полученные брикеты разрезали электроискровым способом на прямоугольные штабики размером 5x5x25 мм (для измерения прочности при изгибе) или 5x2x25 мм (для определения трещиностойкости сплавов). Все штабики подвергали алмазной шлифовке. Для всех образцов определяли плотность  $\gamma$ , удельное электросопротивление  $\rho$ , проводили анализ открытой пористости сплавов, определяли предел прочности при изгибе и трещиностойкость, изучали структуру сплавов на полированных образцах и на поверхностях изломов; эти данные приведены в работе [5].

Эрозионные характеристики твердых сплавов изучали при проведении процесса электроискрового легирования на установке ЭИЛВ-8 при следующих параметрах процесса:  $C = 150$  мкФ, сдвоенный импульс, мощность режима  $N = 60$  Вт, амплитуда вибрации электрода задается мощностью управляющего сигнала, подаваемого на катушку вибратора, а именно: 15,5 В, частота следования электрических импульсов  $\nu = 250$  Гц. В процессе исследования определяли эрозию материала анода  $\Delta_a$ , прирост массы катода  $\Delta_k$ , коэффициент переноса  $K = \Delta_k/\Delta_a$ . В качестве подложки использовали сталь 45 нормализованную, длительность процесса легирования составляла 5 мин/см<sup>2</sup>. Качественные характеристики покрытий (толщина, твердость) изучали на металлографических шлифах, фазовый состав поверхностных слоев исследовали на микроанализаторе ДРОН-0,5 в Cu-K $\alpha$  излучении.

### Результаты

Изучение качественных характеристик защитных покрытий, нанесенных электродными материалами, изготовленными по различным технологическим схемам, показало, что фазовый состав покрытий практически не зависит от метода изготовления электродного материала. По данным рентгеновского анализа в покрытии обнаружены фазы WC, W<sub>2</sub>C,  $\gamma$ -Fe. Твердость защитного покрытия составляет 17–18 ГПа, несколько снижаясь с повышением температуры консолидации твердого сплава, а его толщина колеблется в диапазоне 25–50 мкм в зависимости от температуры консолидации твердого сплава и последующей термомеханической и термической обработки.

Экспериментальные данные об эрозионных характеристиках исследованных сплавов, полученных по различным технологическим схемам, приведены на рис. 1–3.

### Обсуждение

Видно, что для образцов, изготовленных в температурном диапазоне 1250–1350 °С, эрозионные характеристики практически не зависят ни от метода консолидации, ни от последующего изотермического отжига. Для сплавов, изготовленных в температурном диапазоне 950–1250 °С спеканием с последующей ВТМО, эрозионная стойкость всегда выше по сравнению со стойкостью спеченных при этих температурах сплавов тем в большей степени, чем ниже температура консолидации. Значения прироста массы катода для обработанных давлением сплавов, изготовленных в температурном диапазоне 950–1250 °С, также превышают значения  $\Delta_k$  спеченных сплавов.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует также о том, что независимо от метода консолидации значения эрозионных характеристик неотожженных сплавов ( $\Delta_a$  и  $\Delta_k$ ) монотонно увеличиваются по мере снижения температуры консолидации. Существенно иной характер зависимости эрозионных свойств от температуры консолидации наблюдается для сплавов, полученных любым из описанных способов и подвергнутых длительному изотермическому отжигу при  $T = 1150$  °С. Во-первых, сплавы, изготовленные при температурах 950–1250 °С, подвергнутые ВТМО и последующему изотермическому отжигу, имеют практически неизменные значения эрозионных свойств, соответствующие свойствам сплавов, изготовленных при температурах 1250–1300 °С, в то время как для спеченных и отожженных сплавов характерно повышение значений  $\Delta_a$  и  $\Delta_k$  при снижении температуры спекания.

