

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

АВДЕЕНКО ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИХ  
КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ОСОБО ОДНОРОДНОЙ  
СТРУКТУРОЙ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные  
материалы

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
Доктор технических наук, профессор  
Е. А. Левашов

Москва 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1 Общая характеристика твердых сплавов и их области применения .....	13
1.2 Методы получения порошков карбида вольфрама .....	14
1.3 Особенности спекания твердых сплавов.....	15
1.4 Причины появления и способы устранения неоднородности структуры твердых сплавов .....	17
1.5 Области применения твердых сплавов.....	19
1.6 Структура, механические и эксплуатационные свойства крупнозернистых твердых сплавов.....	21
1.7 Влияние карбида тантала на структуру и свойства твердых сплавов .....	29
1.8 Иерархические твердые сплавы: методы получения и свойства, наноструктурированные твердые сплавы .....	30
1.9 Термическая обработка твердых сплавов .....	35
1.10 Заключение по результатам литературного обзора.....	37
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
2.1 Исходные материалы .....	39
2.2 Размол порошка карбида вольфрама.....	39
2.3 Определение гранулометрического состава порошков .....	41
2.4 Классификация порошка карбида вольфрама .....	42
2.5 Получение твердосплавных смесей.....	43
2.6 Холодное прессование.....	44
2.7 Жидкофазное спекание.....	44
2.8 Методика изготовления металлографических шлифов .....	45
2.9 Методика исследования микроструктуры методом оптической микроскопии.....	46
2.10 Методика сканирующей электронной микроскопии и локального микрорентгеноспектрального анализа .....	47
2.11 Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	47
2.12 Просвечивающая электронная микроскопия.....	48
2.13 Методика измерения плотности и объёмной усадки.....	48
2.14 Методика измерения твердости и трещиностойкости .....	49
2.15 Методика измерения предела прочности при изгибе твердых сплавов.....	49
2.16 Методика измерения твердости связующей фазы .....	50
2.17 Методика термомеханических испытаний.....	51
2.18 Магнитные свойства .....	52

2.19 Методика определения удельного износа.....	52
2.20 Методика стендовых испытаний твердосплавного инструмента.....	53
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ УЗКОФРАКЦИОННЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА .....	54
3.1 Исследование исходного крупнозернистого порошка карбида вольфрама.....	54
3.2 Исследование режимов размола крупнозернистого порошка карбида вольфрама .....	59
3.3 Исследование режимов классификации.....	62
3.4 Выводы по главе 3.....	65
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ ВЫСОКОКОБАЛЬТОВЫХ СПЛАВОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СВЯЗУЮЩУЮ ФАЗУ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ.....	67
4.1 Исследование структуры модельных высококобальтовых сплавов .....	68
4.2 Рентгенофазовый анализ высоко кобальтовых сплавов .....	74
4.3 Исследование магнитных свойств высоко кобальтовых сплавов.....	76
4.4 Исследование механических свойств высококобальтовых сплавов .....	77
4.5 Выводы по главе 4.....	80
ГЛАВА 5. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ВАКУУМ-КОМПРЕССИОННОГО СПЕКАНИЯ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ..	82
5.1 Исследование структуры крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками.....	83
5.2 Исследование плотности и объемной усадки крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками .....	86
5.3 Исследование коэрцитивной силы крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками.....	88
5.4 Исследование состава связующей фазы крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками.....	89
5.5 Исследование твердости и трещиностойкости крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих функциональных добавок.....	90
5.6 Заключение по главе 5 .....	93
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ.....	94
6.1 Исследование структуры связующей фазы крупнозернистых твердых сплавов методом просвечивающей электронной микроскопии.....	100
6.2 Выводы по разделу 6.....	104

ГЛАВА 7. МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ .....	105
7.1 Определение предела прочности при изгибе при нормальных условиях.....	105
7.2 Определение предела прочности при изгибе при пониженных температурах .....	108
7.3 Исследование износостойкости иерархических крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой.....	109
7.4 Измерительное индентирование связующей фазы иерархических крупнозернистых твердых сплавов.....	113
7.5 Исследование магнитных свойств иерархических крупнозернистых твердых сплавов .....	114
7.6 Выводы по главе 7.....	116
ГЛАВА 8. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ИНСТРУМЕНТА, ОСНАЩЕННОГО ИЕРАРХИЧЕСКИМИ КРУПНОЗЕРНИСТЫМИ ТВЕРДЫМИ СПЛАВАМИ .....	118
8.1 Стендовые испытания горных резцов, оснащенных крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой.....	118
8.2 Термомеханические свойства иерархических крупнозернистых твердых сплавов .....	122
8.3 Выводы по главе 8.....	123
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	124
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	126
ПРИЛОЖЕНИЕ А Методика №0156/1-2017 изготовления лабораторной партии особо однородного крупнозернистого порошка WC с заданным гранулометрическим составом.....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Ноу-Хау: Способ получения узкофракционного монокристаллического порошка карбида вольфрама для производства инструмента из крупнозернистых твердых ....	137
ПРИЛОЖЕНИЕ В Патент: Способ получения твердых сплавов с округлыми зернами карбида вольфрама для породоразрушающего инструмента .....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Ноу-Хау: Составы и способы получения однородных смесей узкофракционного монокристаллического порошка карбида вольфрама с кобальтом и легирующими функциональными добавками.....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Ноу-Хау: Способ получения особо однородных крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками вольфрама и карбида тантала.....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Ноу-Хау: Способ получения иерархических крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной структурой и наномодифицированной связкой.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Акт исследовательских испытаний экспериментальных образцов инструмента (горные резцы), оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой .....	142

ПРИЛОЖЕНИЕ И Акт термомеханических испытаний иерархических крупнозернистых твердых сплавов.....	146
--	-----

## ВВЕДЕНИЕ

Потребность в твердых сплавах с улучшенными эксплуатационными характеристиками для различных областей применения, в частности для добычи полезных ископаемых, строительстве, в Российской Федерации (РФ) и в мире с каждым годом быстро растет. Для бурения и резания горных пород используются крупнозернистые твердые сплавы группы ВК, поскольку они обладают уникальным сочетанием твердости/износостойкости и прочности/трещиностойкости, а также, целым рядом прочих полезных свойств. Сочетание высокой твердости и трещиностойкости имеет принципиальное значение для эффективной работы инструмента в сильно нагруженных условиях эксплуатации. Климатической особенностью некоторых регионов РФ являются пониженные (до минус 60 °С) температуры, что является причиной снижения пластичности твердых сплавов. Потеря пластичности закономерно приводит к снижению трещиностойкости твердосплавных вставок на начальных стадиях работы инструмента (т.н. стадия приработки). Другой особенностью разрушения пород при пониженных температурах является невозможность использования охлаждающих жидкостей по причине их перехода в твердое состояние, это в свою очередь приводит к значительному перегреву поверхностных слоев твердосплавных вставок в процессе эксплуатации (по различным оценкам температура поверхности твердых сплавов может достигать 1000 °С и выше). Поэтому повышение механических и эксплуатационных свойств инструмента является первоочередной задачей для эффективной работы инструмента в широком интервале температур.

Хорошо известно, что механические свойства твердых сплавов можно варьировать в широком интервале либо за счет изменения содержания кобальта, либо влияя на средний размер зерна карбидной фазы, однако эти два приема не позволяют одновременно увеличить износостойкость и трещиностойкость твердого сплава [1-4]. Например, с ростом содержания кобальта в сплаве при фиксированном среднем размере зерна карбидной фазы увеличивается трещиностойкость, однако уменьшается твердость и износостойкость. При фиксированном содержании кобальта в сплаве рост размера зерна карбидной фазы приводит к увеличению трещиностойкости, но одновременно наблюдается снижение твердости и износостойкости. Таким образом, износостойкость и трещиностойкости являются взаимоисключающими свойствами и при использовании традиционных подходов увеличение одного из свойств возможно только за счет снижения второго. Поэтому задача одновременного увеличения износостойкости и трещиностойкости является особенно актуальной для бурового и породоразрушающего

твердосплавного инструмента, работающего в регионах с пониженными температурами, где за счет низких температур возрастает хрупкость сплава, а также невозможно использовать водяное охлаждение.

Другим существенным механизмом снижения свойств твердых сплавов при разрушении горных пород является термическая и механическая усталость. Единственным способом предотвращения образования и распространения термических трещин в процессе эксплуатации является существенное повышение трещиностойкости твердых сплавов, которое должно достигаться без снижения их износостойкости. Повышения трещиностойкости можно достичь за счет использования сплавов с крупнозернистой и однородной структурой [5]. Так же в [6-8] было показано, что дальнейшего повышения износостойкости и трещиностойкости крупнозернистых твердых сплавов можно достичь посредством формирования в структуре сплавов округлых зерен карбида вольфрама.

Еще одним перспективным способом повышения термостойкости и износостойкости связующей фазы твердых сплавов без снижения прочности, пластичности и трещиностойкости является ее нано структурирование, что было показано в работах [9-11].

В связи с вышесказанным, в настоящем исследовании планируется разработать крупнозернистые твердые сплавы WC-Co, обладающие особо однородной микроструктурой с округлыми зернами карбида вольфрама, и наномодифицированной связующей фазой, упрочненной высокомолекулярными наночастицами, т.е. структура сплава будет содержать несколько функциональных уровней, что позволяет назвать такие материалы иерархическими. Создание нового поколения иерархических особо крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой с повышенной трещиностойкостью и износостойкостью позволит значительно повысить эффективность породоразрушающего инструмента, работающего в высоконагруженных условиях.

**Актуальность работы** подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическим планом ПНИ по следующему проекту:

– Соглашение о предоставлении субсидии № 14.575.21.0156 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57517X0156) в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» по теме: «Разработка иерархических твердых сплавов с повышенной трещиностойкостью и износостойкостью на основе отечественных крупнозернистых порошков карбида вольфрама с особо однородной структурой и наномодифицированной

связкой для нового поколения породоразрушающего инструмента, работающего в условиях Арктики»

**Целью работы** является создание нового поколения иерархических особо крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой и повышенной трещиностойкостью, износостойкостью из отечественных порошков карбида вольфрама, а также породоразрушающего твердосплавного инструмента для горных работ.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработать технологию получения однородных по карбидному зерну крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой, обладающих улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами;
2. Исследовать структуру и свойства новых иерархических крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой на микро- и наноуровне, в том числе при пониженной температуре;
3. Изготовить экспериментальную партию инструмента (горных резцов), оснащенные вставками из разработанными твердых сплавов;
4. Провести стендовые испытания горных резцов из новых твердых сплавов.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что положительное влияние легирующей добавки карбида тантала на свойства твердых сплавов системы WC-Co обусловлено не только ингибирующим эффектом роста карбидного зерна, но и дисперсионным упрочнением кобальтовой связки в результате выделения из твердого раствора высокомодульных наночастиц избыточной фазы  $W_xTa_yCo_zC_i$  размером 1-4 нм.

2. Использование узкофракционного крупнозернистого порошка карбида вольфрама зернистостью 5-15 мкм в сплавах с пониженным содержанием углерода позволяет получить крупнозернистый твердый сплав с округлыми зёрнами с фактором формы карбидного зерна  $F = 0,77 \pm 0,07$ , что достигается за счет подавления процесса перекристаллизации при жидкофазном спекании, обусловленного отсутствием высокоактивных частиц WC размером менее 2 мкм.

3. Установлено, что при достижении однородной структуры и дисперсионного упрочнения связки высокомодульными наночастицами  $W_xTa_yCo_zC_i$  крупнозернистый твердый сплав обладает одновременно повышенной до 11,7 ГПа твердостью (HV) и до  $18,6 \text{ мПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  трещиностойкостью ( $K_{IC}$ ) по сравнению со стандартным крупнозернистым твердым сплавом ( $HV = 10,6 \text{ ГПа}$  и  $K_{IC} = 15,4 \text{ мПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ).

### **Практическая значимость работы**

1. Найдены оптимальные технологические режимы и разработана «Методика изготовления лабораторной партии особо однородного крупнозернистого порошка WC с заданным гранулометрическим составом». В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрировано ноу-хау № 10-164-2018 ОИС от 10 октября 2018 г «Способ получения узкофракционного монокристаллического порошка карбида вольфрама для производства инструмента из крупнозернистых твердых сплавов, работающего в условиях Арктики».

2. Разработан способ получения твердых сплавов с округлыми зернами карбида вольфрама для породоразрушающего инструмента, патент РФ № 2687355 от 10.10.2018, Бюллетень изобретений, № 14 от 13.05.2019.

3. Разработаны новые составы твердых сплавов с узкофракционным карбидом вольфрама. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрировано ноу-хау № 03-340-2019 ОИС от 30 мая 2019 г «Составы и способы получения однородных смесей узкофракционного монокристаллического порошка карбида вольфрама с кобальтом и легирующими функциональными добавками».

4. Найдены оптимальные технологические режимы получения с наномодифицированной связкой и разработана «Методика изготовления лабораторных образцов крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих функциональных добавок при варьировании режимов термообработки, обеспечивающих формирование твердого сплава с иерархической наномодифицированной связкой». В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрировано ноу-хау № 05-340-2019 ОИС от 30 мая 2019 г «Способ получения иерархических крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной структурой и наномодифицированной связкой».

5. В компании ООО «БИНУР» проведены стендовые испытания инструмента (горных резцов), оснащенного вставками из разработанного твердого сплава. Установлено, что горные резцы из нового твердого сплава с особо однородной структурой в сравнении со стандартным крупнозернистым твердым сплавом обладают повышенной на 100% износостойкостью при обработке бетона и на 80% при обработке гранита.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических

методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

### **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летию научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций» 20 – 21 ноября, 2017, Черногоровка, Россия; 13-й Международной научно-технической конференции НОМАТЕХ: Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы (Беларусь, Минск, 16-18.05.2018); Workshop on Micromechanical Properties of Hard Materials (Семинар по микромеханическим свойствам твердых материалов, Испания, Барселона, 27-29.06.2018), 2018; World Congress on Powder Metallurgy (Международный конгресс по порошковой металлургии 2018, WORLDPM2018, Китай, Пекин, 16-20.09.2018); VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ2018, Россия, Суздаль, 1-5.10. 2018).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Технологические режимы процессов размола и классификации высокотемпературных порошков карбида вольфрама, позволяющие получать деагломерированные порошки дисперсностью 5-15 мкм.
2. Результаты исследования структуры, механических и магнитных свойств модельных высококобальтовых твердых сплавов WC-50%Co, содержащих легирующие добавки TaC в количестве 1,6-5,6 %.
3. Результаты комплексных исследований структуры, механических, трибологических и эксплуатационных свойств новых крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной структурой.

### **Публикации**

По материалам диссертации имеется 12 публикаций, в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 5 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, а также 4 «Ноу-хау» и 1 патент:

1. Е. Н. Авдеенко, Е. И. Замулаева, А. А. Зайцев. Исследование процессов размола и классификации крупнозернистого порошка карбида вольфрама/Цветные металлы, 2018,

№ 8, с. 90-96; <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.08.13>. E.N. Avdeenko, E.I. Zamulaeva, A.A. Zaitsev. Investigation of ball milling and classification of coarse-grained tungsten carbide powders/Tsvetnye Metally, 2018, № 8, P. 90-96;

2. А. А. Зайцев, И. Ю. Коняшин, Е. Н. Авдеенко, Н. В. Швындина, Е. А. Левашов. Структура и магнитные свойства модельных сплавов WC-50%Co, содержащих добавка TaC/Известия вузов. Цветная металлургия, 2018; №3, с.49-58; <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-49-58>. A. A. Zaitsev, I. Y. Konyashin, E. N. Avdeenko, N. V. Svyndina, E. A. Levashov. Structure and magnetic properties of WC–50% Co model alloys containing TaC additives/Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2018, № 4, P. 403-411; DOI: 10.3103/S1067821218040132;

3. Е. А. Левашов, И. Ю. Коняшин, А. А. Зайцев, Е. Н. Авдеенко, Е. И. Замулаева, Способ получения твердых сплавов с округлыми зёрнами карбида вольфрама для породоразрушающего инструмента. Патент РФ 2687355 от 10.10.2018, по заявке № 2018135769 от 10.10.2018, опубликован 13.05.2019 бюлл. № 14;

4. Е. А. Левашов, А. А. Зайцев, И. Ю. Коняшин, Е. И. Замулаева, Е. Н. Авдеенко. Способ получения узкофракционного монокристаллического порошка карбида вольфрама для производства инструмента из крупнозернистых твердых сплавов, работающего в условиях Арктики/Свидетельство о регистрации Ноу-Хау № 10-164-2018 ОИС от 10.10.2018, Депозитарий НИТУ «МИСиС»

5. Е. А. Левашов, А. А. Зайцев, И. Ю. Коняшин, Е. И. Замулаева, Е. Н. Авдеенко. Составы и способы получения однородных смесей узкофракционного монокристаллического порошка карбида вольфрама с кобальтом и легирующими функциональными добавками/Свидетельство о регистрации Ноу-Хау № 03-340-2019 ОИС от 30.05.2019, Депозитарий НИТУ «МИСиС»

6. Е. А. Левашов, А. А. Зайцев, И. Ю. Коняшин, Е. И. Замулаева, Е. Н. Авдеенко. Способ получения особо однородных крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками вольфрама и карбида тантала/Свидетельство о регистрации Ноу-Хау № 04-340-2019 ОИС от 30.05.2019, Депозитарий НИТУ «МИСиС»

7. Е. А. Левашов, А. А. Зайцев, И. Ю. Коняшин, Е. И. Замулаева, Е. Н. Авдеенко. Способ получения иерархических крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной структурой и наномодифицированной связкой /Свидетельство о регистрации Ноу-Хау № 05-340-2019 ОИС от 30.05.2019, Депозитарий НИТУ «МИСиС»

8. Е. Н. Авдеенко, А. А. Зайцев, Е. А. Левашов. Разработка технологии деагломерации крупнозернистых порошков карбида вольфрама, предназначенных для изготовления твердых сплавов с особо однородной структурой/Сборник тезисов

Международной конференции «СВС-50», приуроченная к 50-летию юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...». г. Черноголовка, Россия, 2017, с.51-52;

9. Е. Н. Авдеенко, А. А. Зайцев, Д. А. Сидоренко, И. Ю. Коняшин, Е. А. Левашов. Иерархические твердые сплавы с особо однородной структурой и наномодифицированной связкой для нового поколения породоразрушающего инструмента для работы в условиях Арктики/Сборник тезисов 13-й Международной научно-технической конференции НОМАТЕХ: Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы. г. Минск, Беларусь, 2018, с. 205-207 ;

10. I. Y. Konyashin, A. A. Zaitsev, P. Loginov, D. A. Sidorenko, E. A. Levashov, E. N. Avdeenko. Direct observation of crystallographic defects formation in hardmetals by in-situ loading fib-lamellae in transmission electron microscope/Book of Abstracts: Workshop on Micromechanical Properties of Hard Materials (Семинар по микромеханическим свойствам твердых материалов). г. Барселона, Испания, 2018, P. 9;

11. A. A. Zaitsev, E. A. Levashov, M. I. Petrzhik, E. N. Avdeenko, D. A. Sidorenko. Studies of Model Co-W-Ta-C Alloys with Different Carbon Contents Simulating Binders of WC-Co Hardmetals Containing TaC/Book of Abstracts: 2018 World Congress on Powder Metallurgy (Международный конгресс по порошковой металлургии 2018, WORLDPM2018). г. Пекин, КНР, 2018, P. 801-809;

12. Е. Н. Авдеенко, А. А. Зайцев, Д. А. Сидоренко, И. Ю. Коняшин, Е. А. Левашов. Твердые сплавы с иерархической и особо однородной структурой для нового поколения породоразрушающего инструмента, работающего в условиях Арктики. Сборник тезисов VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». г. Суздаль, Россия, 2018, с. 136-139.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 8 глав, общих выводов, списка использованных источников и 8 приложений. Диссертация изложена на 147 страницах, содержит 21 таблицу, 70 рисунков, 7 формул. Список использованной литературы содержит 125 источников.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Общая характеристика твердых сплавов и их области применения

Твердые сплавы представляют собой композиционные материалы, обладающие высокими значениями твердости, прочностью и износостойкости. Эти материалы состоят из зерен тугоплавкого соединения (карбида, нитрида, карбонитрида) и легкоплавкого связующего металла на основе кобальта и/или никеля, легированного в некоторых марках твердых сплавов танталом, титаном, молибденом, ванадием, и другими элементами. Получают твердые сплавы методом порошковой металлургии путем приготовления твердосплавных порошковых смесей, прессования изделий и их спекания в присутствии жидкой фазы [1-2].

Твердые сплавы широко применяют в производстве быстрорежущих инструментов для обработки чугунов, бронз, латуней и керамики, буровых режущих инструментов и армирующих элементов буровых коронок для горнодобывающей промышленности, изготовления деталей аппаратуры в производстве синтетических алмазов и т.д. [3].

Свойства твердых сплавов существенно зависят от состава (содержание кобальта и легирующих добавок), а также от размера зерна карбидной фазы. Поэтому принято классифицировать твердые сплавы на наноразмерные, ультрадисперсные, особомелкозернистые, мелкозернистые, среднезернистые, крупнозернистые и особокрупнозернистые [4].

Твёрдые сплавы, по составу карбидных фаз, делятся на три группы: вольфрамовые (ВК), титановольфрамовые (ТК) и титанотанталовольфрамовые (ТТК) [12]. Сплавы из твердых сплавов группы ВК применяются главным образом для обработки резанием чугуна, неметаллических материалов, некоторых видов сталей и жаропрочных сплавов, для оснащения волоочильного инструмента, некоторых горных инструментов для бурения пород, зубков врубных машин, коронок вращательного бурения. Сплавы группы ТК применяют в условиях умеренной ударной нагрузки, главным образом при черновом точении чугунов высокой твердости и жаропрочных сплавов. Сплавы группы ТТК как наиболее прочные и «пластичные», но недостаточно твердые (много кобальта) применяют для оснащения штампового инструмента, работающего в условиях ударной нагрузки.

Структура вольфрамовых твёрдых сплавов состоит из зёрен карбида вольфрама (WC), сцементированных кобальтом. В вольфрамовых твёрдых сплавах, выпускаемых промышленностью, содержится от 3 до 30 % кобальта. С увеличением содержания

кобальта в твёрдом сплаве увеличивается его прочность, но падает твердость, а значит и износостойкость.

Области применения твердых сплавов определяются их свойствами: твердостью, вязкостью разрушения (трещиностойкостью), усталостной прочностью, пластичностью, прочностью на сжатие и изгиб.

Варьируя содержание кобальта в сплаве или размер зерен карбида вольфрама, можно в широких пределах регулировать величины твердости, износостойкости, прочности и трещиностойкости, однако невозможно добиться одновременного роста всех этих параметров. Так, увеличения твердости можно достичь, как правило, ценой понижения ударной вязкости и предела прочности.

Сплавы с относительно низким содержанием кобальта (менее прочные, но более износостойкие) применяют в условиях безударных нагрузок. При работе инструмента в условиях ударных нагрузок пользуются более прочными твердыми сплавами с повышенным содержанием кобальта и большим размером карбидного зерна, которые вместе с тем обладают меньшей износостойкостью.

Поэтому для горных работ (разрушение пород) используют исключительно сплавы группы ВК из-за уникальных сочетаний твердости/износостойкости и прочности/трещиностойкости

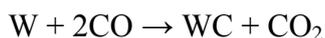
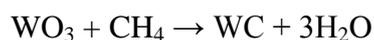
## 1.2 Методы получения порошков карбида вольфрама

В настоящее время в промышленности карбид вольфрама практически всегда получают одним из следующих способов [13-15]:

- карбидизацией металлического порошка вольфрама, смешанного с углеродом (сажей);
- реакцией в атмосфере газов  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ;
- плазмохимический.

Исходным материалом для получения карбида вольфрама методом карбидизации является порошок вольфрама чистотой 99,9 %. Реакция проходит в графитовой печи сопротивления в атмосфере оксида углерода или водорода, через которую передвигаются лодочка с шихтой при 1450-2200 °С в зависимости от марки сплава. [1]. Температура карбидизации определяется чистотой и дисперсностью исходного порошка вольфрама, а также свойствами получаемого порошка карбида. Зернистость порошка WC зависит от температуры процесса, времени выдержки, зернистости вольфрама и примесей. [9, 17].

Технологии CRC: прокалка – восстановление - карбидизация (Calcination – Reduction – Carburization). Порошок карбида вольфрама, изготавливается карбидизацией в газовой фазе CO/CO<sub>2</sub> при температуре 900 – 950 °С с последующей термообработкой при температуре до 1800 °С. Карбидизация металлов или их оксидов, при которой должна применяться сажа, может осуществляться и с применением углеродосодержащих газов [18], например, по следующим реакциям:



Одним из известных способов получения нанопорошков карбида вольфрама является двухстадийный процесс, включающий плазмохимический восстановительный синтез ультрадисперсной многофазной системы вольфрам-углерод и низкотемпературный синтез из этой системы монокарбида вольфрама модификации WC [19].

При этом актуальной является задача получения порошка с заданным средним размером зерна, узким разбросом зёрен по размерам, низкой степенью агломерации, точным общим содержанием углерода.

### 1.3 Особенности спекания твердых сплавов

В настоящее время в подавляющем большинстве всех твердых сплавов в качестве связующего используют кобальт, так как расплав этого металла идеально смачивает зерна WC. [20]. За последнее столетие было проведено несколько исследований, касающихся системы W-C-Co.

Авторы работы [21] в 1931 г. первыми определили основные фазовые области дигаммы W-C-Co. Позднее, в 1952 году Раутала и Нортон [22] открыли в системе W-C-Co две дополнительные карбидные фазы, названные  $\theta$  и  $\kappa$ , имеющие составы Co<sub>3</sub>W<sub>6</sub>C<sub>2</sub> и Co<sub>3</sub>W<sub>10</sub>C<sub>4</sub> соответственно. На рисунке 1 представлено расположение фазовых полей, линии двойных эвтектик и точка тройной эвтектики WC+ $\gamma$ +C при температуре затвердевания сплавов по обобщенным данным исследований системы W-C-Co [23-31].

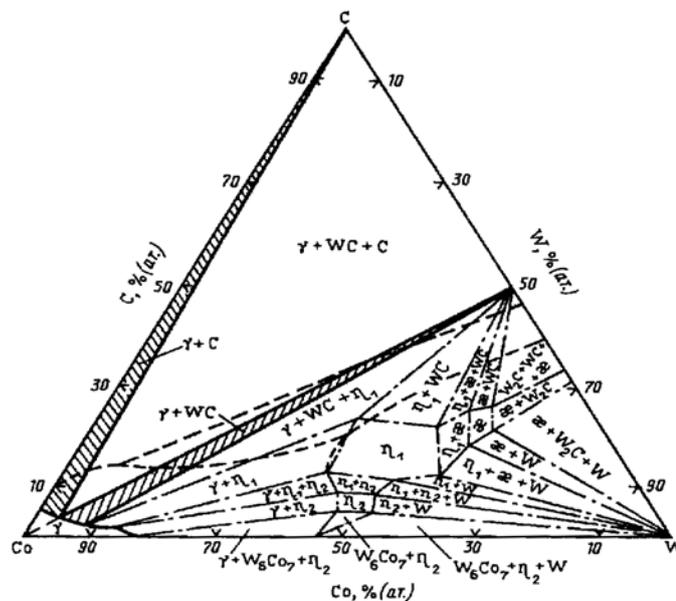


Рисунок 1 – Диаграмма состояния W-C-Co с фазовыми полями при температуре затвердевания сплавов

Однофазная область твердого раствора  $\gamma$  указывает на существенную растворимость вольфрама и углерода в кобальте. Растворимость WC в Co при температуре спекания составляет 35-37% и уменьшается по мере понижения температуры, так что при температуре затвердевания эвтектики (ок. 1300 °C) растворимость составляет 10%. Выше линии Co-WC располагается трехфазная область  $\gamma + WC + C$ , а вдоль линии Co-C узкая двухфазная область  $\gamma + C$ . Ниже линии Co-WC расположение фазовых полей диаграммы определяется существованием трех тройных соединений  $Co_xW_yC_z$ , обозначаемых как  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$ . Твердая и хрупкая фаза  $\eta_1$  имеет широкую область гомогенности и отвечает формуле:  $Co_3W_3C_3$ , находясь в равновесии с фазами WC и  $\gamma$ . Фаза  $\eta_1$ , встречается в твердых сплавах при недостатке в них углерода. Фазы  $\eta_2$  и  $\eta_3$  имеют меньшее содержание углерода и обладают меньшей областью гомогенности, чем фаза  $\eta_1$ . Ширина двухфазной области  $\gamma + WC$  позволяет установить допустимые колебания в содержании углерода в сплавах WC-Co без опасности появления в них других фаз: графита в случае избытка углерода или фазы  $\eta_1$  в случае его недостатка.