Во-вторых – для всех сплавов на кривых  $\Delta_a$ ,  $\Delta_k - f(T_{\text{конс.}})$  имеются характерные перегибы при  $T=1200^\circ\text{C}$  для спеченных сплавов и  $T = 1250^\circ\text{C}$  для обработанных давлением сплавов, причем эти перегибы достаточно отчетливо проявляются на кривых  $\Delta_k - f(T_{\text{конс.}})$  и менее заметны на кривых  $\Delta_a - f(T_{\text{конс.}})$ . Именно при этих температурах мы наблюдаем резкое уменьшение значения коэффициентов переноса для сплавов, изготовленных по любой технологической схеме (рис. 3). Причиной наблюдаемой зависимости может быть то, что отжигу подвергаются сплавы в различном структурном состоянии. В первом случае – отжигают предварительно спеченные сплавы со сформированной, характерной для каждой температуры консолидации субструктурой, во втором - сплавы, ранее сформированные в процессе спекания, структура которых в результате ВТМО разрушена. И если в первом случае наблюдается эффект наследственности по структуре и свойствам, то во втором случае окончательная структура сплавов, а значит, и комплекс свойств, формируются уже в процессе длительной изотермической выдержке при  $T = 1150^\circ\text{C}$ .

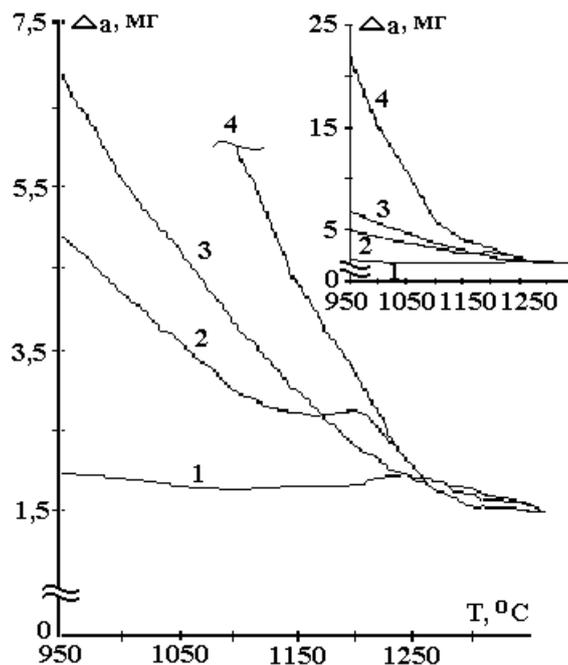


Рис. 1. Зависимость потери массы эрозии твердых сплавов от температуры консолидации.  
 1, 3 – спеченные и подвергнутые ВТМО; 2, 4 – спеченные;  
 1, 2 – отожженные; 4, 3 – неотожженные.

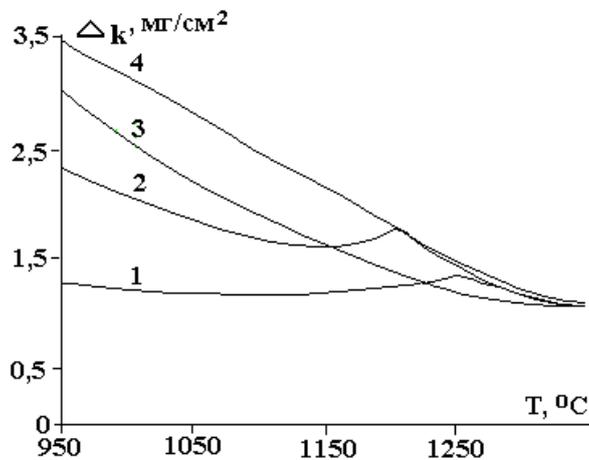


Рис. 2. Зависимость прироста массы катода от температуры консолидации твердого сплава.  
 1, 3 – спеченные и подвергнутые ВТМО; 2, 4 – спеченные; 1, 2 – отожженные,  
 4, 3 – неотожженные.

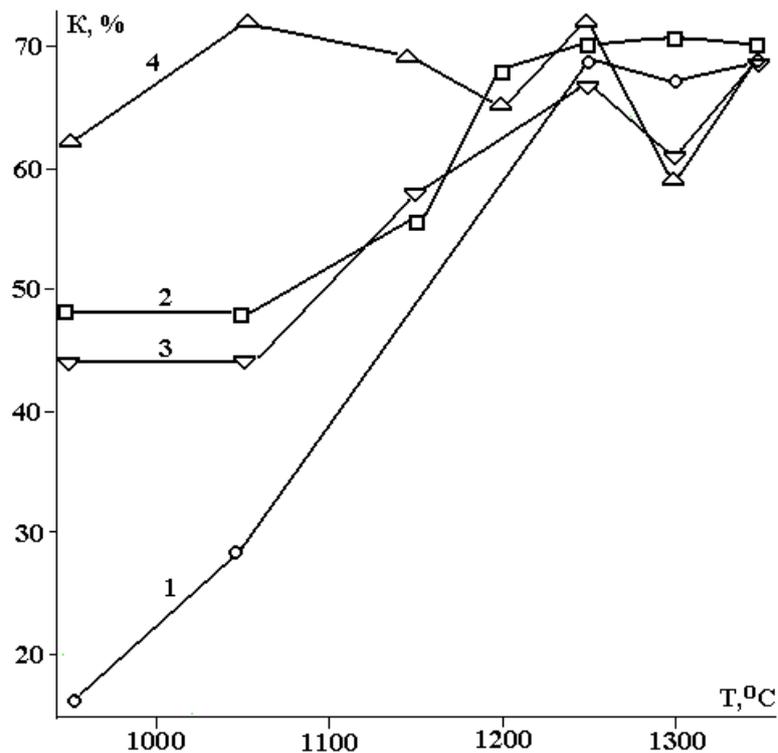


Рис.3. Зависимость коэффициента переноса  $K$  от температуры консолидации твердых сплавов.  
 1, 2 – спеченные; 3, 4 – спеченные и подвергнутые ВТМО; 1, 3 – неотожженные;  
 2, 4 – отожженные.

Для выяснения природы обнаруженных закономерностей целесообразно привлечь к рассмотрению зависимости механических свойств исследованных материалов от способа и температуры консолидации, от последующего изотермического отжига. В работе [4], посвященной изучению закономерностей твердофазной консолидации мелкозернистого твердого сплава ВК16М, показано, что с повышением температуры консолидации для всех сплавов наблюдается снижение пористости, размера поровых каналов, повышение прочности, трещиностойкости, удельного электросопротивления. Кроме того, авторы установили, что температуры 1200–1250 °C являются критическими для всех структурных и прочностных характеристик твердых сплавов. При этих температурах наблюдается резкий излом на кривых  $K_{1C}$ ,  $\sigma_{изг}$ ,  $f(T_{конс.})$ . Кроме того, по данным Оже-спектроскопии изломов образцов, позволяющим судить о степени межфазной когезии в твердых сплавах, видно, что и по состоянию межфазных границ температуры 1200–1250 °C являются специфическими для исследованных материалов. Авторы связывают наблюдаемые закономерности с явлениями рекристаллизации зерен карбида вольфрама при температуре 1200 °C. Именно при этой температуре в сплавах наблюдается аномальный рост частиц WC, резко повышается относительная плотность, прочность, трещиностойкость, уменьшается удельное электросопротивление. Было бы понятно, если бы и эрозионная стойкость сплавов, изготовленных при этой температуре, тоже повышалась. Но экспериментально это не фиксируется. Эрозионная стойкость сплавов, изготовленных по любой технологической схеме, если и реагирует на температуру 1200 °C, то в противоположном от ожидаемого направлении, чего нельзя сказать о значениях прироста массы катода. Перегибы на кривых  $\Delta_k - f(T_{конс.})$  выявляются достаточно надежно и отчетливо. Следует отметить, что наличие таких перегибов мы наблюдали и раньше при исследовании влияния условий изготовления и структуры твердых сплавов, как вольфрамсодержащих, так и безвольфрамовых, на их эрозионные свойства [6]. В этих работах было показано, что при температурах консолидации на 150–200° меньших температур достижения плотного состояния на кривых  $\Delta_k - f(T_{конс.})$  всегда появляется перегиб. Наблюдаемые закономерности связывали с тем, что по мере снижения температуры консолидации твердых сплавов не только уменьшается их эрозионная стойкость, но и существенно изменяется размер продуктов эрозии материала анода. Плохо спеченные образцы практически рассыпаются при использовании их в качестве материала анода в процессе электроискрового легирования. Осколки размером от 0,2 до нескольких миллиметров (в зависимости от температуры консолидации и остаточной пористости) при переходе через