Вблизи линии Co-C области Co-WC-C-Co расположена тройная эвтектика  $\gamma + WC + C$ , образующаяся при стабильной кристаллизации, температура плавления которой 1300 °C, состав эвтектики около 37 % WC-Co.

В настоящее время спеканием в присутствии жидкой фазы изготавливается около 90 % по объему спеченных твердых сплавов [32].

Процессы, происходящие при спекании твердых сплавов марок ВК, получаемых по стандартной технологии порошковой металлургии описаны ниже [2]:

- усадка пористого тела начинается с процесса спекания в твердой фазе при 1050-1150 °С и сопровождается образованием кобальтового твердого раствора;

- при достижении температуры появления эвтектики (плавления кобальтовой фазы) начинают действовать силы поверхностного натяжения, которые вызывают перегруппировку зерен карбидной фазы в сторону более плотной упаковки и, как результат, быстрое уплотнение

- по мере дальнейшего повышения температуры или выдержки при спекании сплавов происходит изменение формы и рост WC-фазы, формируется структура, развиваются контакты между зернами, взаимное расположение зерен приближается к характерному для системы с "двугранным углом", и образуется карбидный скелет, пронизанный кобальтовым расплавом;

- при охлаждении происходит выпадение на имеющихся избыточных зернах WC растворенного в жидкой фазе карбида вольфрама, что приводит к некоторому росту размера зерна фазы WC, а также к заполнению промежутков между зернами и созданию дополнительных карбидных контактов (особенно при малом содержании кобальта);

- формируется окончательная структура сплава, состоящая из фазы WC и фазы на основе кобальта – твердый раствор WC в кобальте ( $\alpha$ -Co и/или  $\beta$ -Co);

- при типичных скоростях охлаждения в промышленных печах (> 3 град/мин), возможная, согласно диаграмме W-C-Co, внутрикристаллическая ликвация в  $\gamma$ -фазе успевает выравняться при охлаждении, благодаря чему при спекании твердых сплавов WC-Co исключена возможность протекания метастабильной кристаллизации с одновременным образованием  $\eta$ -фазы и графита.

#### 1.4 Причины появления и способы устранения неоднородности структуры твердых сплавов

Ряд работ посвящен исследованиям причин роста в сплавах аномально больших зерен. В работе [33] прослеживался механизм роста зерен, распределенных в твердой матрице или жидкой матрице, аналогично механизму роста зерна в однофазных материалах. Этот механизм классифицируется по двум категориям. Первая – процесс роста обуславливается диффузией и зависит от скорости диффузии растворенного вещества через матрицу, и вторая – процесс роста зависит от взаимодействия растворенных мелких зерен с жидкой фазой на межфазной границе раздела. Сплавы WC-

Co, полученные жидкофазным спеканием, имеют ограниченную форму зерен, а в процессе спекания наблюдается интенсивный рост карбидного зерна. Например, после вакуумного спекания формовок из смеси порошков WC-20%Co и WC-40%Co с одинаковым размером зерен карбида вольфрама 0,5 мкм при температурах от 1400 до 1550°C размер зерен WC увеличивается до 30 мкм.

Проблема роста карбидного зерна остро стоит не только для сплавов с субмикронной структурой, но также и для среднезернистых (размер карбидного зерна 2-3 мкм), крупнозернистых (размер карбидного зерна 4-6 мкм) и особокрупнозернистых (размер карбидного зерна 8-15 мкм) [34]. Эффективным способом подавления процесса перекристаллизации через жидкую фазу является введение в состав сплава ингибиторов роста карбидного зерна, среди которых наиболее сильным ингибирующим эффектом обладают карбиды переходных металлов VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TaC, NbC, ZrC и др. [35-40].

Суммарное содержание ингибиторов роста зерна в твердых сплавах обычно меньше их предела растворимости в связующей фазе, что позволяет избежать выделения избыточных карбидных фаз, негативно влияющих на механические свойства твердых сплавов. Отметим, что ингибиторы роста карбидного зерна применяются в производстве как мелкозернистых, так и крупнозернистых [41] твердых сплавов.

В литературе описаны различные подходы к устранению роста аномально крупных зерен WC в микроструктуре твердых сплавов. В статье [42] авторами предложен метод предварительного высокотемпературного твердофазного спекания, снижающего вероятность образования аномально крупных карбидных зерен. В работе [43] описана новая технология изготовления порошков W и WC, которая может полностью предотвратить образование аномально крупных частиц в порошке карбида вольфрама, что также устраняет присутствие аномально крупных зерен WC в микроструктуре твердых сплавов. В работе [44] авторы предложили проводить предварительное спекание твердосплавных прессовок в азоте, чтобы позволяет предотвратить образование крупных зерен WC в микроструктуре твердых сплавов.

В [45] также изучен процесс перекристаллизации в зависимости от содержания углерода. Выявлено, что, если состав сплава находится в двухфазной области ( $\gamma + WC$ ), но наблюдается в некоторых пределах обезуглероживание, процесс перекристаллизации в сплаве протекает гораздо медленнее, чем в сплавах с высоким содержанием углерода.

Еще одним из способов контроля роста карбидного зерна при спекании твердых сплавов является использование узкофракционных порошков. В случае применения полученных по высокотемпературной технологии, поэтому сильно агломерированных порошков карбида вольфрама, необходимо проведение операций размола. Измельченный

в мельницах порошок содержит большое количество как переизмельченных зерен, так и размером сверх требуемого. Большой разброс в размере частиц порошка (полифракционность) нарушает равновесие при проведении последующих технологических операций и ухудшает качество получаемого сплава. Исключение мелкой фракции необходимо, так как ее наличие при спекании приводит к интенсификации процесса перекристаллизации через жидкую фазу (известно, что мелкие зерна благодаря повышенной поверхностной энергии обладают высокой активностью), что может приводить к появлению в структуре сплавов аномально крупных зерен [46-48]. Кроме того, если часть мелких частиц не растворится в жидкой фазе, это приведет к уменьшению средней толщины кобальтовой прослойки, что снизит трещиностойкость твердого сплава. Наличие слишком крупных зерен в структуре твердого сплава нежелательно, поскольку известно, что формирование полос сдвига происходит интенсивнее в крупных зернах WC [49], а при разрушении именно по ним преимущественно происходит распространение трещины.

В работе [50] описана новая технология изготовления порошков W и WC, которая позволяет полностью предотвратить образование аномально крупных частиц WC в порошке, и в изготовленных из таких порошков твердых сплавов. Полученные в данной работе порошки WC имели узкое распределение частиц по размеру. Полученный твердый сплав с однородной структурой имел на 30% выше физико-механические свойства по сравнению с обычным твердым сплавом с таким же средним размером карбидного зерна.

В работе [51] предложен метод получения порошка карбида вольфрама путем воздушно-центробежной классификации и получен монокристаллический карбид вольфрама с размером зерен 5-15 мкм. В спеченном сплаве состава WC – 6 % Co более 90 % карбидных зерен находится в диапазоне размеров 6-13 мкм, что обеспечивает равномерную, узкофракционную структуру по карбидному зерну в твердом сплаве.

Проанализированные выше данные позволяют сделать вывод, что при спекании твердых сплавов необходимо получать сплавы с высокой плотностью, с заданным количеством фаз и равномерной структурой по карбидному зерну.

## 1.5 Области применения твердых сплавов

Области применения твердых сплавов определяются их свойствами: твердостью, вязкостью разрушения (трещиностойкостью), усталостной прочностью, пластичностью, прочностью на сжатие и изгиб.

Работоспособность инструмента, с одной стороны, определяется его прочностью, а с другой – износостойкостью [4]. Например, при обработке металлов резанием твердый сплав должен обладать высокой твердостью и термической стойкостью. Они позволяют обрабатывать материалы на более высоких скоростях подачи и более нагруженных режимах. Такими свойствами обладают нанокристаллические, ультрадисперсные и субмикронные твердые сплавы.

В России к субмикронному классу сплавов относятся стандартные мелкозернистые (марки ВК3-М, ВК6-М, ВК10-М), особомелкозернистые (марки ВК6-ОМ, ВК10-ОМ, ВК15-ХОМ) и опытные марки (ВК10-ВХ, ВК10-ТХ, ВК10-ХТН) твердые сплавы.

Для более грубой работы, например, для разрушения асфальтовых покрытий используют крупнозернистые и особокрупнозернистые твердые сплавы. Используются сплавы WC-Co с 7-9 % Co и размером зерна карбидной фазы более 4 мкм. Для бетонных покрытий – сплавы с 11-12 %, размером зерна WC-фазы – 8-10 мкм. Такое разделение сплавов по группам в зависимости от свойств разрушаемого дорожного покрытия обусловлено характером нагрузок, воспринимаемых режущим инструментом (от больших пиковых значений нагрузок до абразивного износа с небольшими нагрузками). При разрушении асфальтовых покрытий к сплавам предъявляются высокие значения предела прочности на сжатие, поэтому высокое содержание кобальта и больших карбидных зерен обеспечивает хорошую пластичность.

При разведке и добыче полезных ископаемых, строительстве тоннелей и гидросооружений, бурении нефтяных и газовых скважин, добыче минералов, разрушение горных пород производится, в основном, твердосплавным инструментом. Условия работы буровых коронок очень сложны из-за различной твердости пород и различных схем движения инструмента [2]. Наиболее распространенными на современном этапе развития техники являются способы: вращательный, ударно-поворотный; ударно-вращательный; вращательно-ударный. Для оснащения бурового и горнорезущего инструмента применяются твердые сплавы группы ВК. В таблице 1 приведен состав и физико-механические свойства твердых сплавов для оснащения горного инструмента.

Таблица 1 - Сплавы для горного инструмента

Марка сплавов	Содержание основных компонентов, %		Физико-механические свойства		
	WC	Co	$\sigma_{изг}$ , МПа	плотность, г/см <sup>3</sup>	HRA
ВК6	94	6	1500	14,6-15,0	85,9

Продолжение таблицы 1

Марка сплавов	Содержание основных компонентов, %		Физико-механические свойства		
	WC	Co	$\sigma^{\text{изг}}$ , МПа	плотность, г/см <sup>3</sup>	HRA
ВК6-В	94	6	1550	14,6-15,0	87,5
ВК4-В	96	4	1400	14,9-15,2	88,0
ВК8	92	8	1600	14,4-14,8	87,5
ВК8-ВК	92	8	1750	14,5-14,8	87,5
ВК9-В	91	9	1750	14,4-14,7	86,5
ВК11-В	89	11	1800	14,1-14,4	87,0
ВК15	85	15	1800	13,9-14,1	86,0

Наиболее эффективными марками для оснащения горного инструмента являются сплавы группы ВК-КС, прочность на изгиб которых выше, чем у обычных твердых сплавов WC-Co.

По приведенным выше данным можно сказать, что мелкозернистые сплавы не подходят для работ по разрушению горных пород, где наблюдаются высокие ударные, сжимающие и изгибающие нагрузки.

#### 1.6 Структура, механические и эксплуатационные свойства крупнозернистых твердых сплавов

Хорошо известно, что основными физико-механическими свойствами твердых сплавов WC-Co, влияющими на их эксплуатационные свойства, являются твердость, трещиностойкость (ударная вязкость), прочность на сжатие и прочность на изгиб, которые в свою очередь определяются содержанием Co и средним размером зерна WC. Помимо содержания Co и среднего размера зерна WC, некоторые другие характеристики твердых сплавов, которые будут описаны ниже, также играют важную роль с точки зрения достижения наилучшей комбинации физико-механических и эксплуатационных свойств крупнозернистых твердых сплавов.

Большинство промышленных марок крупнозернистых твердых сплавов WC-Co для горнодобывающей промышленности с различным сочетанием свойств изготавливаются путем варьирования содержания Co и среднего размера зерна WC. Влияние содержания Co и среднего размера зерен WC на механические и эксплуатационные свойства твердых

сплавов WC-Co было рассмотрено в многочисленных публикациях. Эти результаты были обобщены в монографии Креймера [52] и обзорной статье Экснера и Гурланда [53].

Известно, что ударная вязкость (трещиностойкость) и твердость, которые являются основными параметрами, определяющими характеристики твердых сплавов, монотонно изменяются при изменении содержания Co и среднего размера зерна WC (рисунок 2, 3).

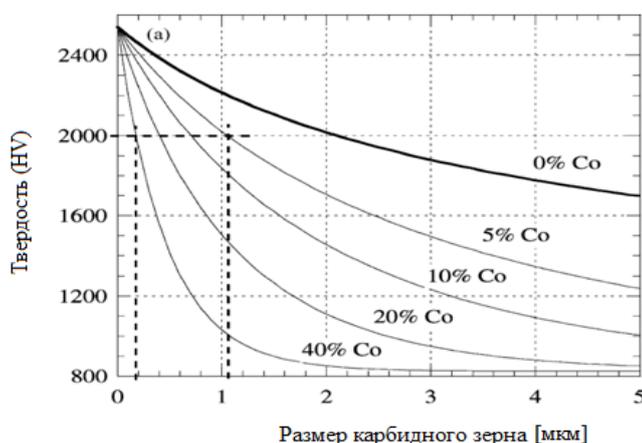


Рисунок 2 – Зависимость твердости от размера карбида вольфрама [52-53]

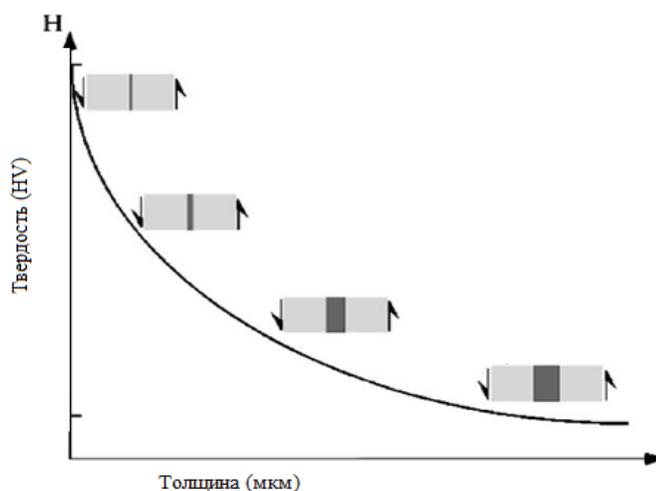


Рисунок 3 - Зависимость твердости сплавов WC-Co от толщины кобальтовых прослоек [54]

Ударная вязкость увеличивается, а твердость уменьшается с увеличением как содержания Co, так и среднего размера зерен WC. За исключением некоторых особых случаев ударная вязкость (трещиностойкость) может быть повышена только за счет снижения твердости и, следовательно, износостойкости.

Согласно результатам работы [52] зависимость прочности на сжатие от содержания Co в твердых сплавах WC-Co с размером зерна WC от 1,4 до 5,3 мкм характеризуется

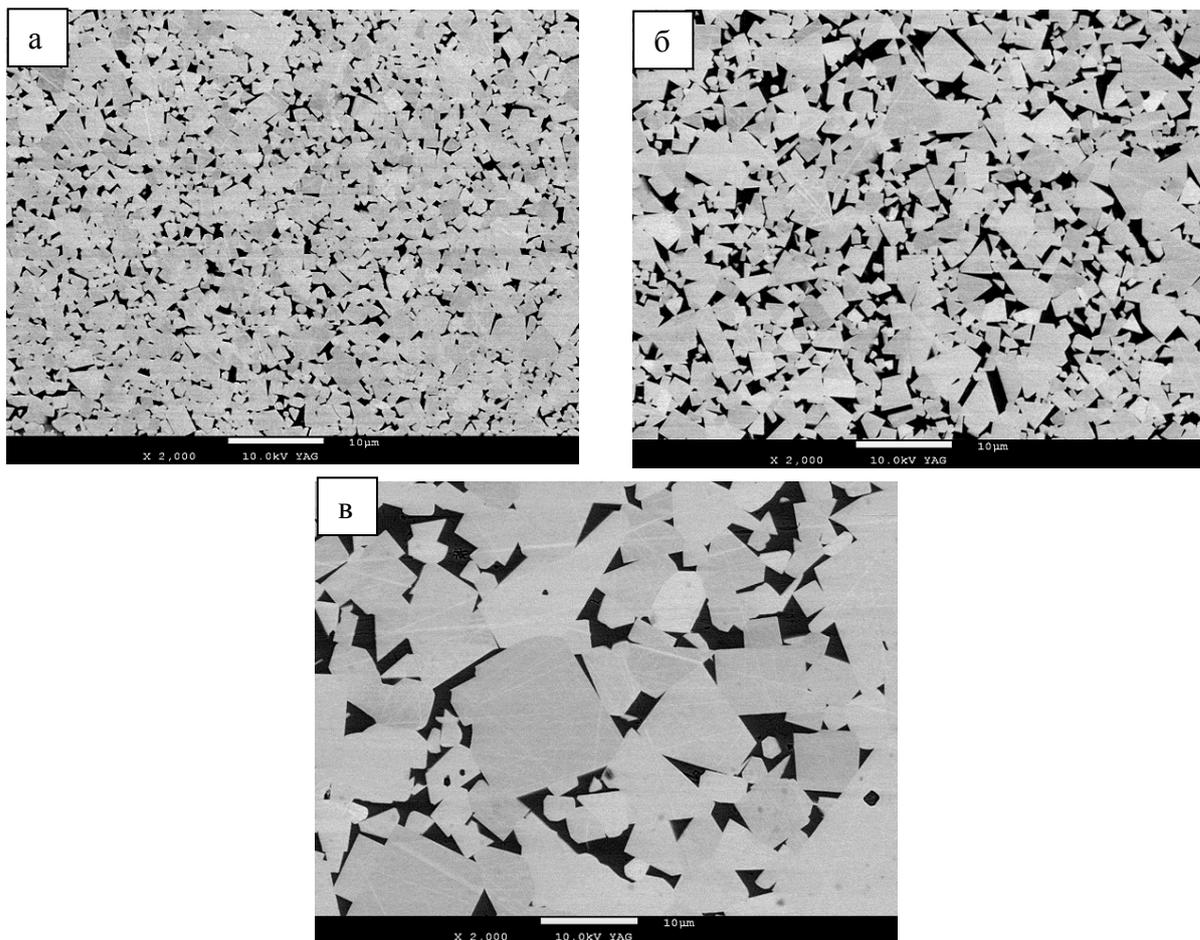
максимумом при 6 мас. % Со. Несмотря на тот факт, что максимальная прочность на сжатие достигается при среднем размере зерен WC от 1,4 до 1,7 мкм, прочность на сжатие практически не снижается при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна WC. Крупнозернистые твердые сплавы для перфораторного бурения должны иметь оптимальное сочетание предела прочности на сжатие, трещиностойкости и твердости, достижимое при содержании Со равного 6 мас. % и среднем размере зерна WC 1,4 – 1,9 мкм. В таблицах 2 и 3 показаны стандартные марки крупнозернистых твердых сплавов для горнодобывающей промышленности и строительных работ производства ведущих зарубежных фирм (Sandvik, Швеция и E6, Германия), а на рисунке 4 представлена микроструктура таких твердых сплавов по данным [2].

Таблица 2 – Свойства буровых твердых сплавов фирмы Sandvik (Швеция)

Марка сплава	Состав, %		Размер зерна, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	HRA	$\sigma_{изг}$ , МПа
	Со	WC				
CB15	6	94	1,6	14,9	91,5	2200
CB17	6	94	2,5	14,9	90,5	2300
CB13	8	92	3,5	14,7	88,9	2550
90B	9	91	3,0	14,6	88,9	2600
CB05	9,5	90,5	3,5	14,5	88,3	2700
CB12	11	89	4,1	14,4	87,1	2800
CB08	15	85	3,7	14,0	86,0	2900

Таблица 3 – Свойства буровых твердых сплавов фирмы E6 (Германия)

Марка	Состав		Твердость		Прочность при изгибе	Прочность при сжатии	Трещиностойкость
	Со	WC	HV10	HRA			
	%	%			МПа	МПа	МПа·м <sup>1/2</sup>
T6	6,0	94,0	1450	90,6	2400	4500	12,7
B20/H8	8,0	92,0	1250	88,7	2700	4000	14,6
BH9/H9	9,0	91,0	1250	88,7	2600	4000	14,6
B25/G10	10,0	90,0	1200	88,2	2800	4000	14,6
B30/J11	11,0	89,0	1150	87,7	2700	3900	15,2
B40/G15	15,0	85,0	1050	86,5	2800	3600	15,3
B20N	8,6	91,4	1050	86,5	2300	3500	15,9
B25SN	9,5	90,5	1050	86,5	2300	3500	15,9



а – Т6, б – В25, в – В15N

Рисунок 4 – Стандартные крупнозернистые марки твердых сплавов производства фирмы Е6

Обычные крупнозернистые сплавы для перфораторного бурения, например, марка Т6 производства фирмы Е6 (Германия), характеризуются оптимальным сочетанием содержанием Со и среднего размера зерен WC с точки зрения достижения максимальной комбинации прочности на сжатие, трещиностойкости и твердость. Характерными свойствами марки Т6 являются твердость 1450 единиц Виккерса, предел прочности при изгибе не менее 2400 МПа, трещиностойкость не менее  $12,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  и прочность на сжатие более 4500 МПа.

Крупнозернистые твердые сплавы для производства шарошечных долот (вращательное бурение) должны иметь оптимальное сочетание предела прочности на изгиб, трещиностойкости и твердости. Согласно данным работы [55] предел прочности на изгиб твердых сплавов с 12 % Со имеет максимум при среднем размере зерна WC около 2,5 мкм. Согласно данным работы [53] зависимость предела прочности на изгиб от средней толщины Со прослоек характеризуется максимумом при толщине 0,3-0,6 мкм. Твердые сплавы для вращательного бурения обладают максимальными эксплуатационными свойствами при содержании Со более 8 – 10 % и среднем размере

зерен WC от 2 до 3 мкм. Микроструктура твердого сплава для вращательно бурения (B25) показана на рис. 4б. В таблице 3 представлены свойства стандартных крупнозернистых твердых сплавов для вращательного бурения, например, B25 и B30 производства фирмы Еб с 10 % Со и 11% Со, имеющие средний размер зерен WC около 2,5 мкм. Толщина кобальтовых прослоек в таких сплавах, рассчитанная с использованием уравнения, приведенного в работе [56], составляет примерно 0,5 мкм, что соответствует максимальному значению предела прочности при изгибе материалов системы WC-Со. Стандартные марки, предназначенные для вращательного бурения, характеризуются следующими свойствами: твердость  $1200 \pm 100$  единиц Виккерса, трещиностойкость не менее  $14,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$  и предел прочности при изгибе не менее 3900 МПа. Для некоторых специальных применений могут использоваться сплавы с более высоким содержанием Со до 15 %. Однако такие марки характеризуются пониженным пределом прочности при изгибе по сравнению со сплавами, содержащими 8 – 12 % Со.

Твердые сплавы для дорожных резцов должны обладать очень высокой трещиностойкостью из-за наличия термических нагрузок и, следовательно, термической усталости. Обычно для резцов используются крупнозернистые сплавы с размером зерна около 3 – 4 мкм, содержащие 6 – 11 % Со. Микроструктура таких сплавов показана на рисунке 4в. На рисунке 4в можно видеть, что микроструктура содержит очень толстые прослойки Со между крупными зернами WC. Это позволяет эффективно подавлять зарождение и распространение трещин во время эксплуатации дорожных резцов. Однако высокая трещиностойкость таких сплавов достигается за счет снижения прочности на сжатие и изгиб, а также пониженной износостойкости, связанной с наличием протяженных прослоек мягкой кобальтовой связки. Характерные значения предела прочности при изгибе для таких марок сплавов составляют от 2300 МПа, а значение прочности при сжатии составляет примерно 3500 МПа.

Следует отметить, что крупнозернистые твердые сплавы с размером зерна 3 – 4 мкм относительно «молоды» по сравнению с другими типами крупнозернистых сплавов, которые были разработаны в 50-х и 60-х годах прошлого века. Разработка таких сплавов была начата в 80-х годах XX века, когда фирмой Kennametal Inc. (США) был разработан и запатентован так называемый способ «Macrocrystalline thermit process» [57-58].

Согласно этому способу, рудные концентраты или другие источники вольфрама ( $\text{WO}_3$ ) восстанавливаются одновременно в процессе СВС с алюминием в качестве восстановителя и  $\text{CaC}_2$  в качестве источника углерода. В результате получается очень крупнозернистый порошок WC с размером зерна до 100 мкм. Такой порошок может быть измельчен до различных размеров для производства сплавов для оснащения дорожных

резцов. Твердые сплавы с крупнозернистой структурой были разработаны и запатентованы компанией Kennametal Inc. [59].

В литературе нет общей точки зрения на оптимальную микроструктуру крупнозернистых твердых сплавов. Большинство марок таких сплавов характеризуются определенной степенью бимодальности микроструктуры (рисунок 4), так что в микроструктуре есть как мелкозернистая, так и крупнозернистая фракция. Во многих случаях такая микроструктура позволяет достичь оптимальной комбинации твердости и трещиностойкости.

Общепринятая точка зрения на характеристики микроструктуры крупнозернистых твердых сплавов заключается в том, что в микроструктуре должны отсутствовать аномально крупные зерна WC, размер которых превышает средний размер зерен WC в три и более раза. Такие аномально крупные зерна WC, которые показаны на рисунке 5 [48], могут инициировать возникновение и распространение трещины во время работы твердосплавных вставок в горных и дорожных резцах.

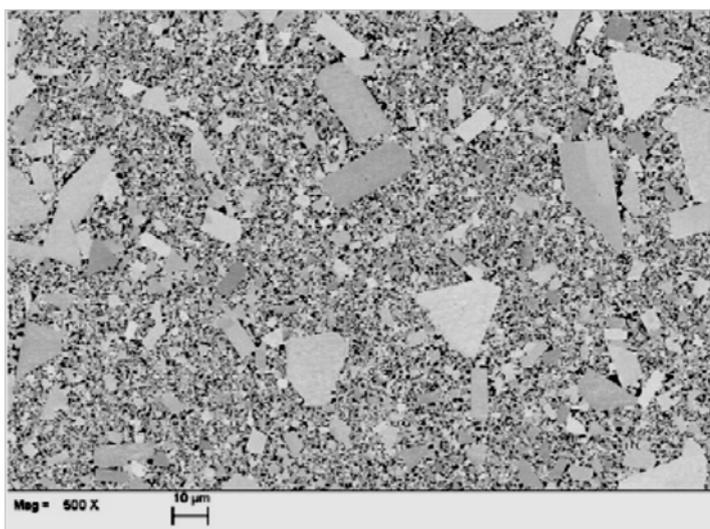


Рисунок 5 – Аномально крупные зерна WC в микроструктуре твердого сплава

Считается, что причина образования таких зерен связана с локальными отклонениями в составе твердых сплавов, главным образом по содержанию углерода, и с наличием аномально крупных зерен WC в исходном порошке WC [47]. Однако явление образования аномально крупных зерен WC в микроструктуре до сих пор не полностью изучено, так как они могут неожиданно появиться в микроструктуре твердых сплавов, полученных из очень однородных и бездефектных порошков WC. Во многих случаях рост аномально крупных зерен WC может быть подавлен или устранен путем введения ингибиторов роста зерна, однако, введение ингибиторов роста зерна обычно неприемлемо

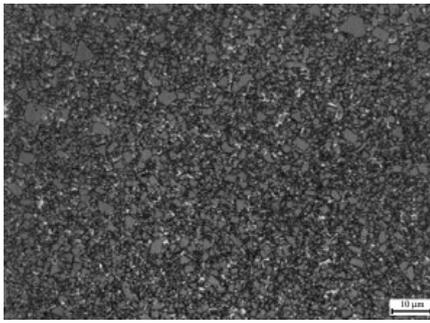
для твердых сплавов, предназначенных для горнодобывающей промышленности и строительства.