искровой промежуток не разогреваются до необходимых температур и не закрепляются на подложке. Это приводит к заметному снижению коэффициента переноса и при монотонном повышении значений  $\Delta_a$  по мере снижения температуры консолидации на кривой  $\Delta_k - f(T_{конс.})$  наблюдается характерный перегиб. Таким образом наличие перегибов на кривых  $\Delta_a$ ,  $\Delta_k - f(T_{конс.})$  все же связано с изменением структурного состояния сплавов, изготовленных при различных температурах, и с изменением их механических свойств в диапазоне температур консолидации 950–1250°C, однако явления рекристаллизации частиц WC в сплавах, изготовленных при температурах равных или выше 1200°C в данном случае не оказывают заметного влияния на их эрозионные свойства. Почему перегибы на кривых  $\Delta_k - f(T_{конс.})$  четче проявляются для отожженных сплавов и почему эти перегибы значительнее для спеченных сплавов по сравнению со сплавами, обработанными давлением, по нашему мнению, связано со следующим. Исходя из данных [5], можно заключить, что степень межфазной когезии в материалах, подвергнутых ВТМО при температурах выше 1150 °С, меняется незначительно с изменением температуры консолидации и практически не зависит от последующей изотермической выдержки. И только для сплавов, изготовленных при температуре, равной или меньшей 1150 °С последующий отжиг приводит к заметному повышению отношения  $I_{Co}/I_w$ . Это свидетельствует о том, что длительный отжиг таких сплавов способствует значительному улучшению межфазной когезии как в спеченных, так и в обработанных давлением сплавах, увеличивает долю интеркристаллитного разрушения сплава по отношению к транскристаллитному. Последнее неизбежно приводит к повышению значений их прочности при изгибе, трещиностойкости, снижению интенсивности эрозии электродного материала и одновременному уменьшению размеров твердофазных продуктов эрозии. В сплавах, не подвергнутых изотермическому отжигу, подобные явления не происходят и значения их эрозионных свойств плавно изменяются при изменении температуры консолидации. Характерно, что процесс ВТМО, проведенный при любой температуре, обеспечивает значительно более высокое качество межфазных контактов и последующий изотермический отжиг не оказывает столь существенного влияния на его прочностные и эрозионные свойства.

### Заключение

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что процесс высокоэнергетической термомеханической обработки обеспечивает более высокое качество межфазных контактов во всем диапазоне температур консолидации, а длительный изотермический отжиг при  $T = 1150$  °С позволяет достичь такого качества контактов, которое достигается при температурах консолидации 1250–1300 °С. Этим можно объяснить то, что эрозионная стойкость пресованных и отожженных образцов практически не меняется для сплавов, пресованных при различных температурах, а эрозионная стойкость только пресованных образцов, хотя и существенно выше, чем у спеченных сплавов, но все же снижается с уменьшением температуры консолидации. Отжиг спеченных образцов также приводит к повышению межфазной когезии в материале. Но качество контактов для спеченных и отожженных сплавов зависит от состояния контактов в исходном спеченном материале. Учитывая более высокие значения пористости сплавов, спеченных в температурном диапазоне 950–1250°C, большие значения диаметров поровых каналов, меньшие значения прочности и трещиностойкости, меньшая эрозионная стойкость спеченных сплавов оказывается закономерной.

Требуется обсуждения еще один факт. Ранее было проведено исследование эрозионной стойкости среднезернистых сплавов ВК15 и ВК15С, изготовленных по тем же технологическим схемам, что и сплав ВК16М, а именно: спеканием при температуре 1350 °С в течение 15 мин, ВТМО с последующим изотермическим отжигом. Эрозионные свойства этих сплавов изучались на той же установке при том же режиме обработки. Было установлено, что хотя механические свойства сплавов, подвергнутых ВТМО, превосходят свойства спеченных сплавов, их эрозионная стойкость ниже стойкости спеченных и отожженных сплавов. Причину этого авторы искали в особенностях напряженного состояния сплавов, подвергнутых ВТМО. Для сплавов, исследованных в настоящей работе, напряженное состояние не изучалось, однако нет оснований предполагать, что оно будет принципиально отличаться от состояния крупнозернистых сплавов ВК15, то есть напряжения в зернах карбида вольфрама в сплавах, подвергнутых ВТМО, будут значительно больше по сравнению с напряжениями в частицах WC спеченных сплавов. Тем не менее, для мелкозернистых сплавов ВК16М эрозионная стойкость спеченных и подвергнутых ВТМО сплавов практически одинакова для сплавов, изготовленных при температуре 1350 °С, и не зависит от последующей термической обработки при  $T = 1150$  °С. Так как различие в содержании связки незначительно, то сплавы ВК15 и ВК16М отличаются главным образом размером частиц WC, который составляет 1,0–3,0 мкм для сплавов ВК15 и 0,5–1,0 мкм для