В литературе имеются многочисленные публикации о влиянии содержания углерода на механические свойства твердых сплавов, наиболее важной из которых является статья Сузуки и Куботы [60]. Хорошо известно, что как предел прочности при изгибе, так и вязкость разрушения уменьшаются за пределами двухфазной области, то есть после появления либо  $\eta$ -фазы, либо свободного углерода в микроструктуре, так что присутствие  $\eta$ -фазы или свободного углерода в промышленных крупнозернистых твердых сплавах является неприемлемым. Обнаружено, что содержание углерода оказывает влияние как на предел прочности при изгибе, так и на твердость в пределах двухфазной области. Твердость увеличивается при уменьшении содержания углерода. Предел прочности при изгибе увеличивается с увеличением содержания углерода в мелкозернистых сплавах, но уменьшается в крупнозернистых сплавах.

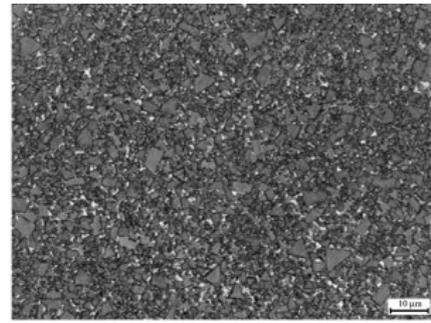
Приведенные выше данные следует рассматривать с учетом результатов работы [45] по зависимости скорости рекристаллизации WC во время жидкофазного спекания твердых сплавов от содержания углерода. Было обнаружено, что даже в пределах двухфазной области скорость рекристаллизации мелкой фракции WC в сплаве с низким содержанием углерода примерно в 6 раз ниже, чем в сплаве с высоким содержанием углерода. Микроструктура сплавов с низким и высоким содержанием углерода после спекания в течение различного времени по данным работы [45] показана на рисунке 6.

По этой причине крупнозернистые твердые сплавы с низким содержанием углерода, полученные и исследованные в работе [61], должны быть заметно более мелкозернистыми и, следовательно, более твердыми из-за присутствия большего количества мелкой фракции WC, чем в микроструктуре сплавов, в которых присутствовал свободный углерод.

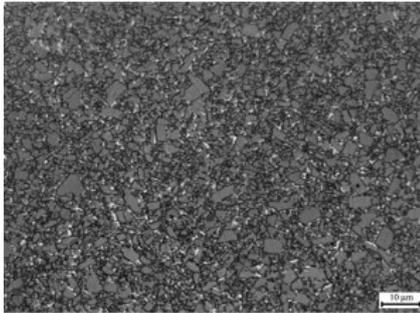
Тем не менее, как отмечается в работе Экснера и Гурланда [53], промышленные крупнозернистые твердые сплавы обычно характеризуются высоким содержанием углерода (вблизи к области образования свободного углерода в соответствии с тройной диаграммой состояния W-Co-C).



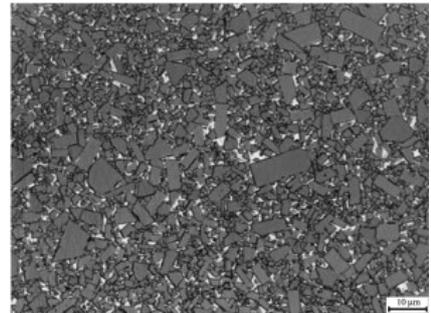
τ спекания 5 минут, содержание C=5,98 %



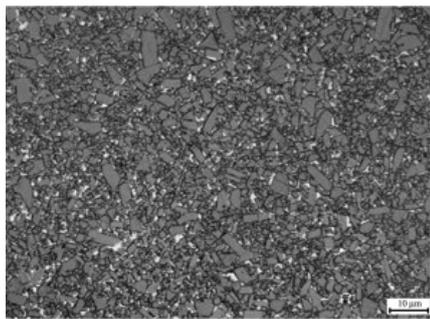
τ спекания 5 минут, содержание C=6,11 %



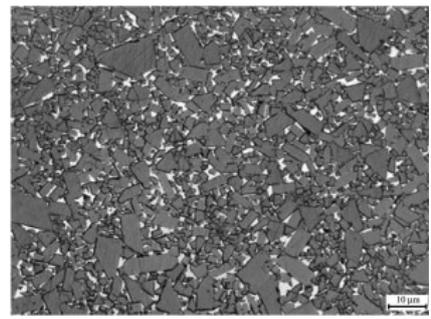
τ спекания 60 минут, содержание C=5,98 %



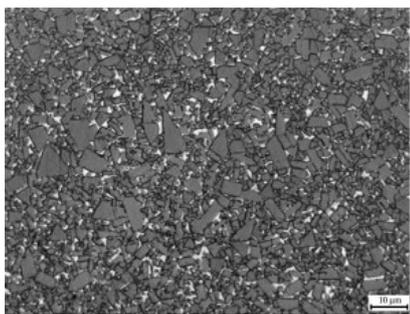
τ спекания 60 минут, содержание C=6,11 %



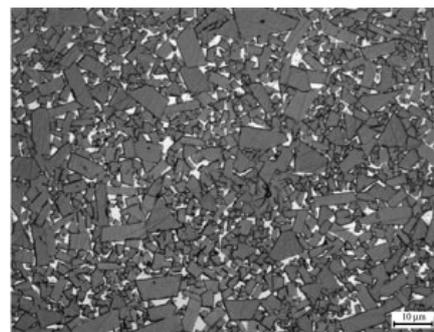
τ спекания 120 минут, содержание C=5,98 %



τ спекания 120 минут, содержание C=6,11 %



τ спекания 240 минут, содержание C=5,98 %



τ спекания 240 минут, содержание C=6,11 %

Рисунок 6 – Микроструктура сплавов с низким (слева) и высоким (справа) содержанием углерода после спекания в течение различного времени τ

## 1.7 Влияние карбида тантала на структуру и свойства твердых сплавов

В настоящее время большинство твердых сплавов в своем составе имеют небольшое количество карбида тантала, несмотря на его дороговизну. Сведения о зарубежных производителях спеченных твердых сплавов, содержащих TaC, а также составы, структура, свойства приведены в работах [62, 63].

Карбид тантала (TaC) является практически единственным ингибитором роста карбидного зерна (далее ИРКЗ), вводимым в состав крупнозернистых твердых сплавов, работающих в условиях высоких ударных нагрузок, поскольку его добавки практически не влияют на прочностные характеристики твердых сплавов. Введение ИРКЗ является эффективным способом подавления процесса перекристаллизации через жидкую фазу [64-69].

Суммарное содержание ИРКЗ в твердых сплавах обычно меньше их предела растворимости в связующей фазе, что позволяет избежать выделения избыточных карбидных фаз на основе ИРКЗ, негативно влияющих на механические свойства твердых сплавов, в частности, на предел прочности при изгибе. Примечательно, что ИРКЗ применяются в производстве как мелкозернистых, так и крупнозернистых [70] твердых сплавов. Для крупнозернистых твердых сплавов использование ИРКЗ позволяет получать сплавы с узким распределением по размеру карбидного зерна, а также подавить так называемый аномальный рост зерна [71, 72]. При этом известно, что TaC является одним из самых эффективным ИРКЗ при производстве твердых сплавов [73]. Очевидно, что высокие прочностные характеристики твердых сплавов, содержащих легирующие добавки TaC, объясняются отсутствием сегрегации тантала по межзерненным границам WC/WC, что было установлено в [74] методом атомно-зондовой томографии. В этой работе также было показано, что в сплавах WC-10%Co с добавками TaC на границах WC/Co присутствует слой толщиной около 4 нм, обогащенный атомами Ta. Примечательно, что TaC имеет практически нулевую растворимость в WC, а растворимость Ta в кобальте весьма незначительна и сильно зависит от содержания углерода в сплаве, увеличиваясь с ростом температуры [1]. Растворимость TaC в кобальте качественно подобна растворимости WC в Co, что позволяет выдвинуть гипотезу о возможности формировании дисперсных танталсодержащих выделений (например, фазы  $Co_3Ta$  или  $Co_3(W,Ta)$ ) в связующей фазе по аналогии с формированием нановыделений в подвергнутых термообработке сплавах WC-Co с пониженным содержанием углерода, связка которых содержит значительные количества растворенного вольфрама [60,75-77]. Хотя до настоящего времени наличие дисперсных выделений в сплавах WC-TaC-Co

экспериментально не подтверждено, выдвинутая гипотеза отчасти подтверждается результатами расчетов методом функционала электронной плотности для сплавов Co-Ta [78].

Одной из основных проблем особо крупнозернистых твердых сплавов является наличие протяженных прослоек Co связки, что приводит к их быстрому износу в процессе эксплуатации, в результате чего зерна карбида вольфрама «оголяются» и могут быть разрушены.

В результате предварительных исследований по влиянию небольших добавок карбида тантала на магнитные свойства твердых сплавов было установлено неожиданное и ранее не описанное в литературе явление заметного повышения величины коэрцитивной силы при добавлении TaC, наблюдаемое при неизменном значении среднего размера зерна WC. Как было показано в работах [79], единственным объяснением данного явления может быть образование высокодисперсных наночастиц в связующей фазе, что приводит к ее наноструктурированию и изменению магнитных свойств. При этом было установлено, что добавление карбида тантала порядка 3,3 масс. % по отношению к содержанию кобальтовой связки не приводит к образованию макровыделений второй карбидной фазы на основе карбида тантала в структуре твердого сплава, что должно было бы наблюдаться с учетом того, что растворимость Ta в Co равна 0 согласно фазовой диаграмме Co – Ta [80]. Таким образом, можно предположить, что добавление карбида тантала приводит к образованию карбидных наночастиц в связующей фазе твердых сплавов в результате быстрого охлаждения и затвердевания жидкой связки, пересыщенной Ta в отношении его предельной растворимости в твердой фазе. Вместе с тем, природа и механизм данного явления неизвестны и могут быть связаны с различными факторами, в том числе с содержанием углерода в твердых сплавах, определяющем концентрацию растворенного в связке вольфрама, и содержанием карбида тантала в исходных твердосплавных смесях.

#### 1.8 Иерархические твердые сплавы: методы получения и свойства, наноструктурированные твердые сплавы

Как уже было сказано выше, широкое варьирование свойств твердых сплавов достигается за счет изменения размеров карбидных зерен. Разработка наноструктурированных композитов является одним из самых перспективных подходов, позволяющих значительно увеличить физико-механические и эксплуатационные свойства различных материалов. Например, этот подход дал значительные результаты в области

производства твердых и сверхтвердых материалов в виде покрытий [81]. Предполагается, что проблема низкого ресурса твердосплавного инструмента может быть решена за счет формирования наноструктурных твердых сплавов. За последние 10 лет опубликовано значительное количество работ, посвященных разработке технологии получения наноструктурных твердых сплавов WC-Co из нанопорошков. [82-86].

Описание основных методов получения компактных наноматериалов можно найти в литературе [87-89]. Наиболее распространенными являются традиционные методы порошковой технологии, т.е. различные виды прессования и спекания, модифицированные применительно к нанопорошкам. Модификации методов сводятся к выбору оптимальных параметров компактирования и спекания нанопорошков. Такими параметрами являются давление прессования и способы его приложения, температурный режим спекания, среда и скорость проведения процесса. В работах [90-91] полученный из нанопорошков твердый сплав имеет низкую плотность и высокую пористость образцов.

Информация по получению и свойствам иерархических твердых сплавов, структурированных на микро- и наноуровне, в технической и патентной литературе очень ограничена. Это связано прежде всего с тем, что добавки наночастиц из оксидов, карбидов, силицидов и других тугоплавких соединений к смесям карбида вольфрама с кобальтом, как правило, реагируют с жидкой кобальтовой фазой во время спекания, что приводит либо к их полному растворению, либо к образованию дополнительных фаз в микроструктуре твердых сплавов, что снижает их физико-механические свойства. Как будет показано ниже, единственным типом промышленных иерархических твердых сплавов, структурированных на микро- и наноуровне, являются сплавы, не содержащие дополнительных химических элементов помимо вольфрама, кобальта и углерода, в которых связка на основе Co содержит наночастицы системы W-Co-C.

В [92] описаны иерархические твердые сплавы, микроструктура которых включает зерна карбида вольфрама размером 1 – 2 мкм и наночастицы оксида алюминия, добавленные во время размолла. В работе [92] было установлено, что взаимодействие оксида алюминия с жидкой связкой на основе Co приводит к обезуглероживанию твердого сплава и образованию хрупкой η-фазы в микроструктуре.

В патенте ФРГ DE19810533A1 [93] предложено упрочнение связки на основе кобальта в твердых сплавах WC-Co за счёт легирования хромом. Магнитное насыщение твердого сплава составляет 75 – 80 % от теоретического значения, что свидетельствует о высоком содержании вольфрама, растворённого в связке. Связка может содержать наночастицы, что ведёт к повышению стойкости сплавов при резании.

В [94] предложена технология получения порошковой смеси, содержащей карбиды или карбонитриды переходных металлов и связку на основе металлов группы железа. Связка твердых сплавов, полученных из таких порошков, представляет собой твёрдый раствор переходных металлов в металлах группы железа и содержит наночастицы размером не более 50 нм.

В [95] предложены твёрдые сплавы на основе карбидов тугоплавких металлов со связкой на основе металлов группы железа, упрочнённой за счёт введения углеродных нанотрубок. Твёрдые сплавы, упрочнённые нанотрубками, могут быть использованы для производства горного инструмента, в частности буровых коронок и шарошечных долот. К сожалению, к работе отсутствует информация о том, каким путем было предотвращено растворение углеродных нанотрубок в жидком кобальте во время спекания твердых сплавов. Известно, что небольшие количества, дополнительно введенного в твердый сплав углерода, полностью растворяются в жидкой связке во время спекания, а затем избыточный углерод кристаллизуется во время охлаждения, приводя к формированию типичных мелкозернистых включений графита.

В [96] предложен композиционный материал для режущего инструмента, содержащий частицы алмаза или кубического нитрида бора, карбиды тугоплавких металлов, связку на основе металлов группы железа и наночастицы или нанотрубки на основе углерода или карбидов. Сообщается, что данный композиционный материал обладает повышенной комбинацией твёрдости и трещиностойкости. Как и в работе [95], не ясно, каким образом при изготовлении таких твердых сплавов было предотвращено растворение нанотрубок в жидкой кобальтовой связке в процессе жидкофазного спекания. В патенте [97] также был предложен твёрдый сплав WC-Co для шарошечных долот, содержащий нанотрубки на основе углерода, карбидов, нитридов или оксидов. Согласно данным, приведенным в патенте, введение нанотрубок в структуру твердого сплава позволяет существенно повысить его физико-механические свойства. Предложен также метод получения твердых сплавов, упрочнённых нанотрубками, однако в патенте отсутствует информация, каким образом было предотвращено растворение нанотрубок в процессе жидкофазного спекания.

В [61, 77, 98-107] описаны иерархические твёрдые сплавы, состоящие из крупнозернистых зерен карбида вольфрама и наноструктурированной связки на основе Co, упрочнённой твердыми наночастицами системы W-Co-C. Наночастицы, показанные на рисунке 7 – 9, состоят из метастабильной фазы с примитивной кубической решеткой типа  $Cu_3Au$  и имеют средний размер около 3 нм. Кристаллическая решетка наночастиц когерентна с кристаллической решеткой Co-матрицы.

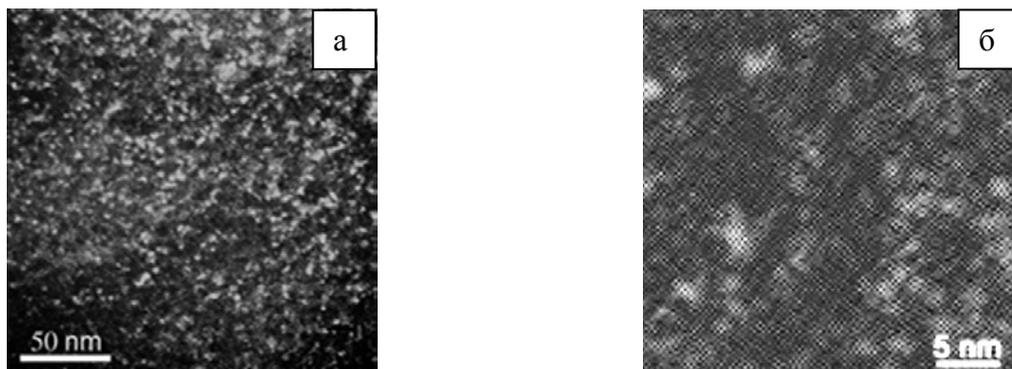


Рисунок 7 – Структура наночастиц в связке иерархических твердых сплавов по данным [107]: а – темнопольное изображение связки (просвечивающая электронная микроскопия), б – изображение связки после Фурье-преобразования (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения).

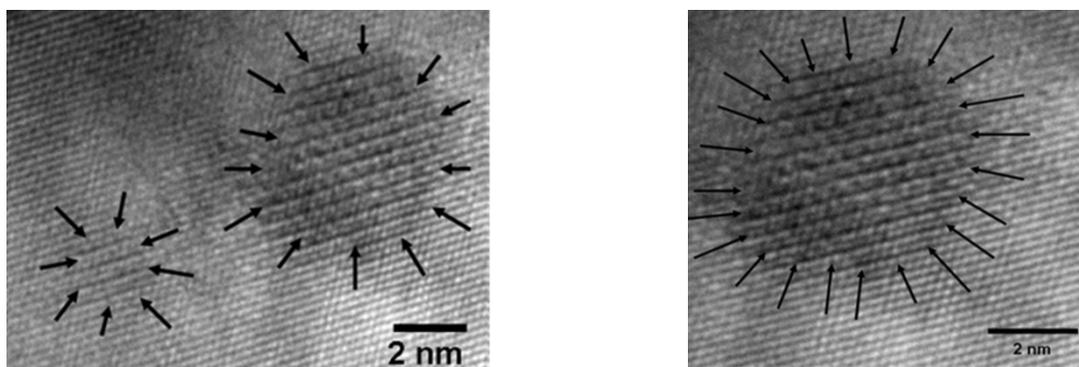


Рисунок 8 – Структура наночастиц в связке иерархических твердых сплавов с атомным разрешением (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) по данным [107]

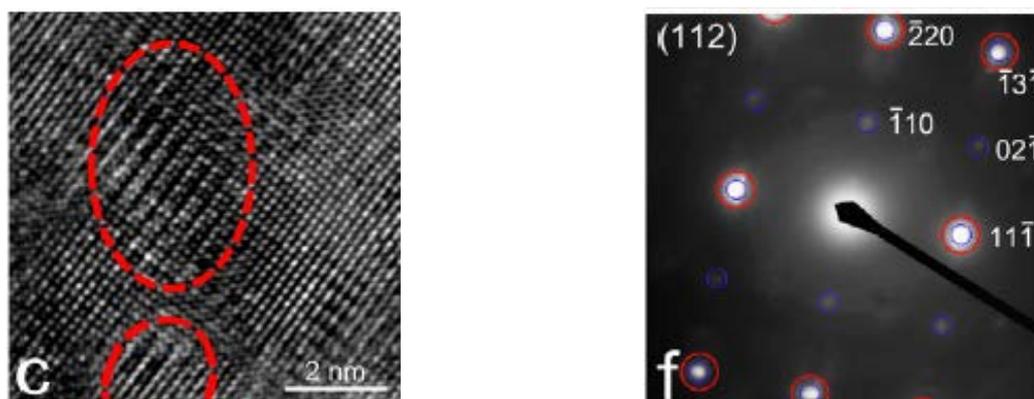


Рисунок 9 – Структура наночастиц в связке иерархических твердых сплавов с атомным разрешением (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) и диаграмма дифракции электронов со связки таких сплавов по данным [77]. Наночастицы, кристаллическая структура которых когерентна с Co матрицей, помечены красным.

Как видно из рисунка 10 иерархические твёрдые сплавы с наноструктурированной связкой, выпускаемые фирмой Е6 (Германия) под торговой маркой «Master Grades»

характеризуются более высоким сочетанием предела прочности при изгибе, твердости и износостойкости в сравнении с обычными твердыми сплавами с близким размером зерна карбидной фазы и содержанием Co, что достигается без потери трещиностойкости.

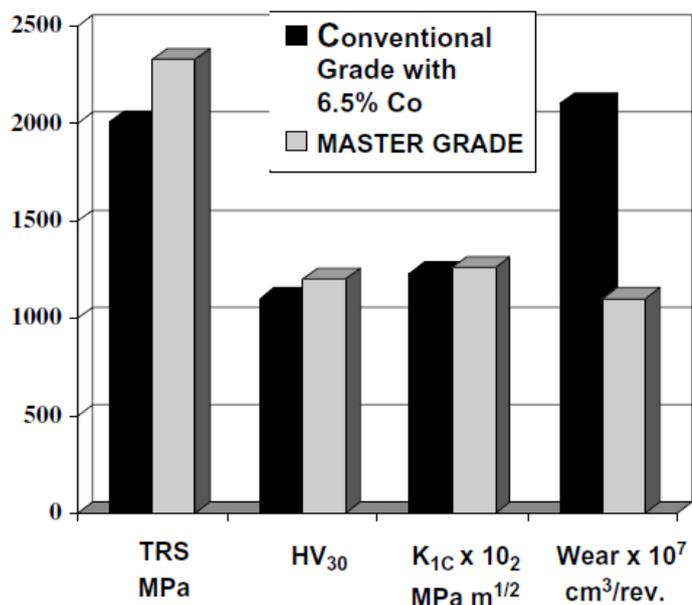


Рисунок 10 – Предел прочности при изгибе, твердость, трещиностойкость и износостойкость иерархических твёрдых сплавов с нано-структурированной связкой, выпускаемые фирмой Е6 (Германия) под торговой маркой «Master Grades» по данным работы [98].

Иерархические твёрдые сплавы с наноструктурированной связкой, выпускаемые фирмой Е6, производятся с использованием новой технологии, включающей получение твердосплавных изделий с низким содержанием углерода и соответственно высоким содержанием растворенного в связке вольфрама, с последующей термообработкой при температурах 600 – 900 °С, приводящей к выделению упрочняющих наночастиц [105, 106].

Несмотря на значительный эффект, достигаемый за счет упрочнения связки иерархических твёрдых сплавов типа «Master Grades» наночастицами системы W-Co-C, их основным недостатком является сравнительно низкая теплостойкость связки. Как указано в работе [106] наночастицы имеют сравнительно низкую стабильность при повышенных температурах, что приводит к их полному или частичному растворению в связке на основе Co. Дорожные резцы, оснащенные такими сплавами, работают только в условиях интенсивного водяного охлаждения для поддержания сравнительно низких температур резания и предотвращения растворения наночастиц в связующей фазе. Таким образом, иерархические твёрдые сплавы, содержащие связку, упрочненную наночастицами

системы W-Co-C, не могут эксплуатироваться в условиях пониженных температур, где использование водяного охлаждения горных резцов невозможно.

Проведенный анализ литературы по методам получения и свойствам иерархических твёрдых сплавов показал, что в настоящее время количество патентов и литературных источников, посвященных упрочнению металлической связки в твердосплавных композитах с помощью наночастиц, весьма незначительно. Вместе с тем, опубликованные статьи и патенты показывают, что получение иерархических твёрдых сплавов, структурированных на микро- и наноуровне, приводит к заметному повышению механических и эксплуатационных свойств твёрдых сплавов.

### 1.9 Термическая обработка твердых сплавов

Первой работой, в которой была предпринята попытка дисперсионного упрочнения связки твердых сплавов за счет термообработки, является статья Сузуки и Куботы [60]. В данной статье описаны результаты экспериментов по термообработке (старению) твёрдых сплавов с различным содержанием углерода. Было установлено, что в результате старения твёрдых сплавов с низким содержанием углерода в течении длительного времени (до 20 часов) происходит выделение твёрдых частиц в связке, что приводит к некоторому повышению её твёрдости, что показано на рисунке 11, однако предел прочности при изгибе при этом резко снижается. Эффект старения становится менее выраженным при повышении содержания углерода в твердых сплавах вплоть до полного исчезновения для сплавов с высоким содержанием углерода (6,3 % по отношению к WC).

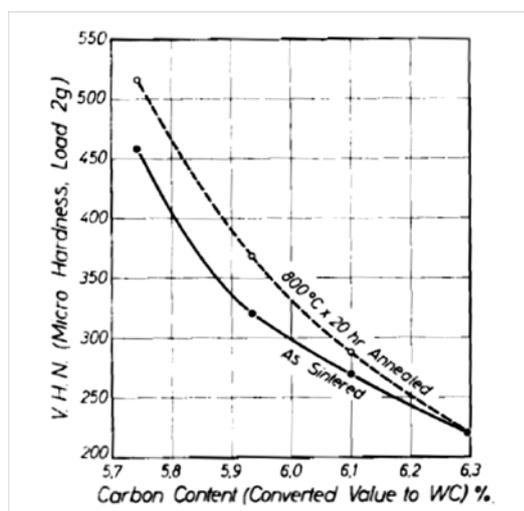


Рисунок 11 – Влияние старения на микротвердость связки в сплавах WC-25 %Co в зависимости от содержания углерода, рассчитанного по отношению к WC, по данным работы [66]

Результаты экспериментов по дисперсионному упрочнению связки твердых сплавов за счет термообработки в результате длительного отжига (старения) описаны в работах [75, 76, 108, 109]. Было установлено образование наночастиц, состоящих из  $\eta$ -фазы и интерметаллидов системы W-Co, а также метастабильных фаз системы W-Co-C (рисунок 12, 13). Образование наночастиц в связке приводило к повышению ее микротвёрдости, сопровождавшемуся существенным снижением трещиностойкости и прочностных характеристик твёрдых сплавов. Коэрцитивная сила твёрдых сплавов при этом значительно повышалась.



Рисунок 12 – Нановыделения в связке твердого сплава с 25 % Co после старения при 950 °C в течении 20 ч по данным работы [76]

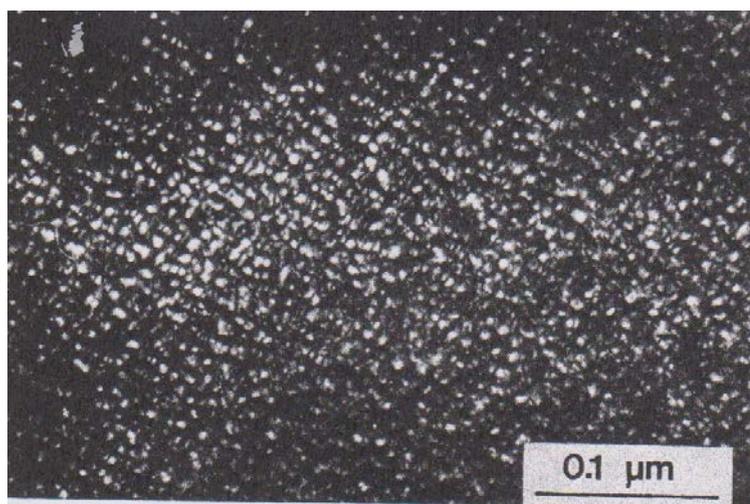


Рисунок 13 – Нановыделения в связке твердого сплава с 25 % Co после старения при 650 °C в течении 100 ч по данным работы [108]

Практически во всех работах по использованию длительного старения для дисперсионного упрочнения связки твердых сплавов за счёт выделения наночастиц было

установлено существенное снижение трещиностойкости и прочностных характеристик твердых сплавов после термообработки. По этой причине дисперсионное упрочнение связки за счёт длительного старения не нашло применения в твердосплавной промышленности.

#### 1.10 Заключение по результатам литературного обзора

Проведенный анализ научно-технической литературы позволяет сделать вывод, что разработка иерархических крупнозернистых твердых сплавов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для различных областей применения, в частности для добычи полезных ископаемых в Российской Федерации и в мире и является актуальной научно-технической задачей. Показано, что крупнозернистые твердые сплавы группы ВК (система WC-Co) обладают уникальным сочетанием твердости, прочности и высокой теплопроводности, что позволяет их эффективно использовать в роли рабочих элементов породоразрушающего инструмента. Проведен обзор методов получения порошков карбида вольфрама различной дисперсности и показано, что наиболее производительным является метод печной карбидизации, а для получения крупнозернистых порошков перспективным является метод высокотемпературной карбидизации.

Проведен сравнительный обзор структуры, механических и эксплуатационных свойств современных крупнозернистых твердых сплавов, по результатам которого показано, что большинство марок таких сплавов характеризуются определенной степенью бимодальности микроструктуры, то есть в микроструктуре есть как мелкозернистая, так и крупнозернистая фракция, а типичное содержание кобальта находится в интервале 6-11% масс. Отмечается, что вопрос об оптимальной структуре крупнозернистых твердых сплавов до сих пор является дискуссионным.

Анализ научной литературы по получению и свойствам иерархических твердых сплавов, структурированных на микро- и наноуровне показал, что добавки наночастиц из оксидов, карбидов, силицидов и других тугоплавких соединений к смесям карбида вольфрама с кобальтом, как правило, снижают механические свойства твердых сплавов, если их концентрация превышает предел растворимости. На сегодняшний день единственным типом промышленных иерархических твердых сплавов, структурированных на микро- и наноуровне, являются сплавы, не содержащие дополнительных химических элементов помимо вольфрама, кобальта и углерода, в которых связка на основе кобальта содержит формирующиеся в результате

термообработки наночастицы системы W-Co-C, которые не являются термически устойчивыми.

Рассмотрено влияние легирования карбидом тантала на свойства крупнозернистых твердых сплавов. Показано, что природа положительного влияния добавок карбида тантала не может быть объяснена только ингибирующим эффектом и поэтому требует дальнейшего исследования.

Обобщая литературный обзор можно сделать вывод, что достигнуть повышенного уровня механических и эксплуатационных свойств крупнозернистых твердых сплавов возможно посредством комбинирования несколько научных подходов, в частности, за счет создания сплавов с особо однородной структурой, а также посредством дисперсионного упрочнения связующей фазы высокомодульными, термически устойчивыми наночастицами.

Поэтому целью работы является создание нового поколения иерархических особо крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой и повышенной трещиностойкостью, износостойкостью из отечественных порошков карбида вольфрама, а также породоразрушающего твердосплавного инструмента для горных работ.

## ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные материалы

В качестве исходных материалов использовались промышленно выпускаемые в Российской Федерации и за рубежом порошки карбида вольфрама, карбида тантала, кобальта и металлического вольфрама. В частности, были апробированы порошки, произведенные в АО «Компания «Вольфрам» (Россия), АО "Кировградский завод твердых сплавов" (Россия), Umicore Cobalt & Specialty Materials (Бельгия), H.C. Starck (Германия). Свойства и химический состав порошков представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики исходных порошков

Вещество	Средний размер частиц по Фишеру (FSS), мкм	Химический состав, %
WC	15-35	WC более 99,9 C <sub>общ.</sub> – 6,12 C <sub>своб.</sub> – 0,025
Co	1,5	Co более 99,99
W	0,8	W более 99,6
TaC	менее 2	TaC более 99,8 C <sub>общ.</sub> – 6,22 C <sub>своб.</sub> – 0,08

### 2.2 Размол порошка карбида вольфрама

Размол карбида вольфрама проводился в шаровой вращающейся мельнице марки «WiseMix SBML», Корея (см. рисунок 14), в стальном цилиндрическом барабане футерованный твердым сплавом с использованием твердосплавных шаров, диаметр которых составлял от 0,4 мм до 0,6 мм. Геометрические характеристики барабана: внутренний диаметр  $D_{\text{внутр.}}$  – 0,06 м, длина  $L_{\text{внутр.}}$  с – 0,115 м, критическая скорость  $n_{\text{кр.}}$  – 172 об/мин (рисунок 15). Среда размола – гексан ( $C_6H_{14}$ ). Коэффициент заполнения мельницы размольными телами  $\phi$  составлял 0,4 от объема мельницы.



Рисунок 14 – Лабораторные валки марки «WiseMixSBML»



Рисунок 15 – Стальной барабан лабораторной мельницы и размольные твердосплавные тела

После размола смесь размольных тел, порошков и гексана выливается из барабана в металлическую кювету. Отгонка гексана осуществлялась в вакуумном сушильном шкафу марки Н-SPT200, Польша (рисунок 16) при температуре  $45 \pm 5$  °С в течение 120 минут. После отгонки размольной жидкости размольные тела отделяются от шихты с помощью сита с размер ячеек 300 мкм.



Рисунок 16 - Вакуумный сушильный шкаф марки Н-SPT200

Отбор порошковых проб осуществлялся методом квартования по ГОСТ 23148. Порошок делился на четыре части с помощью жесткой крестовины с перпендикулярными ребрами. Порошок из двух противоположных квадрантов объединялся в общую пробу, которую в свою очередь делили на пробу для испытаний и резервную пробу. Резервная проба помещалась в герметично закрытую стеклянную банку.

### 2.3 Определение гранулометрического состава порошков

Гранулометрический состав исходных порошков исследовался на лазерном гранулометре ANALYSETTE 22 MicroTecplus, фирмы Fritsch (Германия). С диапазоном измерений от 100 нм до 2000 мкм. Во встроенную ультразвуковую ванну (объем 500 мл, частота 36 кГц, регулируемая мощность, макс. 60 Вт) подается вода объемом 400 мл. Затем в жидкость добавляется исследуемый образец до оптимального значения световой проницаемости суспензии. После этого порошок диспергируется ультразвуком в течение 1 мин. при максимальной мощности. Цифровой ультразвуковой генератор оптимально поддерживает установленную мощность все время на постоянном уровне.

Центробежный насос мощностью 100 Вт подает также частицы с большим удельным весом и рассчитан на длительную эксплуатацию. С помощью мощного насоса можно за две секунды один раз полностью перекачать весь объем жидкости. Измерение за счет этого не зависит от не гомогенности пробы.

В данном приборе один полупроводниковый лазер с излучением зеленого цвета отвечает за измерение маленьких частиц, в то время как инфракрасный полупроводниковый лазер закрывает диапазон более крупных частиц. Оба лазера путем боковой регулировки оптимально настраиваются – исключительно быстро и независимо друг от друга.

Для каждого размера частиц имеется идеальная длина волны и идеальная комбинация широкого диапазона измерений (рисунок 18), выдающегося разрешения и незначительной габаритной площади.



Рисунок 17 – Принципиальная схема измерения размера частиц методом лазерной дифракции

Благодаря отклонению длинноволнового лазерного луча прибор обеспечивает максимальную точность измерения даже для крупных частиц в компактном модуле. При переключении на измерение малых частиц в коротковолновом зеленом лазерном луче детектор и источник лазерного излучения просто смещаются одновременно – измерительная ячейка остается неподвижной.

На каждом измерении с каждого лазера записывается по 100 значений измерения. После этого суспензия продолжает обрабатываться ультразвуком. Для наиболее точного определения размера порошка образец измерялся 5 раз с 1 мин интервалом на диспергирование, и общее время обработки ультразвуком образца, составляло 5 мин.

#### 2.4 Классификация порошка карбида вольфрама

Для проведения операции классификации использовалась установка ГОЛЬФ-2 производства ЗАО «Центр прикладной механохимии «Гефест» (г. Санкт-Петербург, Россия). Установка ГОЛЬФ-2 является центробежно-воздушным классификатором, которая имеет производительность до 2000 см<sup>3</sup>/ч при классификации тяжелых порошков со средним размером 1-30 мкм. Схема узла сепарации приведена на рисунке 18. В корпусе 1 расположен полый вал 5 со шкивом 6. На валу под крышкой закреплены два диска 3, 4 (см. рисунок 19) с некоторым зазором между ними. В крышке корпуса имеется окно для отвода грубой фракции. Пылегазовый поток через патрубок в крышке 7 поступает на первый вращающийся диск и закручивается. На входе в зазор между дисками на вращающуюся частицу действует сила лобового сопротивления, создаваемая воздушным потоком и стремящаяся увести частицу в центр. Если эта сила больше центробежной, то частица будет уноситься воздушным потоком в полый вал, а затем в циклоны для мелкой фракции. В противном случае частица будет уходить к стенке корпуса и отводиться в патрубок для грубой фракции. Таким образом, процесс центробежной сепарации основан на сравнении двух сил, которые описываются выражениями (1) и (2):

$$F_{ц} = 4m_{ч}\pi^2n^2R \quad (1)$$

$$F_{л} = \frac{C\rho v^2}{2}S \quad (2)$$

где  $F_{ц}$  – центробежная сила, Н;  
 $F_{л}$  – сила лобового сопротивления, Н;  
 $m_{ч}$  – масса частицы, кг;

- $n$  – частота вращения частицы,  $c^{-1}$ ;
- $R$  – радиус камеры сепарации, м;
- $C$  – коэффициент лобового сопротивления;
- $\rho$  – плотность воздуха,  $г/см^3$ ;
- $v$  – скорость воздушного потока, м/с;
- $S$  – площадь поперечного сечения частицы,  $м^2$ .

Размер частицы, которая будет уноситься воздушным потоком, растет с увеличением расхода воздуха (поскольку расход воздуха пропорционален скорости воздушного потока) и с уменьшением частоты вращения ротора. Подбор оптимального соотношения расхода воздуха и частоты вращения ротора проводится экспериментально. Частота вращения ротора задается выставлением частоты на инверторе, причем 1 Гц на инверторе соответствует частоте вращения ротора 111 об/мин.

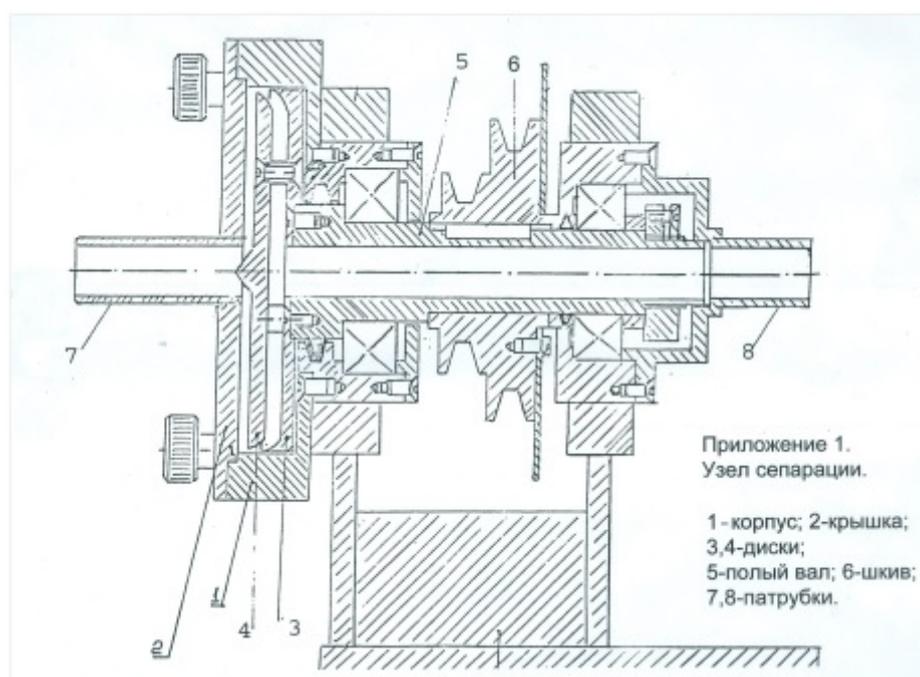


Рисунок 18 – Схема узла сепарации установки Гольф-2

## 2.5 Получение твердосплавных смесей

Смешивание исходных материалов проводилось в шаровой вращающейся мельнице марки «WiseMix SBML» (Корея) (рисунок 15), в стальном барабане футерованный твердым сплавом с использованием твердосплавных шаров. Среда смешивания – гексан. В качестве пластификатора в работе использовался парафин

нефтяной твердый марки П-2 ГОСТ 23683-89 изм.1 (Россия), который предварительно был растворен в гексане. После операции смешивания гексан ( $C_6H_{14}$ ) удалялся в сушильном шкафу при температуре  $45 \pm 5$  °С. Затем смесь гранулировалась посредством протирки через сито с размером ячеек 80 мкм. Гранулированную смесь повторно просеивали через сито с размером ячеек 50 мкм для удаления мелких гранул твердосплавной смеси.

## 2.6 Холодное прессование

Прессование проводили на гидравлическом прессе Fontijne Grotnes B.V. Lab Econ 600, Нидерланды (см. рисунок 19). Навеску порошка засыпали в матрицу стальной пресс-формы с диаметром пресс-формы 12 мм. Затем, выполнялась операция прессования, по двухсторонней схеме при давлении 100 МПа.



Рисунок 19 – Гидравлический пресс Fontijne Grotnes B. V. Lab Econ 600

## 2.7 Жидкофазное спекание

Для проведения исследований влияния режимов вакуум-компрессионного спекания (ВКС) на структуру и свойства заготовок образцов крупнозернистого твердого сплава с различной концентрацией легирующих функциональных добавок использовалась вакуум-компрессионная печь марки GN-3312-6МПа-6 (Xiangtan Grand New PM Technology Co., Ltd, КНР). Печь объединяет такие функции как: удаление пластификатора в атмосфере водорода, вакуумное спекание, вакуумное спекание под давлением и быстрое охлаждение

(рисунок 20). Отгонка пластификатора осуществляется при температурах 290-350 °С, затем происходит дальнейший нагрев до температур спекания 1420-1475 °С. После достижения максимальной температуры спекания проводится изотермическая выдержка в процессе которой осуществляется подача аргона под давлением в камеру печи (стадия компрессионного спекания). После окончания изотермической выдержки происходит быстрое охлаждение до комнатной температуры.

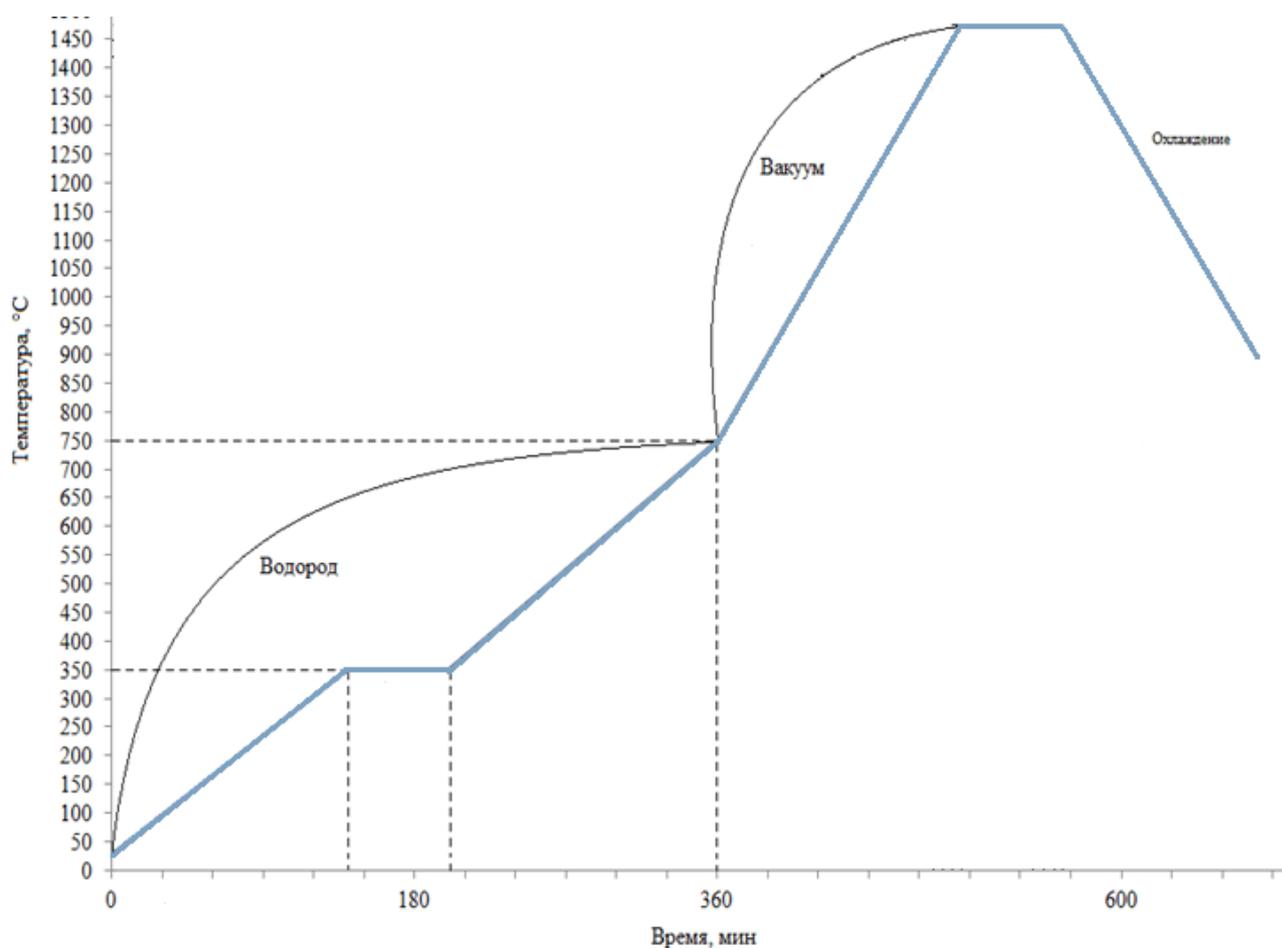


Рисунок 20 – Термограмма спекания крупнозернистого твердого сплава в печи GN-3312-6MPa-6

## 2.8 Методика изготовления металлографических шлифов

Для анализа микроструктуры твердых сплавов методами оптической и растровой электронной микроскопии изготавливали поперечные шлифы образцов. Исследовательские образцы распределяли в заливочных формах и засыпали фенольной смолой с графитовым наполнителем. Пробы порошковых полуфабрикатов для изучения морфологии, формы частиц, состояния поверхности и среднего размера частиц насыпали тонким слоем на столик прессы и равномерно перемешивали с эпоксидной смолой в

соотношении 1:3 – 1:5 по объему и далее запрессовывали по схожей схеме, формируя отдельный компактный шлиф. Шлифы образцов подготавливались на установке Rotorol 21 (Дания). Заливка пробы порошка производилась в фенольную смолу PolyFast для горячей запрессовки с помощью установки CitoPress-1 (Struers, Дания).

Шлифование и полировка образцов производилось с помощью абразивных кругов зернистостью 600, 800 и 1200 меш и алмазными монокристаллическими суспензиями с размером частиц 9, 3, 1 мкм. Предварительную аттестацию качества полученных шлифов проводили на оптическом микроскопе Axio Vert.A1 фирмы Carl Zeiss (Германия) при увеличениях 100-1000 с целью выявления различного рода поверхностных дефектов: царапин, выкрашиваний, неровностей, трещин и потертостей.

## 2.9 Методика исследования микроструктуры методом оптической микроскопии

Изучение микроструктур спеченных образцов проводилось на металлографическом оптическом инвертированном микроскопе отраженного света Axio Vert.A1 фирмы Carl Zeiss (Германия).

С помощью фотокамеры изображение, полученное на микроскопе, передается на компьютер, который оснащен системой SIAMS 700, представляющей собой программный продукт, предназначенный для проведения обработки и анализа изображений.

Обработка изображений в программном пакете «SIAMS Photolab» производится в цепочке взаимосвязанных ячеек, содержащих исходное изображение, результаты промежуточных этапов обработки, конечное обработанное изображение и результаты измерений в виде чисел, графиков и гистограмм. После создания цепочки для обработки нового образца по заданному алгоритму достаточно заменить исходное изображение. При этом имеются возможности для визуального контроля и ручной настройки параметром любого этапа обработки. Помимо автоматизированной обработки, система позволяет проводить редактирование изображений в ручном и полуавтоматическом режимах.

Методом оптической микроскопии определена пористость образцов при увеличении  $\times 50$ , а также, фазовый состав, средний размер зерна и распределение фазы WC по классам зернистости при увеличении  $\times 1000$ . Для выявления  $\eta$ -фазы использован реактив Мураками, который представляет собой смесь 20 %-ных водных растворов железосинеродистого калия и гидроокиси натрия в равных объемах. Травление производилось при комнатной температуре окунанием с выдержкой 2 – 3 минуты. Аттестация микроструктуры сплавов проведена в соответствии с ГОСТ 9391-80.

## 2.10 Методика сканирующей электронной микроскопии и локального микрорентгеноспектрального анализа

Суть метода заключается во взаимодействии электронного пучка с исследуемым объектом. Пучок электронов взаимодействует с материалом образца и генерируют различные типы сигналов: вторичные электроны, обратно отраженные электроны. Электроны первичного пучка взаимодействуя с атомами образца могут передать часть своей энергии электронам образца. В результате этого может произойти, отрыв электронов и такие электроны называются вторичными. Эти электроны обычно обладают небольшой энергией около 50 эВ. Электроны первичного пучка обладают энергией, достаточной для появления вторичных электронов. Главные элементы сканирующего электронного микроскопа – электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании сфокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ – 50 кэВ) на поверхности образца. Прибор обязательно должен иметь вакуумную систему. Также в каждом РЭМ есть предметный столик, который позволяет перемещать образец в трех направлениях. Электроны, взаимодействуя с объектом, выдают несколько видов сигналов, каждый из которых улавливается специальным детектором. Соответственно, изображения с микроскопа могут быть построены с использованием различных типов сигналов, часто нескольких сигналов одновременно. При изучении микроструктуры использовались увеличения от 250 – 5000 раз. Изображения были получены во вторичных и обратно отраженных электронах.

## 2.11 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Под рентгеноструктурным фазовым анализом (РФА) подразумевают установление фаз в исследуемом образце, их идентификацию (качественный анализ) и определение относительного количества фаз (полуколичественный анализ). Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре «ДРОН 4-07» с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$  излучения. Съемка велась в интервале углов  $2\theta = 10\div 158^\circ$ , шаг съемки составлял  $0,5^\circ$ . Обработка результатов проводилась в автоматическом режиме с использованием картотеки JCPDS и специального пакета программ, разработанного на кафедре физического материаловедения НИТУ «МИСиС» [110].

## 2.12 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) осуществлялась на многоцелевом аналитическом электронном микроскопе Jeol JEM 2100 (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ, материал термоэмиссионного катода LaB<sub>6</sub>, оснащенный торцевой CCD камерой Quemesa (Olympus, Германия) с разрешением 11 Мп, широкоугольной боковой камерой Veletta (Olympus, Германия) с разрешением 4 Мп и тёмнопольным детектором для формирования изображений методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). Микроскоп оснащен энергодисперсионным детектором X-Max (Oxford instruments, Великобритания) с программным обеспечением Aztec, позволяющим осуществлять коррекцию дрефта, картирование и сканирование по линии. Ламели изготавливались с помощью двухлучевого микроскопа с интегрированными электронным и ионным пучками Versa 3D (FEI, США).

## 2.13 Методика измерения плотности и объёмной усадки

Плотность образцов измеряли по ГОСТ 20018-74. Метод заключается в результатах двух измерений массы исследуемого предмета. Методом гидростатического взвешивания на аналитических весах марки AND1 GR-202 с точностью измерения 10<sup>-4</sup> г измерялась плотность полученных заготовок образцов крупнозернистых твердых сплавов.

Сущность метода заключается в измерении массы образца на воздухе и в дистиллированной воде. Для предотвращения проникновения воды внутрь пор, образцы покрывались защитной пленкой вазелина. Гидростатическую плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\Gamma} = \rho_{\text{в}} \cdot \frac{M_1}{M_2 - M_3} \quad (3)$$

где  $\rho_{\Gamma}$  – гидростатическая плотность образца, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{в}}$  – плотность воды при температуре испытания, г/см<sup>3</sup>;

$M_1$  – масса образца на воздухе, г;

$M_2$  – масса образца на воздухе, покрытого защитной пленкой, г;

$M_3$  – масса образца, покрытого защитной пленкой в воде, г.

Определение объёмной усадки заготовок образцов крупнозернистых твердых сплавов определялось путем изменения объема формовок образцов до спекания и после

спекания. После операции прессования определялся объем формовки путем измерения трех величин, длины, высоты и ширины и вычислялся объем изделия. После операции вакуум-компрессионного спекания также производились геометрические измерения образца и вычислялся объем. Относительное уменьшение объема порошковой формовки во время спекания определялся по формуле:

$$V_{\text{усадка}} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100\% \quad (4)$$

где  $V_{\text{усадка}}$  – объемная усадка образца, %;

$V_1$  – объем образца до спекания, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем образца после спекания, см<sup>3</sup>.

#### 2.14 Методика измерения твердости и трещиностойкости

Трещиностойкость заготовок крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих функциональных добавок измеряли на универсальном твердомере Reichert UH250 по методу Палмквиста в соответствии со стандартом ISO 28079:2009 при нагрузке на образец 1000 Н (10 кг·с). Сущность этого метода заключается в индентировании шлифованной поверхности образца алмазной четырехгранной пирамидой и последующем анализе суммарной длины трещин, расходящихся от углов отпечатка индентора.

Измерение твердости по Виккерсу HV10 проводили на автоматизированном твердомере HVS-50 в соответствии с ГОСТ 25172-82 (ISO 3878-83) при нагрузке на образец 10 кг·с. Индентор, применяемый в тестах по Виккерсу, это пирамидка с квадратным основанием, противоположные стороны которой сходятся на вершине под углом 136°. Алмаз продавливает поверхность материала при нагрузках 1-120 кгс, а размер отпечатка (не более 0,5 мм) измеряется на калиброванном микроскопе [111].

#### 2.15 Методика измерения предела прочности при изгибе твердых сплавов

Испытания по определению прочности при трехточечном изгибе образцов крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой проводились в соответствии с ГОСТ 20019-74 (ISO 3327:2009) с использованием универсальной испытательной машины марки LF-100, Walter+bai ag (Швейцария). Исследовались экспериментальные образцы типа «В», прямоугольного сечения и с геометрическими

размерами  $[20\pm 1] \times [5,25\pm 0,25] \times [6,5\pm 0,25]$  мм. Во время испытания осуществлялась непрерывная регистрация нагрузки (Н) от перемещения изгибающего цилиндра (мм).

Испытания по определению прочности при изгибе образцов проводили при температуре  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  с помощью испытательной машины LF-100, Walter+bai ag (Швейцария), оснащенной криогенной камерой. Охлаждение образцов проводилось с помощью сухого льда + бензин. Температура в камере контролировалась преобразователем FLUKE 54II и термопарами. Скорость деформации при всех температурах была одинаковой – 2 мм/мин. Оценку полученных в результате испытаний свойств, проводили в соответствии с ГОСТ 20019-74.