сплавов ВК16М. Можно предположить, что уровень микроискажений кристаллической решетки частиц карбида вольфрама в мелкозернистых сплавах, подвергнутых ВТМО, будет ниже, чем в крупнозернистых вследствие того, что меняется механизм деформации сплавов при ВТМО, а именно – для мелкозернистых сплавов большой вклад в общую деформацию образцов вносит зернограничное проскальзывание, в то время как для крупнозернистого сплава оно затруднено и энергия ВТМО гасится главным образом за счет повышения дефектности зерен WC. Кроме того, вследствие высокой дисперсности исходного порошка смеси ВК16М содержание кислорода в компактном материале составляет 2–3 %, что значительно превышает содержание его в крупнозернистом сплаве. Наличие кислорода в сплавах ВК16М приводит к существенному снижению механической прочности, трещиностойкости и эрозионной стойкости мелкозернистых сплавов и, возможно, нивелирует разницу в напряженном состоянии частиц карбида вольфрама спеченных и подвергнутых ВТМО в сплавах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1476933. СССР. МКИ С 04 В. Спеченный электродный материал на основе карбида вольфрама для нанесения покрытий / Ковальченко М.С., Паустовский А.В., Кириленко С.Н. Заявка N 4226234 от 7.04.87, дата регистрации 3.01.1989.
2. Kovalchenko V.S., Paustovsky A.V., Botvinko V.P. Increase in durability of high - speed steel cutting tools by spark hardening with subsequent laser treatment // Functional materials. 2001. V. 8. N 1. P. 1–5.
3. Ткаченко Ю.Г., Игнатенко Э.Т., Бовкун Г.А. и др. Влияние структуры анода на закономерности электроискрового упрочнения твердыми сплавами // Электронная обработка материалов. 1981. № 4. С. 21–24.
4. Ковальченко М.С., Лаптев А.В., Подрезов Ю.Н. и др. Влияние параметров импульсного горячего прессования на физико-механические свойства твердого сплава ВК20 // Порошковые тугоплавкие материалы и покрытия на их основе. Киев, 1990.
5. Laptev A.V., Ponomarev S.S., Ochka L.F. Solid-Phase Consolidation of Fine-Grained WC-16 % Co Hardmetal // J. Adv.Mat. 2001. V.33. № 3. P. 42–51.
6. Бовкун Г.А., Моляр В.Н., Чайковский Н.С. Влияние остаточной пористости на эрозионные характеристики безвольфрамовых электродных материалов // Спекание и горячее прессование тугоплавких соединений. Киев, 1986.

Поступила 22.08.2001

## Summary

The influence of compacting conditions, of pressure and thermal treatment on the erosive characteristics of fine-grained WC-16%Co hard metals has been investigated. It is shown, that the erosive characteristics of sintered and not annealed hard metals, which were not subjected to pressure treatment, monotonously change with the change of consolidation temperature, while for alloys obtained by sintering with subsequent pressure treatment, and isothermal annealing the erosive characteristics practically do not depend on temperature of consolidation. It is established, that the erosive resistance of alloys, sintered at temperatures 950–1150°C and subjected to pressure treatment and isothermal annealing is 5 to 10 times higher than that of alloys sintered at the same temperatures, and is comparable with the erosive resistance of the alloys prepared at temperatures 1300–1350°C. The latter effect is due to the formation of the structure with high strength of intergranular boundaries under conditions high-energy pressure treatment.

---