## 2.16 Методика измерения твердости связующей фазы

Наиболее достоверным методом определения твердости связки является метод измерительного индентирования. Индентирование образцов проводилось на установке Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария), показанной на рисунке 21.



Рисунок 21 – Внешний вид нанотвердомера Nano-Hardness Tester

Испытания соответствуют стандарту ISO/CD 14577 и ASTM E2546-07. Метод заключается во вдавливании алмазного индентора Берковича в образец при непрерывной фиксации зависимости нагрузки на индентор от глубины его проникновения. Расчёт получаемых при индентировании кривых проводится по методу Оливера-Фарра, который состоит в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную

зависимость глубины погружения индентора и площади контакта от приложенной нагрузки, и расчете твердости по этим данным.

## 2.17 Методика термомеханических испытаний

Исследование деформации твердых сплавов при различных нагрузках и температурах были выполнены на деформационном dilatометре DIL801 компании TA Instruments (США). Установка позволяет проводить индукционный нагрев исследуемых образцов при одновременном приложении сжимающей нагрузки, а продольная деформация записывается в режиме *in situ* с помощью контактного LVDT-экстензометра с корундовыми щупами для регистрации продольной деформации (рисунок 22). Испытания проводились в вакууме при остаточном давлении в камере  $10^{-2}$  Па. Деформационные бойки dilatометра изготавливались из SiC, также использовались «промежуточные бойки» из исследуемого материала, деформация которых учитывалась при интерпретации результатов. Для проведения эксперимента методом электро-эрозионной резки изготавливались цилиндрические образцы диаметром 1,52 мм и высотой 1,7 мм.

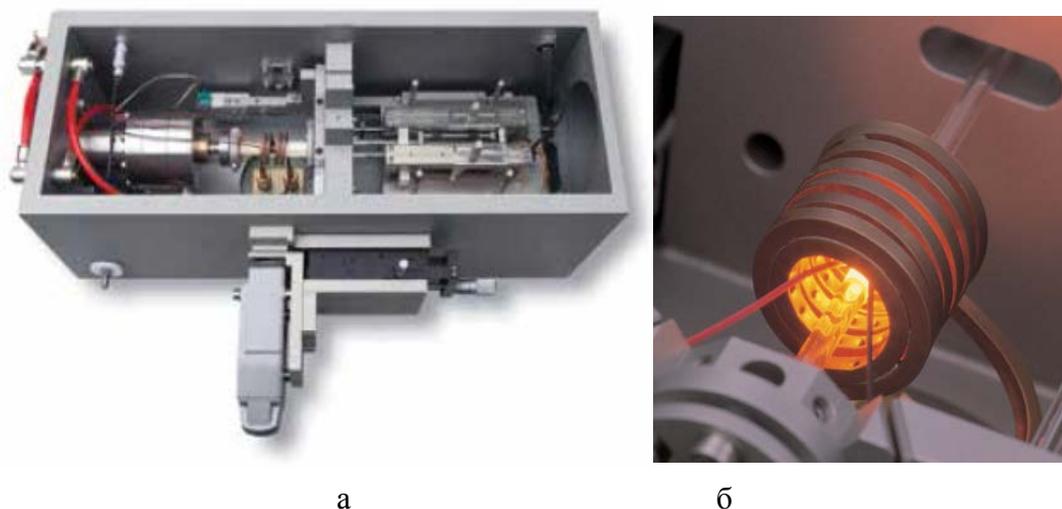


Рисунок 22 - Внешний вид деформационного модуля (а) и модуля индукционного нагрева dilatометра DIL801

## 2.18 Магнитные свойства

Коэрцитивная сила образцов измерялась на приборе Koerzimat Förster 1.097 HCJ (Германия) согласно стандарту DIN EN ISO 3326. Чтобы определить коэрцитивную силу  $H_C$  образец намагничивают в течение приблизительно 10 с в магнитной катушке до полного насыщения. Затем создается обратное магнитное поле, уменьшающее намагниченность образца до нуля. Коэрцитивная сила  $H_C$  определяется как сила размагничивания, необходимая для размагничивания образца. Магнитное насыщение измерялось на приборе Setaram D6025 (Франция) в соответствии со стандартом DIN EN 60404-14. Удельная намагниченность насыщения  $\sigma_s$  представляет собой максимум магнитного момента образца, деленного на массу образца.

## 2.19 Методика определения удельного износа

Испытания по определению удельного износа проводились в соответствии со стандартом ASTM B611 с использованием испытательной системы Plint Tribology (Великобритания). Сущность этого метода заключается в определении удельного износа исследуемого образца в процессе множественного царапания абразивных частиц  $Al_2O_3$ . Испытание проводится по схеме «песок на стальном колесе» во влажных условиях. Установка состоит из вращающегося в ванне с абразивной суспензией стального колеса, причем в процессе испытания суспензия попадает в зазор между колесом и испытуемым образцом. На испытываемый образец подается прижимающая нагрузка в 196 Н, поэтому при вращении колеса абразивные частицы суспензии осуществляют множественное царапание образца, моделирующее абразивный износ. Продолжительность теста 10 мин при частоте вращения колеса  $1000 \text{ мин}^{-1}$ . За значение износостойкости объекта испытаний принимается среднее арифметическое значение результатов не менее чем 5-ти измерений. Удельный износ  $I$  рассчитывается по формуле:

$$I = (M/10^3 D) \quad (5)$$

где  $M$  - потеря массы образца, г;

$D$  - плотность образца,  $\text{г/см}^3$ .

## 2.20 Методика стендовых испытаний твердосплавного инструмента

Стендовые испытания по разрушению гранита и бетона проводились на испытательном участке ООО «БИНУР-ТЕХНО». Резец, оснащенный крупнозернистым твердым сплавом с наномодифицированной связкой, устанавливался в держатель поперечно-строгального станка типа 7Б35 (Россия) (рисунок 23).

Резец осуществлял продольный рез гранитного/бетонного массива размером 400x280 мм. Глубина реза составляла 3 мм, поперечная подача после каждого прохода реза составляла 3 мм, общая длина обработанного материала зависела от типа обрабатываемого материала и составляла 160 м для бетона и 80 м для гранита. Определение износа твердосплавной вставки осуществлялось путем замера высоты твердосплавной вставки до и после испытания. Для каждого состава сплава испытывалось по 4 реза, а полученные значения износа усреднялись.



Рисунок 23 – Внешний вид испытательного стенда по разрушению гранита/бетона

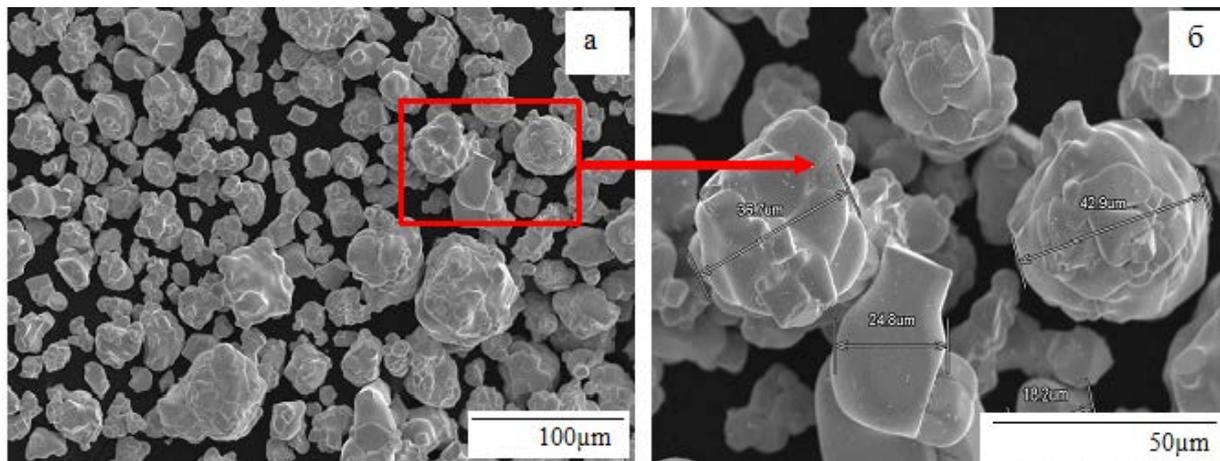
### ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ УЗКОФРАКЦИОННЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Для оснащения горного инструмента используются сплавы со средним размером карбида вольфрама 3-5 мкм из-за их более высокой износостойкости, чем у мелкозернистых или среднезернистых марок с эквивалентной твердостью [2, 112-113]. Для получения твердых сплавов с размером зерна 3-5 мкм требуются крупнозернистые порошки карбида вольфрама, которые промышленно получают методом прямой карбидизации металлического вольфрама в атмосфере водорода при высоких температурах. В случае применения «высокотемпературных» порошков карбида вольфрама необходимо проведение операций размола из-за его высокой степени агломерации. После размола порошок содержит большое количество как измельченных зерен, так и зерен размером сверх требуемого. Полидисперсность исходного порошка WC оказывает негативное влияние на свойства получаемого твердого сплава, поскольку снижается однородность структуры сплава. Поэтому важным в изготовлении твердых сплавов является получение узкофракционного порошка с заданной дисперсностью для получения однородной структуры сплава. Исключение мелкой фракции необходимо, так за счет интенсивной перекристаллизации она может приводить к неконтролируемому и аномальному росту зерен. Также, если часть мелких частиц не растворится в жидкой фазе, это приведет к уменьшению средней толщины кобальтовой прослойки, что снизит трещиностойкость твердого сплава. Наличие слишком крупных зерен в структуре твердого сплава также негативно сказывается на свойствах сплава, так как формирование полос сдвига интенсивнее происходит в крупных зернах карбида вольфрама [53], что и приводит к разрушению сплава вследствие распространения трещины по полосам сдвига. Поэтому целью настоящего раздела являлось получение деагломерированного порошка с дисперсностью 5-15 мкм из крупнозернистого порошка карбида вольфрама по технологии, включающей в себя деагломерацию в шаровой вращающейся мельнице и воздушную классификацию продукта помола.

#### 3.1 Исследование исходного крупнозернистого порошка карбида вольфрама

Карбид вольфрама изготовлен методом «высокотемпературной» карбидизации вольфрама и имеет следующие паспортные характеристики: общее содержание углерода 6,12%, содержание свободного углерода 0,025%, содержание кислорода 0,0093%, насыпная плотность 7,3 г/см<sup>3</sup>, средний размер частиц по Фишеру 26,5 мкм.

Морфология порошка исследовалась в свободной насыпке на токопроводящем скотче. Морфология исходного порошка карбида вольфрама представлена на рисунке 24.

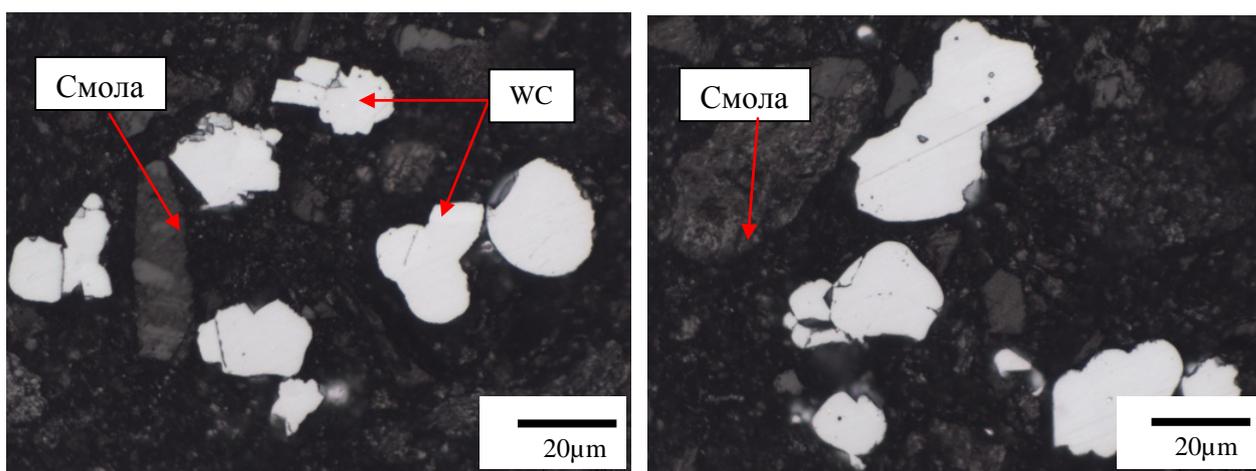


а – увеличение x300, б – увеличение x1000

Рисунок 24 – Морфология исходного порошка карбида вольфрама

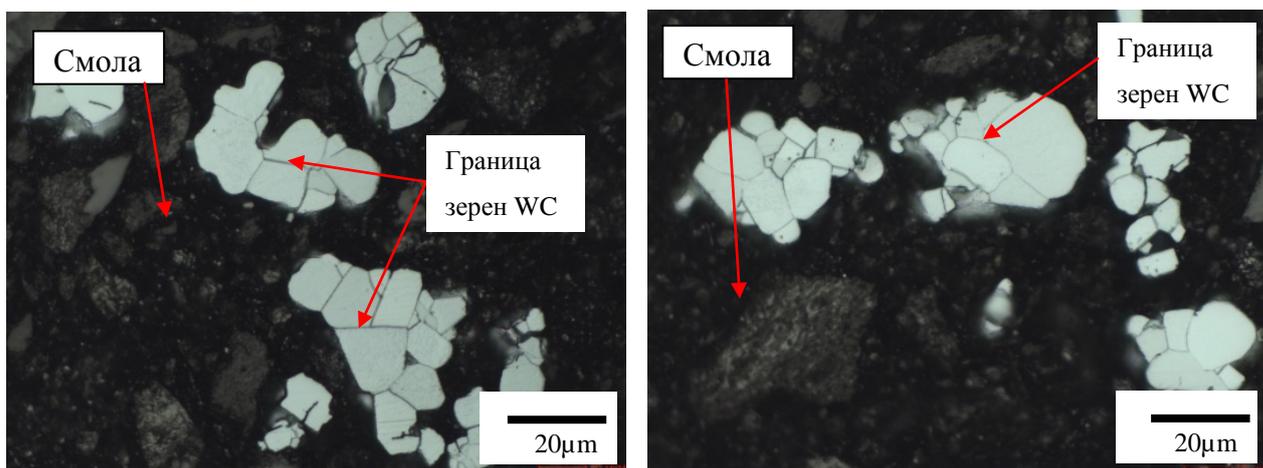
Как видно из рисунка 24, исходный порошок WC представлен преимущественно равноосными частицами с широким распределением по размеру от 10 до 50 мкм. Поверхность частиц бугристая, с многочисленными выступами. Видно, что частицы представляют собой набор спеченных зерен карбида вольфрама различной дисперсности, т.е. являются агломератами с четко прослеживаемыми межзёренными границами.

Микроструктура шлифа порошка до травления на границу зерна и после представлена на рисунке 25.



До травления

До травления



После травления  
После травления  
Рисунок 25 – Микроструктура исходного порошка карбида вольфрама

Из результатов микроструктурного исследования видно, что агломераты частиц состоят из зерен WC различного размера. Зерна карбида вольфрама не содержат пор, полностью карбонизированы. После травления фазы  $W_2C$  не выявлено, что также подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА) (Рисунок 26).

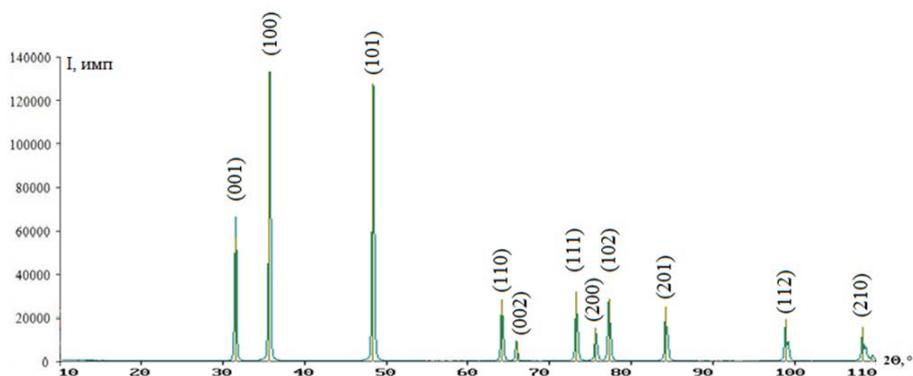


Рисунок 26 – Дифракционный спектр порошка WC марки WC40

Анализ спектра показывает, что порошок содержит единственную фазу – WC и не содержит фаз  $W_2C$  (полукарбид вольфрама) и C (графита). Периоды решетки  $a = 2,9052 \pm 0,0015$  нм,  $c = 2,8364 \pm 0,0015$  нм. Табличный период решетки соединения WC соответствует  $a = 2,906$  нм,  $c = 2,837$  нм, а разница в периодах решетки WC лежит в пределах ошибки измерений. Порошок карбида вольфрама соответствует требованиям по фазовому составу и пригоден для изготовления твердых сплавов.

Измерение размера агломерата и зерна WC производилось методом цифрового контрастирования, до и после травления, на основании которых определялся средний размер агломерата и зерна карбида вольфрама. Результаты исследования среднего размера

агломератов, а также размера зерна (определенного на металлографическом шлифе) исходного порошка карбида вольфрама представлены в таблицах 5,6.

Таблица 5 – Измерение среднего размера агломератов исходного порошка WC

Размер мин., мкм	2,4
Размер макс., мкм	58,6
Размер средн., мкм	16,2±2,7

Таблица 6 – Измерение среднего размера зерна исходного порошка WC

Размер мин., мкм	0,1
Размер макс., мкм	30,9
Размер средн., мкм	6,0±5,5

Средний размер ( $\bar{D}$ ) агломерата 16,2±2,7 мкм (таблица 5) при этом в порошке встречаются агломераты размером от 2,4 до 58,6 мкм. Агломераты состоят из зерен со средним размером 6,0±5,5 мкм. Данный порошок пригоден для производства особо крупнозернистых твердых сплавов, так как средний размер зерна (монокристалла) входит в интервал размера карбидного зерна особо крупнозернистого твердого сплава (5-15 мкм).

Степень агломерации порошка ( $\varepsilon$ ) оценивали как отношение среднего размера агломератов к среднему размеру зерен, из которых состоит агломерат по формуле (6). Для выявления зёрненной структуры агломератов применялось травление:

$$\varepsilon = \frac{\bar{D}_{\text{до травления}}}{\bar{D}_{\text{после травления}}} \quad (6)$$

где  $\bar{D}_{\text{до травления}}$  – размер агломерата, мкм;

$\bar{D}_{\text{после травления}}$  – размер зерна в агломерате, мкм.

Коэффициент агломерации, рассчитанный по формуле (5) для исходного порошка WC равен 2,7. Данное значение говорит о том, что в исходном порошке карбида вольфрама в одной агломерированной частице находится в среднем 2,7 зерна.

По данным измерения гранулометрического состава исходный порошок WC является полидисперсным (рисунок 27). Порошок карбида вольфрама имеет широкой гранулометрическое распределение, максимум функции находится в промежутке фракций 10-22 мкм, максимальный размер составляет 102 мкм, минимальный 0,1 мкм. Среднемассовый размер агломерата  $D[4,3]$  равен 37 мкм.

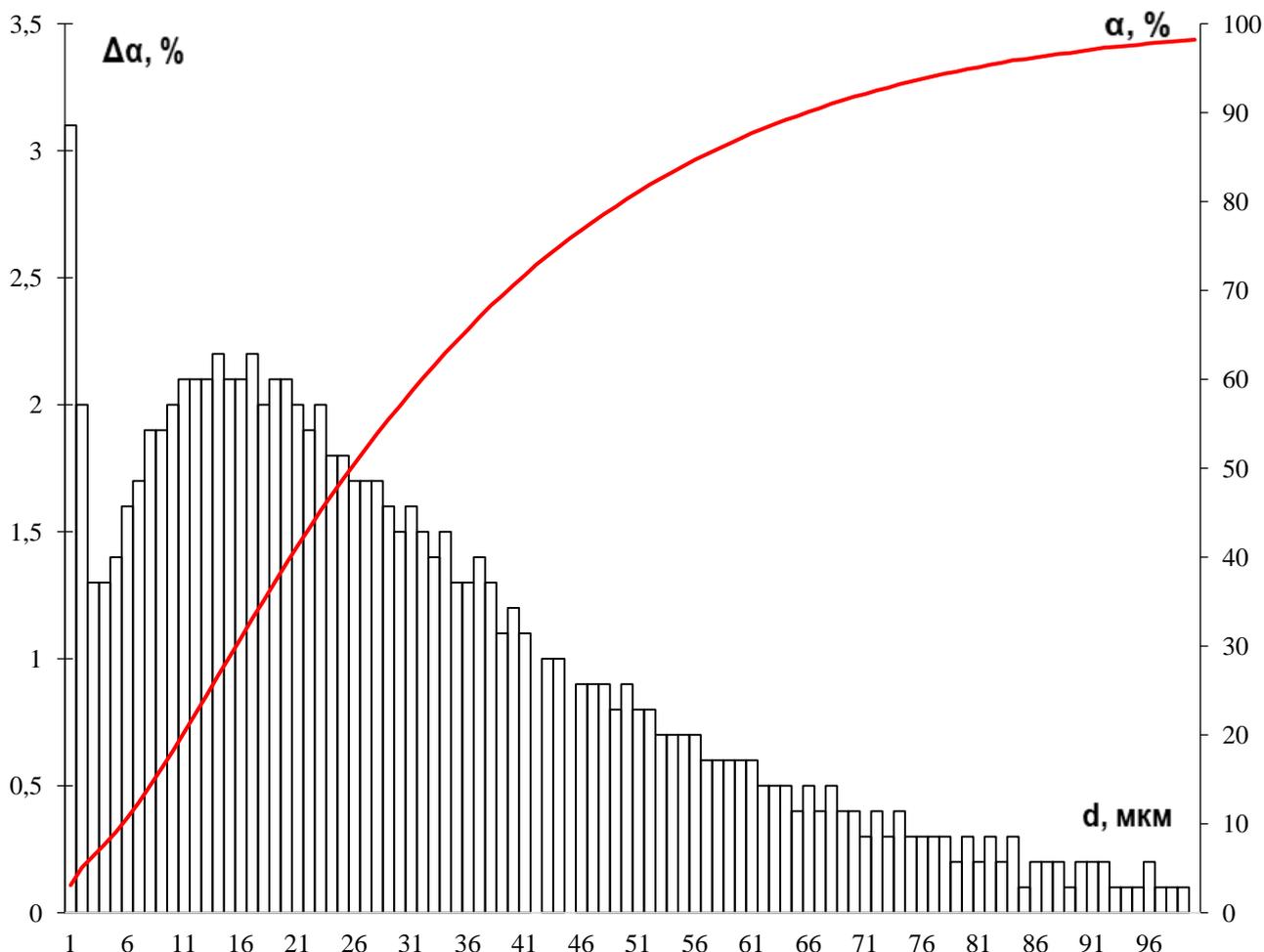


Рисунок 27 – Гранулометрический состав исходного порошка WC

По результатам проведенных исследований, сделан вывод, что исходный порошок WC пригоден для производства крупнозернистых твердых сплавов, однако является сильно агломерированным, что делает необходимым проведение операции деагломерации.

### 3.2 Исследование режимов размола крупнозернистого порошка карбида вольфрама

Одним из условий эффективной обработки (размола, деагломерации) порошковых материалов в шаровых мельницах является оптимальное отношение массы размольных тел (Ш) к массе порошка (М). Оптимальным соотношением размольных тел к материалу, является то, при котором объем материала соответствует объему пустот (зазоров) между размольными телами. Еще одним эффективным условием размола порошка является оптимизация скорости вращения мельницы, что влияет на интенсивность ударного и истирающего воздействия и, следовательно, на соотношение дробящего и деагломерирующего эффекта.

Исследование процесса деагломерации исходного порошка карбида вольфрама производилось в ШВМ при различных параметрах работы мельницы, а именно: варьировалась скорость вращения мельницы в двух диапазонах: (1)  $0,4 < n_1 < 0,6n_{кр}$  (режим «перекатывания») и (2)  $0,7 < n_2 < 0,85n_{кр}$  («водопадный» режим), где  $n_{кр}$  – критическая скорость, при которой центробежная сила возрастает настолько, что размольные тела будут вращаться вместе с барабаном, и ударного воздействия не будет происходить. Соотношение размольных тел к измельчаемому материалу варьировали от Ш:М=2:1 до Ш:М=10:1.

Критерий выбора оптимального режима деагломерации порошка состоит в том, чтобы достигнуть  $\varepsilon = 1,0$  при максимальном содержании в размолотом порошке фракции 5-15 мкм.

На начальных этапах обработки порошка карбида вольфрама в ШВМ происходит резкое падение значения параметра  $D[4,3]$  от 37 мкм (исходный порошок) до 10-12 мкм, что связано с быстрым разрушением крупных непрочных агломератов на более мелкие. При дальнейшей обработке порошка на всех режимах работы мельницы среднемассовый размер частиц  $D[4,3]$  уменьшается значительно и медленнее (Рисунок 28).

Гранулометрический состав порошка карбида вольфрама после размола в ШВМ на выборочных режимах представлен на рисунке 29. Размерный ряд частиц разделён на три диапазона: менее 5 мкм, от 5 до 15 мкм и свыше 15 мкм. Практически на всех режимах работы мельницы содержание фракции 5-15 мкм в порошке составляет 60%. С увеличением времени обработки происходит уменьшение крупных частиц в порошке, за счет их размола, а также происходит увеличение содержания фракции дисперсностью менее 5 мкм. Однако на некоторых режимах при максимальном времени обработки в ШВМ не достигается полной деагломерации, что показывает коэффициент агломерации  $\varepsilon$ , который равен единице только на одном режиме.

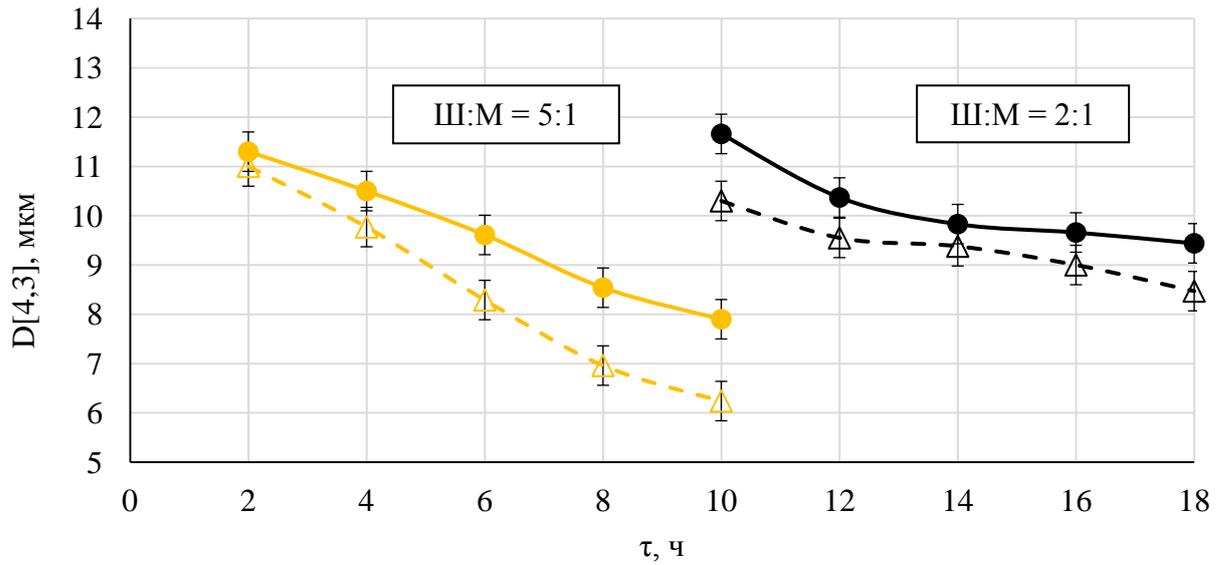


Рисунок 28 – Зависимость среднего размера частиц от времени размола в режиме «перекатывания» (сплошная линия) и в «водопадном» режиме (пунктирная линия)

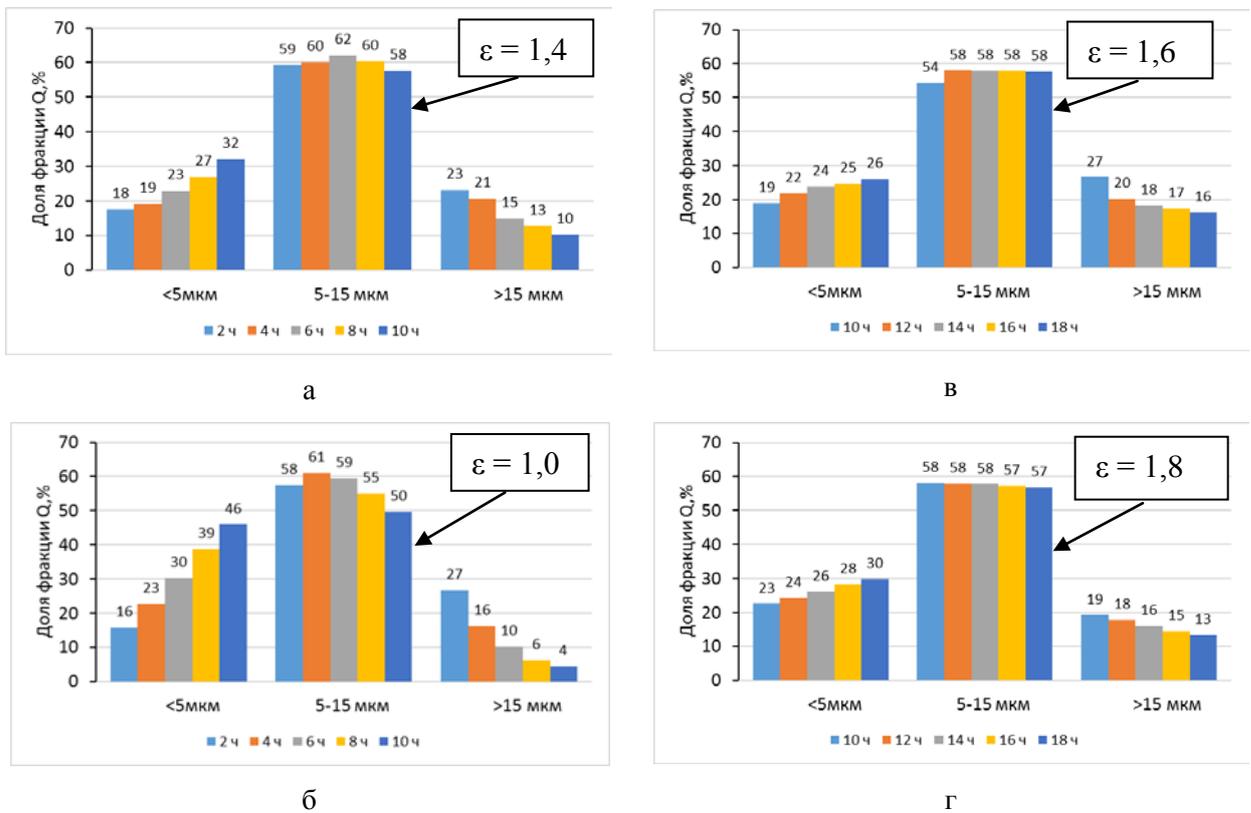
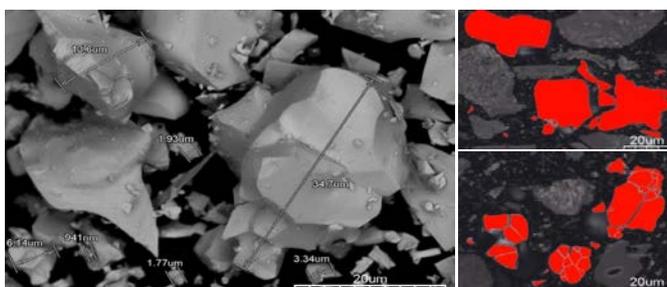
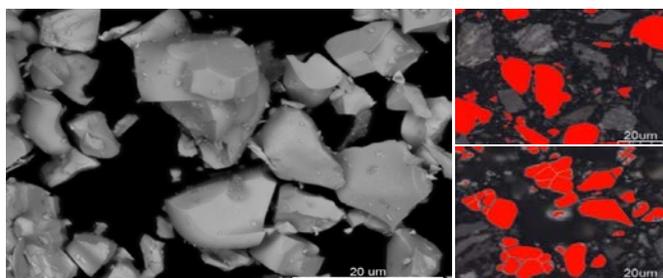


Рисунок 39 – Массовые доли фракций порошка, полученных после размола: соотношение Ш:М=5:1 при  $n_1$  (а) и  $n_2$  (б); соотношение Ш:М=2:1 при  $n_1$  (в) и  $n_2$  (г)

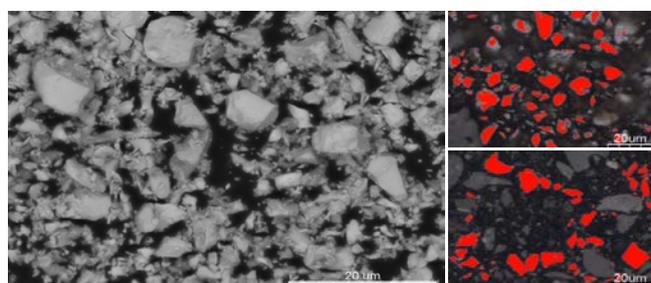
СЭМ-изображения морфологии частиц WC в свободной насыпке и их шлифов, полученные методом оптической микроскопии, выборочно представленные на рисунке 32, позволяют визуализировать прослеживаемые на гистограммах изменения фракционного состава порошковых проб. Видно, что с увеличением времени размола наблюдается уменьшение колдчества крупных зерен во всем объеме порошка. На начальных временах размола в порошке наблюдаются конгломераты зерен, состоящие из частиц, в основном имеющих неправильную осколочную форму (рисунок 30 а,б). Объекты, которые выглядят до травления как целые зёрна, после травления показывают свою комплексность, т.е. появляются межзеренные границы. При максимальной длительности обработки на микроструктуре, наряду с зернами требуемого размера, можно видеть большое количество зерен фракции менее 5 мкм (рисунок 30 в). При времени обработки 10 ч различий в структуре травлёного и нетравлёного образца не наблюдается, что говорит о полной деагломерации частиц порошка.



а)



б)



в)

Рисунок 30 – порошок в свободной насыпке (слева) и шлиф порошка (справа) до (верхнее изображение) и после (нижнее изображение) травления, размолотого по режиму: Ш:М=5:1,  $n_{\text{водоп}}=64$  об/мин, 2 ч (а), 4 ч (б), 10 ч (в)

На начальных временах размолла все режимы работы мельницы обеспечивают содержание фракции в порошке дисперсностью  $5 \div 15$  мкм около 60 %, и в дальнейшем ее содержание не увеличивается, а иногда и уменьшается, коэффициент агломерации имеет относительно высокие значения ( $\varepsilon = 1,4-1,8$ ), что говорит о неполной деагломерации порошка. Известно, что наличие в твердом сплаве агломератов значительно ухудшает их износостойкость и прочность. Коэффициент агломерации  $\varepsilon = 1$  достигается только в «водопадном» режиме для соотношения «размольные тела: порошок» 5:1 при времени размолла 10 часов  $\varepsilon = 1$ , именно этот режим деагломерации принят за оптимальный [54].

Полученный по выбранному режиму деагломерации порошок ещё непригоден для производства крупнозернистых твёрдых сплавов с особо однородной структурой, поскольку содержит 50 % фракции с размером частиц менее 5 мкм (рисунок 3). Это значительно снизит средний размер зерна и негативно повлияет на стойкость сплава к ударным нагрузкам. Поэтому такой порошок должен быть подвергнут классификации, т.е. операции выделения целевой фракции с размерами частиц 5-15 мкм.

### 3.3 Исследование режимов классификации

В порошковой металлургии под классификацией понимается разделение порошка по размерам частиц на фракции, используемые затем либо непосредственно для формования, либо для составления смеси, содержащей требуемый процент частиц нужного размера. Чаще всего в порошковой металлургии применяют ситовую классификацию порошков с использованием различных типов сит, основными из которых являются механические сита с электромагнитным или рычажным вибратором [106]. При этом используют сетки высокой точности в соответствии с ГОСТ 6613-86 [107]. Для классификации порошков применяют также многодечные механические вибросита; движение сетчатых дек осуществляется от электродвигателя через клиноременную передачу. Однако, производительность процесса классификации с использованием сит не высока, а также существуют проблемы с получением сит размером ячейки меньше, чем 40 мкм. Наиболее производительным методом классификации является воздушная сепарация.

На рисунке 31 представлены дифференциальная ( $\Delta\alpha=f(d)$ ) и интегральная ( $\alpha=f(d)$ ) кривые гранулометрического состава для деагломерированного порошка WC. Полученный порошок не имел частиц крупнее 26 мкм, величина  $D[5]$  (доля частиц менее 5 мкм) составляла 46,1%, величина  $D[15]$  составляла 95,5%, т.е. доля частиц крупнее 15 мкм составляла всего 4,5 % ( $100 - 95,5$ ). Гранулометрический состав порошка имел

несимметричное одномодальное распределение со средним массовым размером частиц  $D[4;3] = 6,24$  мкм. Таким образом, для получения узкофракционного порошка с размерами 5-15 мкм в первую очередь необходимо удалить 46,1% порошка размером менее 5 мкм.

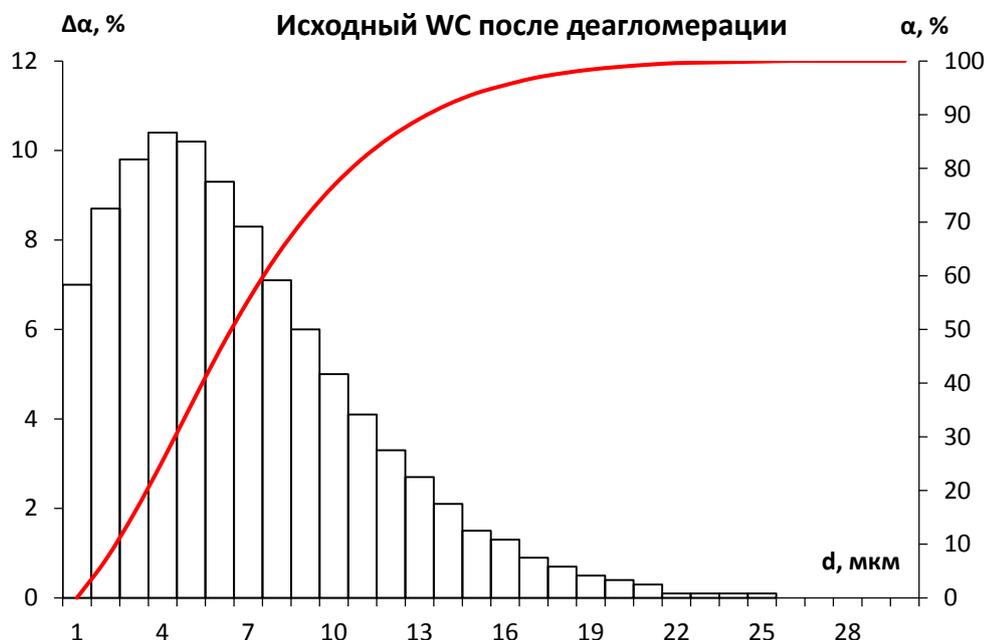


Рисунок 31 - Дифференциальная и интегральная кривая гранулометрического состава порошка WC после деагломерации

Чтобы проанализировать эффективность процесса классификации построена зависимость выхода целевой фракции  $D[5-15]$  (доля фракции размером 5-15 мкм) от частоты вращения ротора  $n$ , приведенная на рисунке 32. Из представленных данных видно, что выход фракции  $D[15]$  слабо зависит от частоты вращения ротора классификатора, т.е. классификация по указанным режимам не позволяет отделять частицы крупнее 15 мкм. Содержание нежелательной фракции  $D[5]$  в классифицированном порошке имеет минимум при частотах вращения ротора в интервале 3000-3500 об/мин. Соответственно, содержание целевой фракции  $D[5-15]$  имеет максимум при частотах вращения ротора в интервале 3000-3500 об/мин. При частоте вращения ротора 3300 об/мин, выход целевой фракции  $D[5-15]$  составляет 78,5 %, при этом в классифицированном порошке содержится 18,7 % частиц с размером меньше, чем 5 мкм ( $D[5]=18,7\%$ ).

Таким образом, однократная классификация позволяет в 2,5 раза снизить содержание нежелательной фракции  $D[5]$  относительно исходного порошка, однако полного удаления частиц с размером меньшим 5 мкм не происходит.

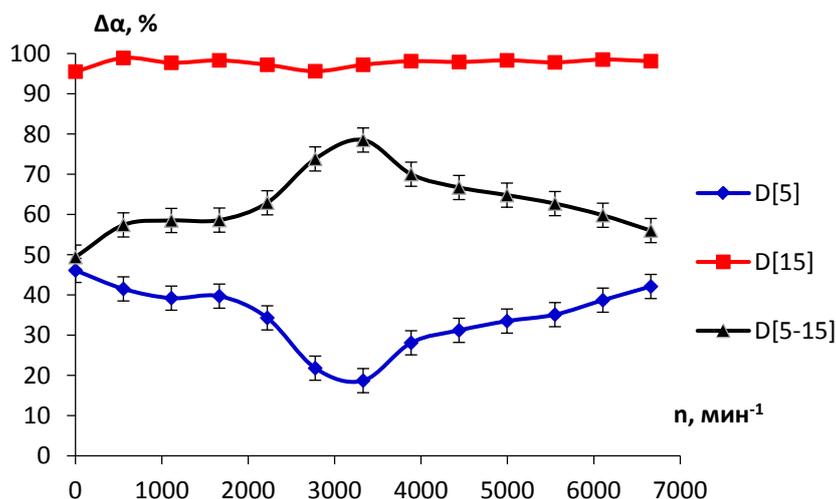


Рисунок 32 – Зависимость выхода фракций D[5], D[15] и D[5-15] от частоты вращения ротора n

На рисунке 33 представлено содержание фракции D[5] от количества циклов классификации.

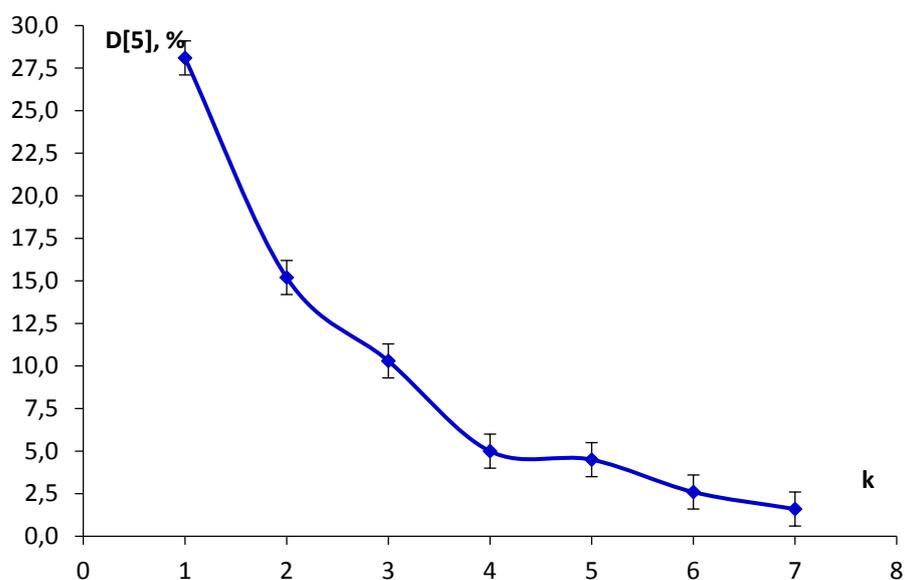


Рисунок 33 – Зависимость содержания фракции D[5] от количества циклов классификации k

Если при k=1 содержание фракции D[5] составило 28,1 %, то после семикратной классификации в порошке осталось менее 2 % фракции D[5]. Дальнейшее увеличение циклов классификации неэффективно.

На рисунке 34 представлен микроснимок порошка карбида вольфрама (рисунок 34а) и дифференциальная ( $\Delta\alpha=f(d)$ ) и интегральная ( $\alpha=f(d)$ ) кривая (рисунок 34б)

гранулометрического состава после классификации по оптимальному режиму. Порошок практически не содержит нежелательной фракции. Для классифицированного по оптимальному режиму порошка коэффициент неравноосности (отношение большего диаметра частицы к меньшему  $d_{\max}/d_{\min}$ ) составил  $1,4\pm 0,1$ . Поэтому согласно [108] полученный порошок характеризуется округлой формой частиц.

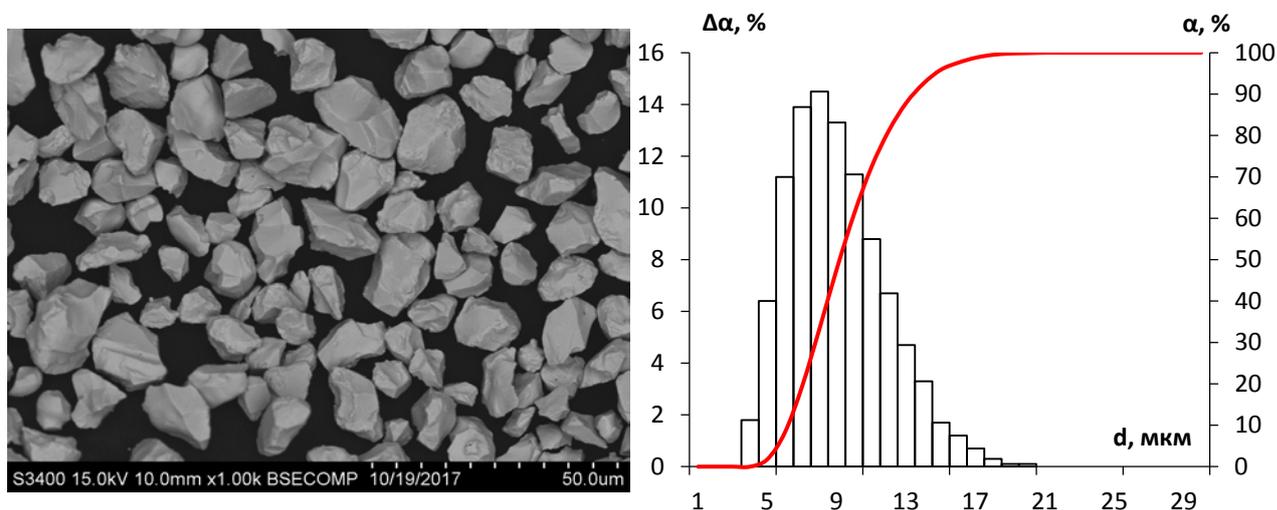


Рисунок 34 –Микроснимок порошка карбида вольфрама (а) и дифференциальная ( $\Delta\alpha=f(d)$ ) и интегральная ( $\alpha=f(d)$ ) кривая (б)

### 3.4 Выводы по главе 3

Исследован крупнозернистый порошок карбида вольфрама, полученный методом высокотемпературной карбидизации металлического порошка вольфрама. Установлено, что порошок сильно агломерирован, имеет широкое распределение частиц по размерам от 1 мкм (0,5 % масс) до 80 мкм. Методом рентгеноспектрального анализа установлено, что порошок содержит исключительно фазу WC, что подтверждает полную карбидизацию порошка вольфрама. Исследованы металлографические шлифы порошка до и после травления на границу зерна с целью выявления степени агломерации и исследования среднего размера частиц агломератов и составляющих их зерен. Выявлено, что коэффициент агломерации  $\varepsilon=2,7$ , то есть исходный порошок состоит из агломератов, в которых в среднем находится 2,7 зерен WC. Установлено, что средний размер агломерата исходного порошка WC составляет 16,2 мкм; агломераты состоят из зерен со средним размером около 6,0 мкм.

Результаты исследования процесса размола исходного порошка WC показали, что оптимальными являются следующие параметры обработки: соотношение Ш:М= 5:1;

длительность обработки в ШВМ – 10 ч. После данного времени обработки порошок состоит из отдельных зерен WC, а коэффициент агломерации порошка равен  $\varepsilon = 1$ . По результатам исследования гранулометрического состава полученного по оптимальным режимам размола порошка установлено, что размолотый порошок содержит 50% фракции 5–15 мкм.

Оптимизированы режимы классификации порошка WC после размола. Классификации деагломерированного порошка карбида вольфрама марки по оптимальному режиму дает возможность получать узкофракционный порошок карбида вольфрама с содержанием целевой фракции 5-15 мкм в 94%.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ ВЫСОКОКОБАЛЬТОВЫХ СПЛАВОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СВЯЗУЮЩУЮ ФАЗУ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Исследование свойств связующей фазы является актуальной задачей, поскольку свойства связующей фазы во многом определяют стойкость твердых сплавов к ударным нагрузкам. Поскольку типичные размеры кобальтовых прослоек в реальных твердых сплавах составляют 0,1-2 мкм металлографические и физико-механические исследования связки затруднены. Поэтому для детального исследования структуры и свойств связующей фазы были изготовлены модельные высоко кобальтовые сплавы WC-50%Co с добавками TaC, W и C. Исследованные сплавы являются заэвтектическими (эвтектика в система W-C-Co соответствует составу (35-37)%WC-Co), поэтому структурообразование модельных сплавов подобно структурообразованию стандартных твердых сплавов, однако в модельных сплавах содержится значительно больше связующей фазы.

Объектом исследования являлись высоко кобальтовые сплавы системы Co-W-C, моделирующие связующую фазу твердых сплавов, с различным содержанием углерода и TaC, составы которых представлены в таблице 7. Образцы получены из исходных порошков (WC, W, TaC, C) посредством вакуум-компрессионного спекания. Таким образом, исследованы сплавы с содержанием TaC в интервале 0-5,6 %, а содержание углерода варьировалось добавками W или C (сажа) в шихту.

Таблица 7 - Составы и маркировка модельных высококобальтовых сплавов

Маркировка	Состав сплава, % масс	Содержание углерода
0	50%WC+50%Co	Нормальное
T1,6+	48,2%WC+0,2%C+50%Co+1,6%TaC	Повышенное
T2,6+	47,2%WC+0,2%C+50%Co+2,6%TaC	Повышенное
T3,6+	46,2%WC+0,2%C+50%Co+3,6%TaC	Повышенное
T4,6+	45,2%WC+0,2%C+50%Co+4,6%TaC	Повышенное
T5,6+	44,2%WC+0,2%C+50%Co+5,6%TaC	Повышенное
T1,6++	47,9%WC+50%Co+0,5%C+1,6%TaC	Высокое
0-	45%WC+5%W+50%Co	Пониженное
T1,6-	43,4%WC+5%W+50%Co+1,6%TaC	Пониженное

Продолжение таблицы 7

Маркировка	Состав сплава, % масс	Содержание углерода
T2,6-	42,4% WC+5% W+50% Co+2,6% TaC	Пониженное
T3,6-	41,4% WC+5% W+50% Co+3,6% TaC	Пониженное
T4,6-	40,4% WC+5% W+50% Co+4,6% TaC	Пониженное
T5,6-	39,4% WC+5% W+50% Co+5,6% TaC	Пониженное
T1,6--	38,4% WC+50% Co+10% W+1,6% TaC	Низкое

#### 4.1 Исследование структуры модельных высококобальтовых сплавов

Типичные микроструктуры, карты и профили распределения элементов модельных сплавов представлены на рисунках 35-37. Контрольный модельный образец 0 с нормальным содержанием углерода, не содержащий TaC, (рисунок 35а) имел двухфазную структуру, состоящую из зерен WC и связки на основе  $\gamma$ -фазы (твердый раствор на основе кобальта), причем зерна карбида вольфрама имели призматический габитус. Округлые зерна WC в микроструктуре отсутствуют, что характерно для промышленных твердых сплавов с нормальным содержанием углерода.

Микроструктура сплава T1,6+ (рисунок 35б) с повышенным содержанием углерода и содержащим 1,6% TaC характеризуется трехфазным строением, состоящим из зерен WC, связки на основе Co ( $\gamma$ -фаза) и второй карбидной фазы (Ta,W)C. Фаза на основе карбида тантала (Ta,W)C выделялась в виде тонких изогнутых зерен и распалагалась как в объеме связки, так и на межфазной границе «карбида вольфрама – связка» (рисунок 37б). Морфология и характер распределения зерен второй карбидной фазы (Ta,W)C позволяет сделать предположение, что она выпадает из жидкой фазы в процессе кристаллизации эвтектики при охлаждении. То есть можно сделать вывод, что содержание карбида тантала было ниже предела его растворимости в жидкой фазе при температуре спекания.

Микроструктура сплава T2,6+ с повышенным содержанием углерода и содержащего 2,6% TaC, качественно подобна микроструктуре образца с T1,6+, но содержащего большее количество второй карбидной фазы (Ta,W)C (рисунок 35в), т.е. данное содержание TaC также соответствует значению, лежащему ниже предела его растворимости в кобальтовом расплаве при температуре спекания.

В отличие от образцов сплавов с повышенным содержанием углерода, содержащих 1,6% TaC и 2,6% TaC, микроструктура которых включает вытянутые неравноосные включения второй карбидной фазы на основе (Ta,W)C (рис. 35б-35в), микроструктура сплавов с повышенным содержанием углерода и с 4,6, 5,6 % TaC (рис. 35в-35г)

характеризуется преимущественно округлыми зернами  $(Ta,W)C$  (рисунок 35г-35д). Можно предположить, что зерна  $(Ta,W)C$  присутствовали в структуре сплава при жидкофазном спекании, поскольку содержание  $TaC$  превышает предел его растворимости в жидкой фазе при температуре спекания. Сплав с сильным избытком углерода  $T1,6++$  (рисунок 35е), содержащий 1,6%  $TaC$ , помимо фазы  $(Ta,W)C$  зерен  $WC$  и матричной  $\gamma$ -фазы, содержал включения графита, который находился в избытке и превышал предел растворимости в жидкой фазе.

Модельный образец 0- с пониженным содержанием углерода без легирования  $TaC$ , состоял из двух структурных составляющих –  $WC$  и  $\gamma$  (рис. 36а) и по составу находился вблизи границы образования  $\eta$ -фазы, согласно диаграмме фазового состояния  $W-Co-C$ .

В сплавах с пониженным содержанием углерода содержащие 1,6%  $TaC$  и 2,6%  $TaC$  ( $T1,6-$  и  $T2,6-$ ), помимо  $WC$  и  $\gamma$ -фазы, присутствуют выделения  $(Ta,W)C$ , которые располагаются в объеме  $\gamma$ -фазы и по границам зерен  $WC$  (рис. 36б-36в); морфология выделений  $(Ta,W)C$  качественно подобна сплавам с повышенным содержанием углерода ( $T1,6+$  и  $T2,6+$ ), что позволяет предположить, что они также кристаллизуются из расплава на основе  $Co$ , в состав которого входит тантал, вольфрам и углерод. В данном случае содержание  $TaC$  при температуре спекания было ниже предела его растворимости в расплаве кобальта.

Сплавы с пониженной концентрацией углерода и содержащие 3,6%, 4,6% и 5,6%  $TaC$  обладали трехфазной структурой ( $WC$ ,  $\gamma$ -фаза и  $(Ta,W)C$ ), но морфология зерен  $(Ta,W)C$  изменилась с вытянутой на округлую. В структуре сплава с низким содержанием углерода  $T1,6-$  - появляется  $\eta$ - фаза, которая появилась из-за сильного недостатка углерода (Рисунок 36и), а фазы на основе тантала  $(Ta,W)C$  в сплаве не наблюдается.

Результаты исследования элементного состава структурных составляющих модельных сплавов методом МРСА приведены в таблице 8. Состав  $\gamma$ -фазы сильно зависит от содержания углерода. Для сплавов с низкой концентрацией углерода (0-,  $T1,6-$ ,  $T2,6-$ ,  $T3,6-$ ,  $T4,6-$ ,  $T5,6-$ ) содержание растворенного в  $\gamma$ -фазе вольфрама составило  $17,4 \pm 0,8$  % и не зависело от концентрации  $TaC$  в сплаве, что впервые было установлено в данной работе. Для сплава с избытком углерода ( $T1,6++$ ) содержание вольфрама в связке составило 7,1 %, а в сплавах с нормальным содержанием углерода в связке растворилось около 12% вольфрама.

Таблица 8 - Состав структурных составляющих по данным МРСА

Сплав	$\gamma$ -фаза				(Ta,W)C			
	Co, %	W, %	C, %	Ta, %	Co, %	W, %	C, %	Ta, %
0	84,2	11,9	3,9	-	-	-	-	-
T1,6+	82,8	12,2	4,0	1	5,1	2,1	8,5	84,3
T2,6+	83,4	12,4	3,5	0,7	4,6	2	8,3	85,1
T3,6+	83,5	12,2	3,6	0,7	1,8	1,1	8,7	88,4
T4,6+	84,1	11,8	3,5	0,6	1,7	0,9	9,6	87,8
T5,6+	83,2	12,6	3,9	0,3	2,7	0,5	8,3	88,5
T1,6++	88,5	6,9	4,2	0,4	2,2	1,1	10,1	86,6
0-	80,3	16,9	2,8	-	-	-	-	-
T1,6-	80,1	16,3	2,9	0,7	5,1	3,2	7,6	84,1
T2,6-	78,3	18,2	3,0	0,5	4,8	2,4	8,8	84,0
T3,6-	78,6	17,5	3,3	0,6	1,8	0,9	8,5	88,8
T4,6-	78,6	17,6	3,2	0,6	1,8	0,4	9,4	88,4
T5,6-	77,2	18,1	3,5	1,2	2,2	0,2	8,7	88,9
1,6--	75,9	18,6	4,9	0,6	-	-	-	-

По данным МРСА в зернах (Ta,W)C присутствует Co в количестве 1,8-5,1%, что вероятнее всего является артефактом и связано с недостаточной локальностью области анализа из-за чего вторичное рентгеновское излучение частично формируется за счет взаимодействия электронного пучка с  $\gamma$ -фазой на основе Co. Кривые, характеризующие распределение элементов в зернах (Ta,W)C и представленные на рис. 40, полностью подтверждают это предположение. Примечательно, что в сплавах с пониженным содержанием углерода, зерна WC имеют округлую форму, что связано с подавлением процесса рекристаллизации через жидкую фазу.

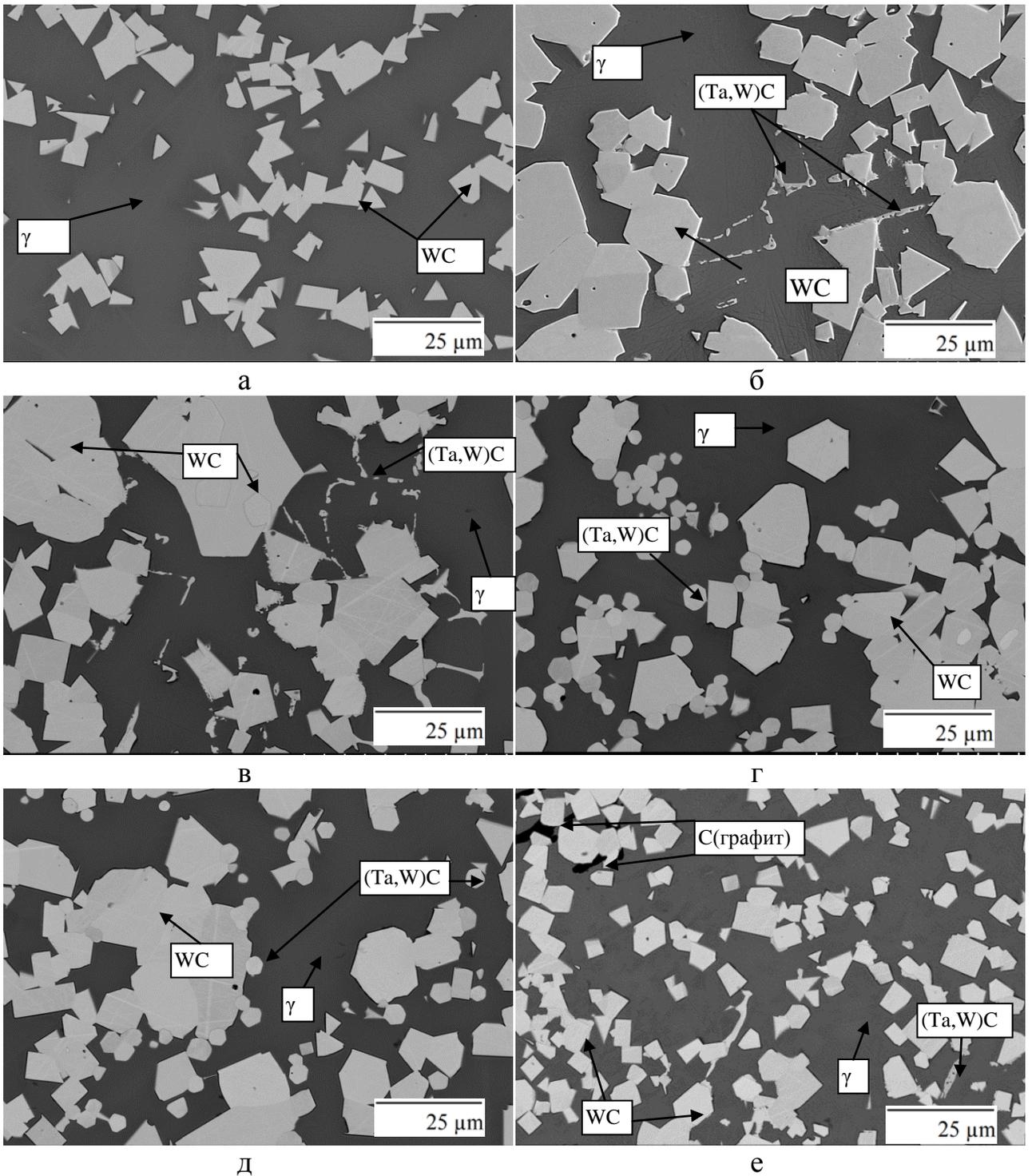


Рисунок 35- Микроструктуры сплавов 0 (а), Т1,6+(б),Т2,6+(в), Т3,6+(г),  
Т4,6+(д),Т1,6++(е)

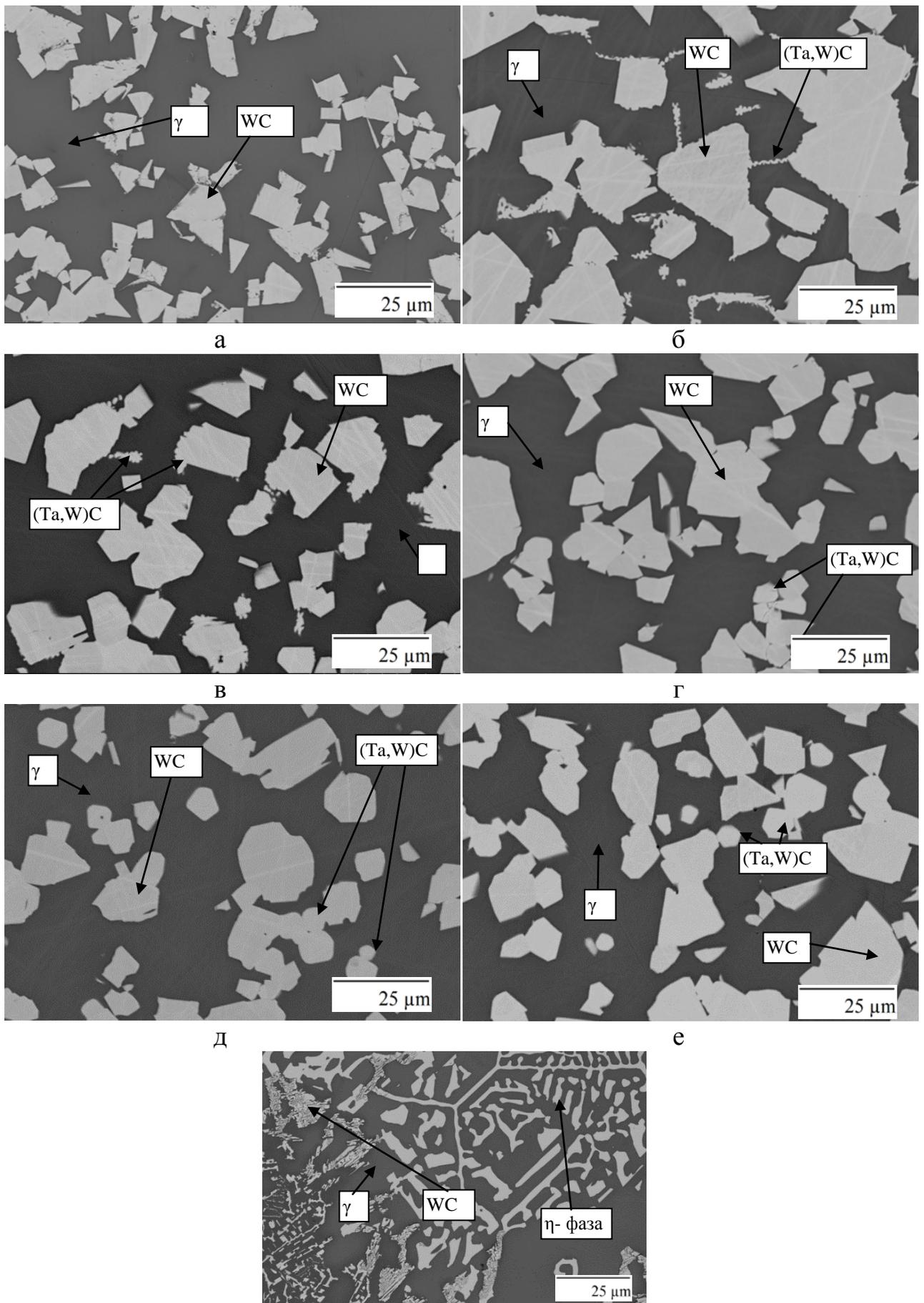


Рисунок 36- Микроструктуры сплавов 0- (а), Т1,6-(б), Т2,6-(в), Т3,6-(г), Т4,6- (д), Т5,6-(е), Т1,6--(и)

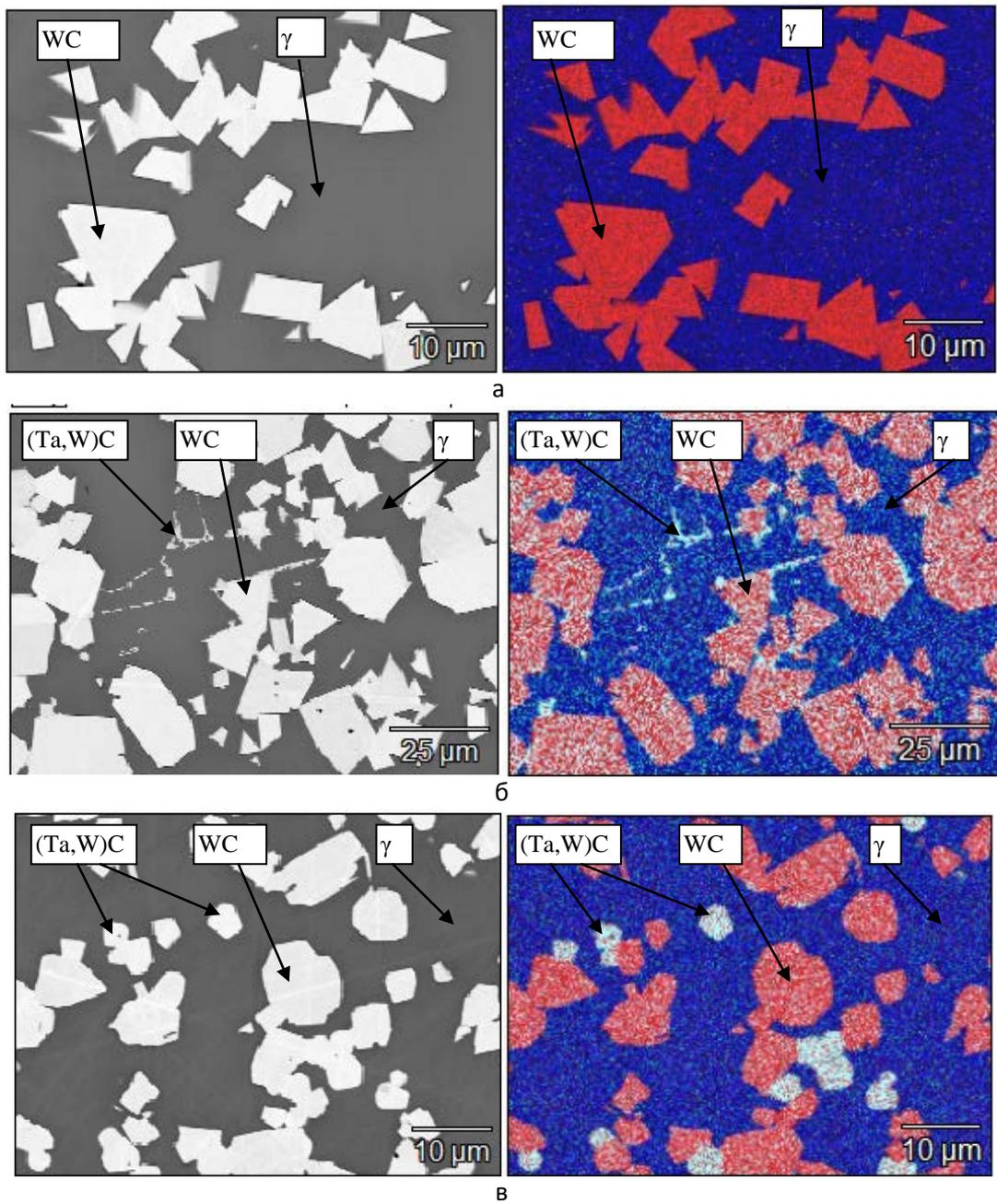


Рисунок 37 - Карты распределения элементов для сплавов 0 (а), T1,6+(б), T4,6-(в)

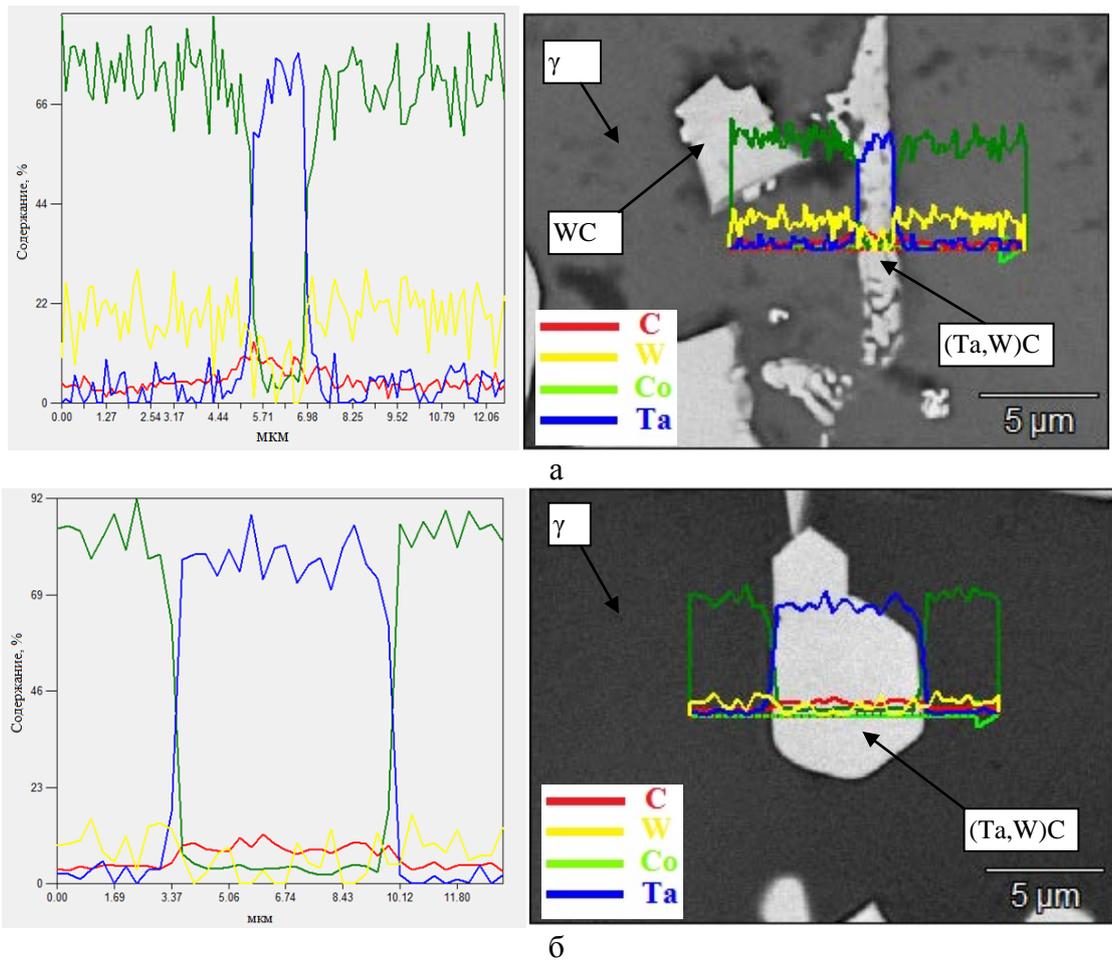


Рисунок 38 – Профили распределения элементов в сплавах T1,6- (а) и T5,6+(б)

#### 4.2 Рентгенофазовый анализ высоко кобальтовых сплавов

По результатам РФА сплавы с пониженным содержанием углерода имели 4 фазы: WC, двойной карбид на основе карбида тантала (Ta,W)C, а также высокотемпературную кубическую ( $\alpha$ -Co) и низкотемпературную гексагональную ( $\epsilon$ -Co) модификацию кобальта (рисунок 39).

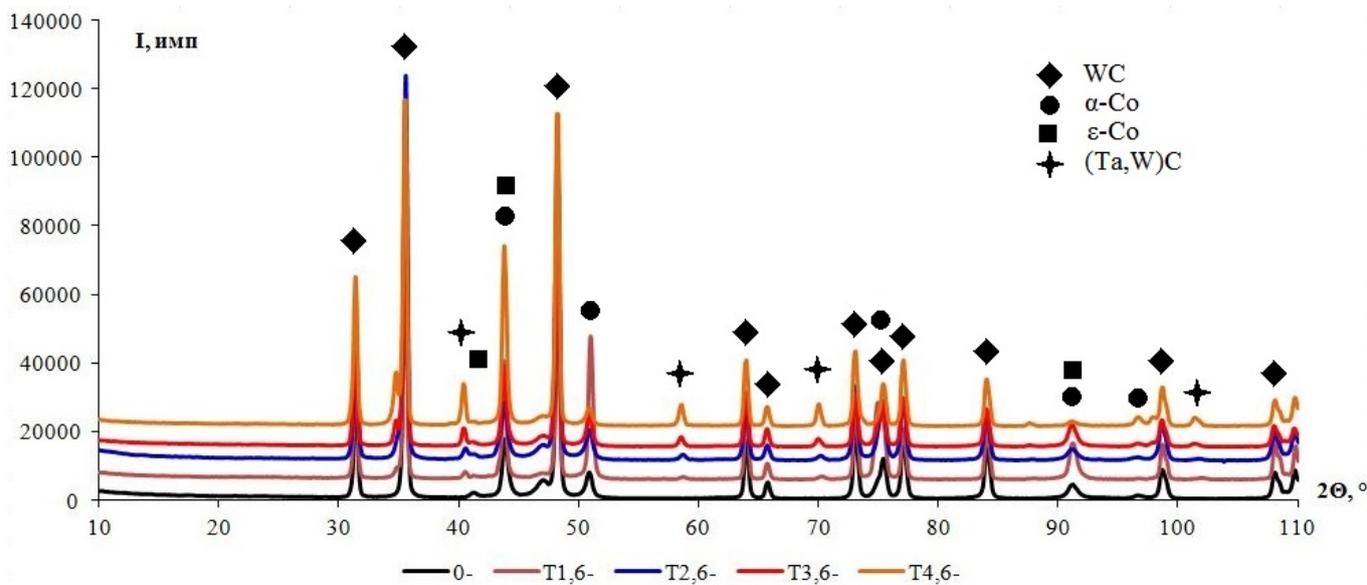


Рисунок 39 – Рентгеновские спектры сплавов с пониженным содержанием углерода

Увеличение содержание TaC в сплавах слабо влияет на соотношении кубической и гексагональной модификации связующей фазы. Период решетки фазы (Ta,W)C в сплавах с пониженным содержанием углерода лежит в интервале от 4,438 нм для сплава T1,6- до 4,451 нм для сплава T4,6-. После достижения концентрации TaC в 3,6 масс.% период решетки образующейся фазы (Ta,W)C остается неизменным при дальнейшем росте содержания карбида тантала (см. рис.40).

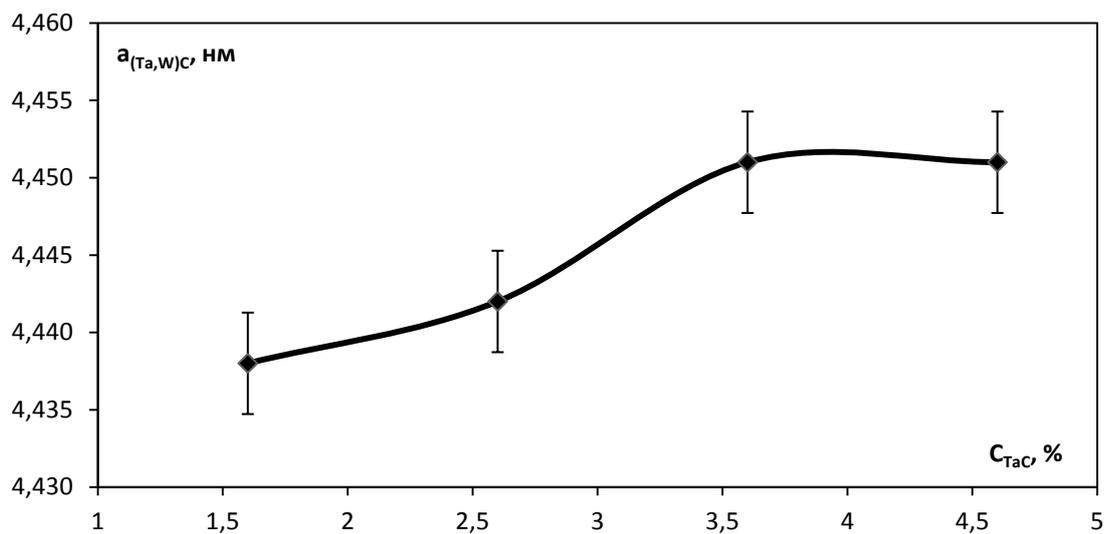


Рисунок 40 – Зависимость периода решетки фазы (Ta,W)C от содержания TaC в высококобальтовых сплавах с пониженным содержанием углерода (T1,6-, T2,6-, T3,6-, T4,6-)

### 4.3 Исследование магнитных свойств высоко кобальтовых сплавов

Результаты измерения коэрцитивной силы модельных образцов с пониженным содержанием углерода (0-, T1,6-, T2,6-, T3,6-, T4,6-, T5,6-), приведенные в табл. 9, свидетельствуют о том, что данная характеристика заметно возрастает в результате введения TaC. Это явление наблюдается для всех образцов, содержащих карбид тантала, в сравнении с низкоуглеродистым образцом без карбида тантала (сплав 0-). Повышение коэрцитивной силы при введении TaC в сплав с пониженным содержанием углерода может быть связано как с выделением дисперсных танталсодержащих выделений в связующей фазе, так и с измельчением микроструктуры сплава за счет проявления эффекта ингибирования роста зерен WC. Результаты измерения магнитного насыщения образцов с низким содержанием углерода показывают, что величина магнитного насыщения снижается в результате введения TaC. Это свидетельствует о том, что часть Co связывается в немагнитную фазу (например, η-фазу или интерметаллидную фазу систем Ta-W-Co или Ta-Co). Можно предположить, что образование немагнитной фазы происходит путем выпадения наночастиц в кобальтовой связке, поскольку макровключений немагнитных фаз, содержащих кобальт, в структуре не наблюдалось.

Для сплавов с повышенным содержанием углерода максимальные значения коэрцитивной силы имеет сплав с 1,6% TaC. Данный образец также имеет минимальные значения магнитного насыщения. В данном случае представляется возможным выделение наночастиц в связке. Повышение коэрцитивной силы в сплаве с наименьшим содержанием TaC по причине измельчения зерна WC представляется маловероятным, поскольку коэрцитивная сила должна была бы увеличиваться с ростом карбида тантала в сплаве. Также, как и для сплавов с пониженным содержанием углерода, значительное понижение магнитного насыщения в результате добавления TaC свидетельствует об образовании немагнитной Co-содержащей фазы, которая с большой вероятностью выпадает в виде наночастиц в объеме связки модельных образцов.

Таблица 9 – Магнитные свойства высококобальтовых сплавов

Маркировка сплава	Коэрцитивная сила, Oe	Магнитное насыщение, Гсм <sup>3</sup> /г
0	22	72,5
T1,6+	33	61,8
T2,6+	21	70,9

Продолжение таблицы 9

Маркировка сплава	Коэрцитивная сила, Ое	Магнитное насыщение, Гсм <sup>3</sup> /г
T3,6+	22	66,5
T4,6+	22	71,0
T5,6+	24	70,9
T1,6++	32	74,6
0-	20	66,6
T1,6-	24	62,8
T2,6-	25	65,1
T3,6-	25	61,5
T4,6-	25	62,2
T5,6-	22	61,5
T1,6--	34	60

#### 4.4 Исследование механических свойств высококобальтовых сплавов

С целью исследования механических свойств модельных сплавов проводили измерительное индентирование, результаты которого представлены в таблице 10. Как видно из данных таблицы 10, твердость связки образцов с повышенным содержанием углерода (T1,6+ – T5,6+) практически не зависит от содержания TaC и остается неизменной до концентрации TaC 5,6%. При одинаковой концентрации карбида тантала, (образцы с повышенным содержанием углерода T1,6+ и T1,6++) при повышении содержания углерода приводит к резкому падению твердости связки с 6,2 ГПа до 4,4 ГПа. В соответствии с данными таблицы 8 в связующей фазе образцов T1,6+ и T1,6++ содержится 12,2 и 6,9% растворенного W соответственно, таким образом снижение твердости обусловлено различным составом связующей фазы этих двух образцов. Твердость связки модельных образцов с пониженным содержанием углерода возрастает с увеличением концентрации TaC. Следует отметить, что твердость связки образцов с пониженным содержанием углерода, содержащих 2,6 % TaC и более, значительно превышает твердость связки модельных образцов с повышенным содержанием углерода, содержащих разные количества TaC (таблица 10). В связке большинства сплавов с пониженным содержанием углерода было установлено заметное количество растворенного вольфрама, что способствует твердорастворному упрочнению связки.

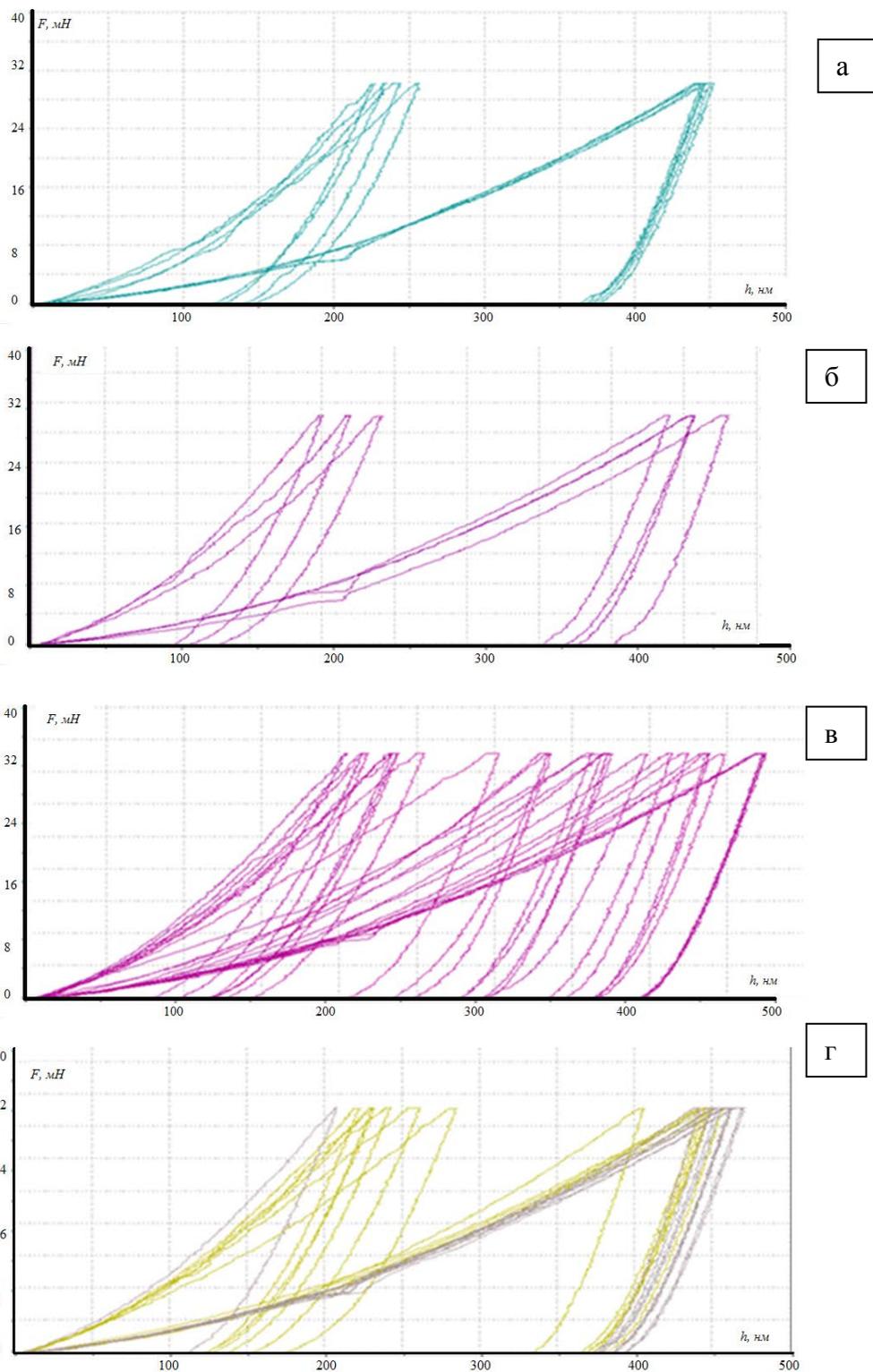
Этим, очевидно, и объясняются существенно более высокие значения твердости связки модельных образцов с пониженным содержанием углерода.

Таблица 10 – Результаты индентирования связок модельных высококобальтовых сплавов

Маркировка сплава	H, ГПа	E, ГПа
0	$5,9 \pm 0,5$	$226 \pm 9$
T1,6+	$6,2 \pm 0,1$	$280 \pm 11$
T2,6+	$6,0 \pm 0,4$	$245 \pm 19$
T3,6+	$6,0 \pm 0,4$	$247 \pm 17$
T4,6+	$6,2 \pm 0,6$	$259 \pm 24$
T5,6+	$6,2 \pm 0,4$	$246 \pm 8$
T1,6++	$4,4 \pm 0,3$	$208 \pm 25$
0-	$4,5 \pm 0,9$	$430 \pm 6$
T1,6-	$6,2 \pm 0,1$	$263 \pm 12$
T2,6-	$7,9 \pm 0,7$	$239 \pm 16$
T3,6-	$8,6 \pm 1,3$	$236 \pm 28$
T4,6-	$9,2 \pm 0,5$	$220 \pm 19$
T5,6-	$8,6 \pm 0,9$	$210 \pm 12$
T1,6--	$8,3 \pm 0,2$	$246 \pm 5$

Экспериментальные кривые индентирования для некоторых модельных сплавов приведены на рисунке 41. Графики нагрузки от глубины отпечатка показывают, что индентирование производилось по крайней мере в две структурных составляющих, которые заметно отличаются по твердости и, следовательно, по глубине вдавливания. На это также указывает разброс значений механических свойств (заметная разница между минимальными и максимальными значениями), полученных при индентировании разных структурных составляющих образцов. При обсуждении результатов индентирования следует учитывать, что область индентирования на образце выбрана случайно, а также область индентирования мала по площади, и невозможно гарантировать, что средние локальные значения H и E соответствуют свойствам всего образца. Для упрощения анализа примем, что на свойства влияет присутствие трех структурных составляющих: 1 –

зерна карбидной фазы WC ( $H \approx 20$  ГПа), 2 – связка на основе Co ( $H \approx 3-4$  ГПа), 3 – вторая карбидная фаза на основе TaC.



а) T1,6-; б) T2,6-; в) T3,6-; г) T4,6-

Рисунок 41 – Экспериментальные кривые индентирования для модельных образцов с пониженным содержанием углерода и различным содержанием TaC

На графиках, приведенных на рисунке 41 видно, что кривые, которые соответствуют значениям твердости и модуля упругости, промежуточным между карбидом вольфрама и связкой, характерны для образцов Т3,6- и Т4,6-, поскольку в этих образцах присутствуют наибольшее количество второй карбидной фазы на основе ТаС из-за его большей концентрации. Кроме того, следует отметить, что в сплавах Т2,6-, Т3,6- и Т4,6- растет разброс свойств карбидных фаз и связки, а также модуля упругости связки, что может быть связано с большой концентрацией вольфрама в связке, приводящей к повышению твердости, а также различными свойствами высокотемпературного кубического кобальта ( $\alpha$ -Co) и низкотемпературного гексагонального ( $\epsilon$ -Co) модификации кобальта зафиксированного на РФА образцов.

#### 4.5 Выводы по главе 4

Изучена микроструктура высококобальтовых сплавов с добавками 1,5-5,6% масс. ТаС, обладающих различным содержанием углерода. Показано, что во всех изученных сплавах присутствуют выделения фазы (Та,W)С.

При концентрации ТаС до 3,6% выделения (Та,W)С имеют вытянутую неравноосную форму, что свидетельствует о полном растворении ТаС в расплаве при температуре спекания с последующей кристаллизацией из жидкой фазы игольчатых зерен (Та,W)С.

При концентрации ТаС в 3,6% и более форма зерен (Та,W)С становится сферической, что свидетельствует о достижении при температуре спекания предела растворимости ТаС в кобальтовом расплаве. В результате избыточный тантал перекристаллизовывается на зернах (Та,W)С, не растворившихся в жидкой фазе, и форма зерен изменяется.

По результатам исследования элементного состава  $\gamma$ -фазы установлено, что концентрация растворенного вольфрама в кобальтовой фазе сильно зависит от общего содержания углерода в сплаве, не зависит от содержания ТаС, и составляет для сплавов с высоким, повышенным и пониженным содержанием углерода 7, 12 и 17 % по масс., соответственно

В сплавах с пониженным и повышенным содержанием углерода добавка ТаС приводит к значительному росту коэрцитивной силы и снижению магнитного насыщения.

Исследование твердости связующей фазы показало, что добавка ТаС к высокоуглеродистым образцам не повышает твердость связки. Твердость связки модельных образцов с пониженным содержанием углерода, содержащих различные

количества TaC возрастает с повышением содержания карбида тантала и превышает твердость сплавов с повышенным содержанием углерода. В связке большинства образцов сплавов с пониженным содержанием углерода было установлено заметное количество растворенного вольфрама, что способствует твердорастворному упрочнению связки.

## ГЛАВА 5. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ВАКУУМ-КОМПРЕССИОННОГО СПЕКАНИЯ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

Составы твердых сплавов с легирующими добавками и режимы вакуум-компрессионного спекания были получены в результате кропотливых экспериментальных исследований и имеют большую практическую ценность, поэтому было принято решение защитить эту информацию в режиме коммерческой тайны. По результатам проведенных работ были получены два Ноу-Хау (Приложения Г-Д):

1. Составы и способы получения однородных смесей узкофракционного монокристаллического порошка карбида вольфрама с кобальтом и легирующими функциональными добавками/Свидетельство о регистрации Ноу-Хау № 03-340-2019 ОИС от 30.05.2019, Депозитарий НИТУ «МИСиС»;

2. Способ получения особо однородных крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками вольфрама и карбида тантала/Свидетельство о регистрации Ноу-Хау № 04-340-2019 ОИС от 30.05.2019, Депозитарий НИТУ «МИСиС».

Ввиду этого, составы и некоторые технологические параметры процесса вакуум-компрессионного спекания в настоящем разделе умышленно скрыты.

Исследование высококобальтовых образцов в главе 3 показало, что наилучшими свойствами (магнитными и механическими) обладают сплавы с пониженным содержанием углерода и с добавками карбида тантала. Поэтому объектом исследования являлись крупнозернистые сплавы ВК6 с переменным пониженным содержанием углерода в твердосплавной смеси (содержание вольфрама варьировали от 0,1 % до 1,5 %), в составе которых также присутствовали добавки ТаС (содержание карбида тантала варьировалось от 0,1% до 0,6 %). В таблице 11 дана маркировка исследованных образцов с указанием степени снижения содержания углерода по отношению к стехиометрическому соотношению.

Таблица 11 – Маркировка исследованных сплавов

Маркировка сплава	Содержание ТаС в сплаве	Нехватка углерода в сплаве по отношению к смеси (WC+Co), %	Содержание углерода в сплаве по отношению к смеси (WC+Co)
ВК6-В	Не содержит	0,11	Без снижения углерода
ВК6НН	Низкое	0,51	Низкая
ВК6НС	Низкое	0,91	Средняя

Продолжение таблицы 11

Маркировка сплава	Содержание ТаС в сплаве	Нехватка углерода в сплаве по отношению к смеси (WC+Co), %	Содержание углерода в сплаве по отношению к смеси (WC+Co)
ВК6НВ	Низкое	1,31	Высокая
ВК6СН	Среднее	0,51	Низкая
ВК6СС	Среднее	0,91	Средняя
ВК6СВ	Среднее	1,31	Высокая
ВК6ВН	Высокое	0,51	Низкая
ВК6ВС	Высокое	0,91	Средняя
ВК6ВВ	Высокое	1,31	Высокая

В производстве твердых сплавов от исходных порошков до готовой продукции спекание является процессом, который обеспечивает достижение 100% плотности и в результате которого обеспечиваются требуемые механические и физические свойства твердосплавных изделий. Спекание твердых сплавов часто осуществляется в два этапа, но на современных установках отдельные этапы обычно объединяются в один цикл спекания. Для исследования влияния режимов спекания на структуру и свойства крупнозернистого твердого сплава в настоящей работе выбраны температуры спекания 1420, 1450, 1475°C.

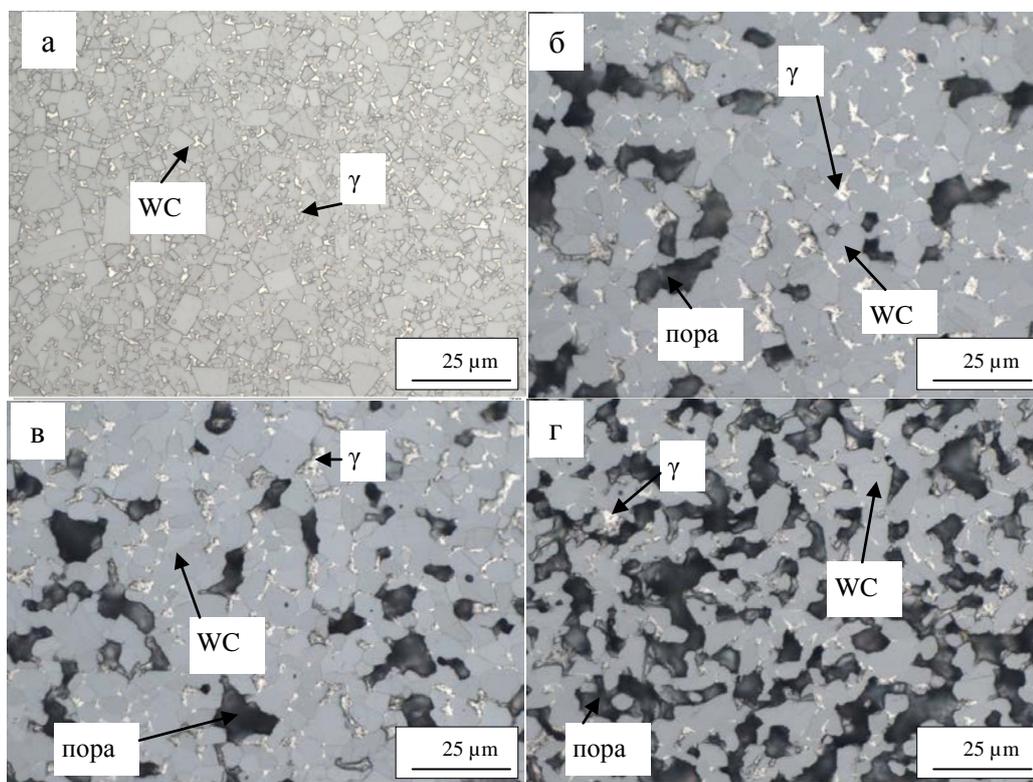
### 5.1 Исследование структуры крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками

На рисунках 42-43 выборочно представлены микроструктуры сплавов после спекания при температурах 1420, 1450 и 1475 °С.

Из анализа микроструктур образцов, спечённых при температуре 1420 °С видно, что большинство образцов характеризуется высокой остаточной пористостью. Образцы всех составов, спеченные при  $T_{\text{спек.}} = 1420$  °С имеют двухфазную структуру: WC и  $\gamma$ -фаза на основе кобальта. Однако следует отметить, что образец ВК6-В практически беспористый. Исследование микроструктуры данного образца при увеличении  $\times 50$  показало, что образец обладает пористостью не более 0,02 %. Присутствует незначительное количество пор, размеры которых не превышают 5 мкм.

Зерна карбида вольфрама для исследованных вариантов режимов спекания сплавов имеют округлую форму, что отличается от твердых сплавов, полученных по стандартной технологии (сплав ВК6-В), в которых карбидное зерно характеризуется призматическим

габитусом. Спеченные при этой температуре сплавы характеризуются наличием пористости, что связано с повышением температуры образования жидкой фазы в сплавах с пониженным содержанием углерода. Температура спекания 1450-1475 °С вне зависимости от состава сплава позволила получить беспористые сплавы (с пористостью меньше А0,02-А0,04).

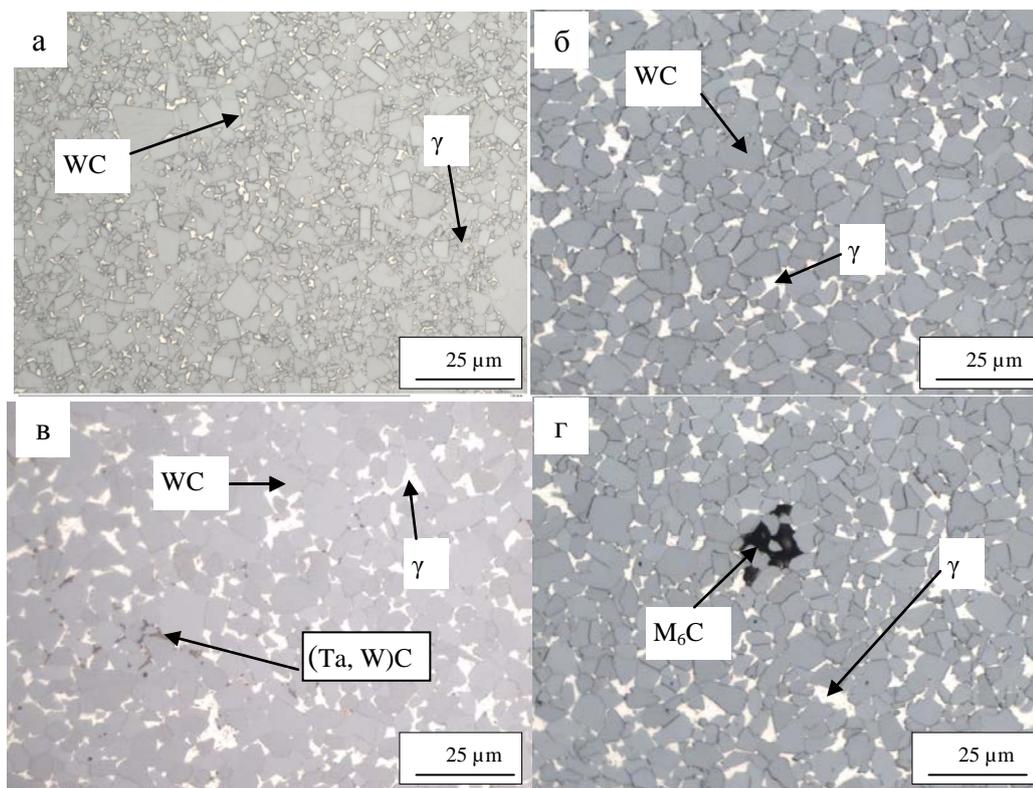


а) VK6-B; б) VK6HC; в) VK6BC г) VK6BV.

Рисунок 42 – Микроструктура сплавов, спеченных при 1420 °С

Микроструктурный анализ образцов, спеченных при 1450 °С, показал, что данный режим спекания обеспечивает получение беспористых крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих добавок. На это указывают микроснимки, полученные при увеличении x50. Структуры образцов однородные по всей поверхности металлографического шлифа.

Образцы, характеризуемые низким содержанием углерода (VK6HB, VK6CB и VK6BV), помимо WC и  $\gamma$ -фазы, содержали включения  $\eta$ -фазы (двойной карбид, который часто описывается формулой  $M_6C$ ). Как видно из рисунков 43г, 44, объемное содержание  $\eta$ -фазы в сплавах около 3 %, ее распределение неравномерно, наблюдаются включения размером до 30 мкм,



а) ВК6-В; б) ВК6СН; в) ВК6ВС г) ВК6НВ.

Рисунок 43 – Микроструктура сплавов, спеченных при 1450 °С

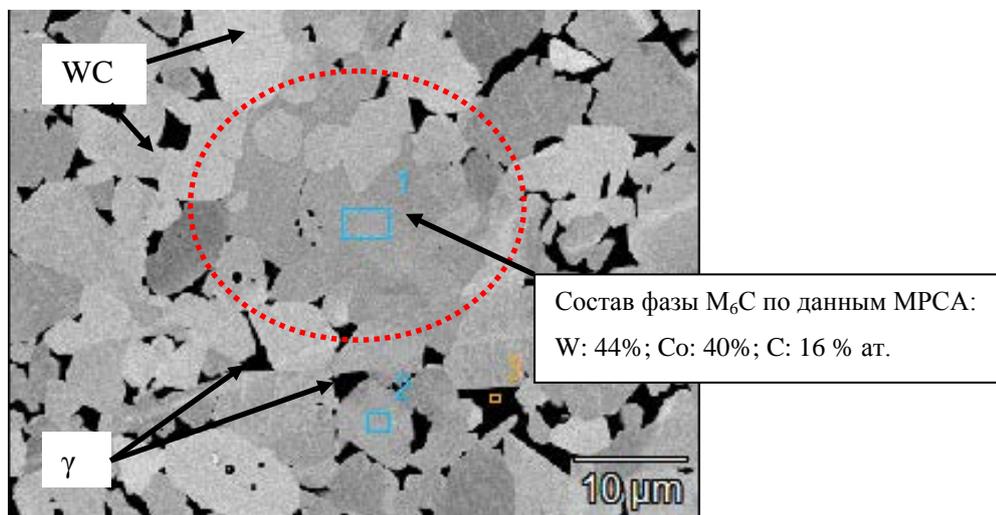


Рисунок 44 – Характерная микроструктура сплава ВК6ВВ. Включение η-фазы показано пунктирной окружностью.

Микроструктурный анализ образцов ВК6НВ и ВК6ВС показал наличие второй карбидной фазы состава (Ta,W)C, что говорит о превышении предела растворимости TaC в кобальтовой связке и выделению избыточной фазы. Такая фаза имеет характерный

оранжево-коричневый цвет и окаймляет по границы зерен карбида вольфрама (рисунок 43в, 45).

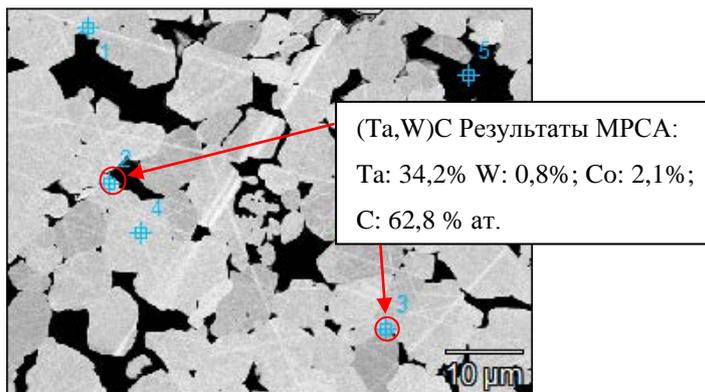


Рисунок 45 – Характерная микроструктура сплава ВК6ВС. Включение фазы (Ta,W)C показано красной окружностью.

Анализ микроструктур образцов полученных при  $T_{\text{спек.}} = 1475 \text{ } ^\circ\text{C}$  не приводится, так как он полностью аналогичен образцам, полученным при  $T_{\text{спек.}} = 1450 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

## 5.2 Исследование плотности и объемной усадки крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками

На рисунке 46-47 представлены зависимость плотности и объемной усадки для крупнозернистых твердых сплавов с различным содержанием легирующих добавок.

Из графика зависимости (рисунок 46) плотности крупнозернистых твердых сплавов с различным содержанием легирующих добавок видно, что при температурах спекания 1450-1475  $^\circ\text{C}$  все образцы имеют практически одинаковую плотность, которая близка к теоретической (аддитивная плотность сплавов близка к  $\gamma_{\text{адд.}}=14,95 \text{ г/см}^3$ ). В сплавах, спеченных при 1420  $^\circ\text{C}$ , при повышении концентрации легирующих добавок плотность уменьшается.

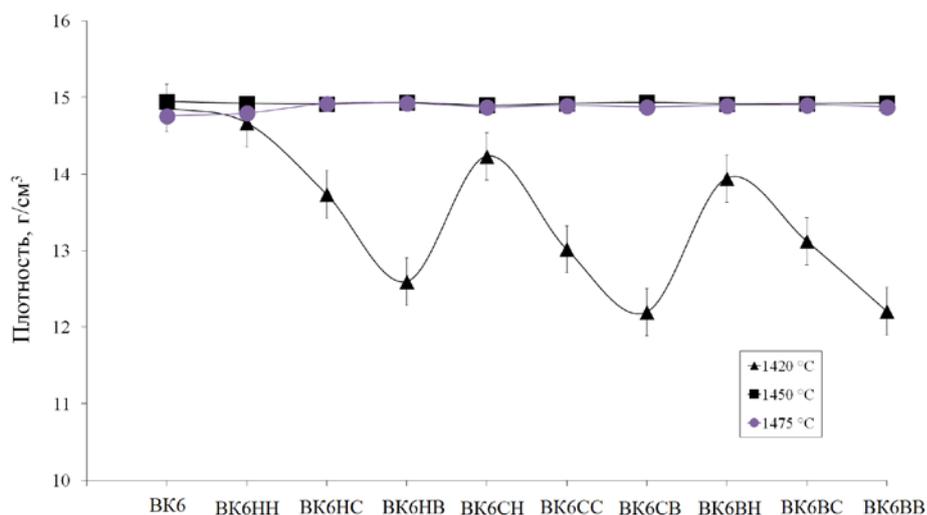


Рисунок 46 - Зависимость плотности крупнозернистых твердых сплавов от температуры спекания

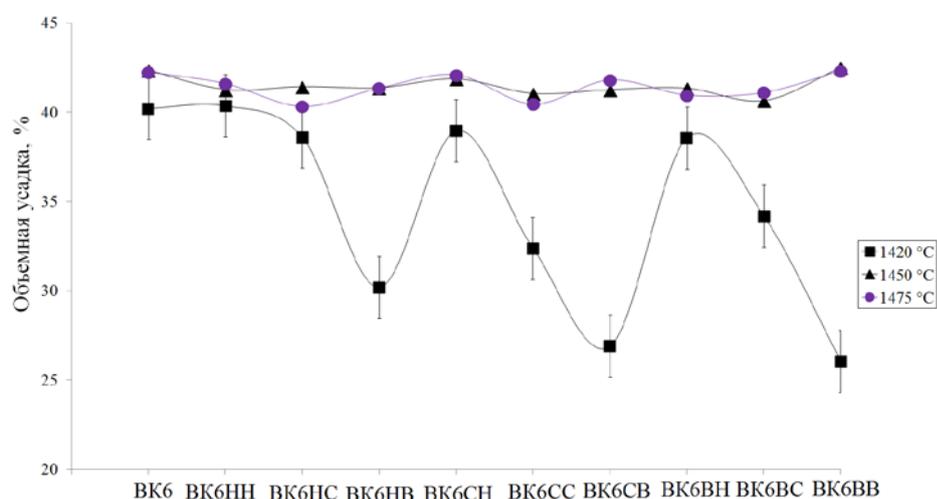


Рисунок 47 - Зависимость объёмной усадки крупнозернистых твердых сплавов от температуры спекания

Похожую зависимость (рисунок 47) имеет объёмная усадка от температуры спекания. При температурах вакуум-компрессионного спекания 1450-1475 °C все образцы крупнозернистых твердых сплавов имеют значения объёмной усадки (42±2) %. При температуре спекания 1420 °C зависимость усадки схожа с зависимостью плотности и падает с уменьшением углерода относительно стехиометрического значения. Плотность VK6 (без легирующих добавок) близка к теоретической и практически не зависит от режима вакуум-компрессионного спекания

### 5.3 Исследование коэрцитивной силы крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками

На рисунке 48 приведены зависимости коэрцитивной силы и среднего размера зерна от температуры спекания для сплавов с фиксированным содержанием карбида тантала и различным содержанием углерода. С ростом температуры спекания размер зерна карбидной фазы ( $D_{WC}$ ) увеличивается, а недостаток углерода препятствует росту зерна. Ранее эффект ингибирующего влияния пониженного содержания углерода был установлен в работе [17]. Коэрцитивная сила с ростом температуры спекания уменьшается, что объясняется укрупнением зерен карбида вольфрама и, как следствие, увеличением средней толщины кобальтовых прослоек в сплаве.

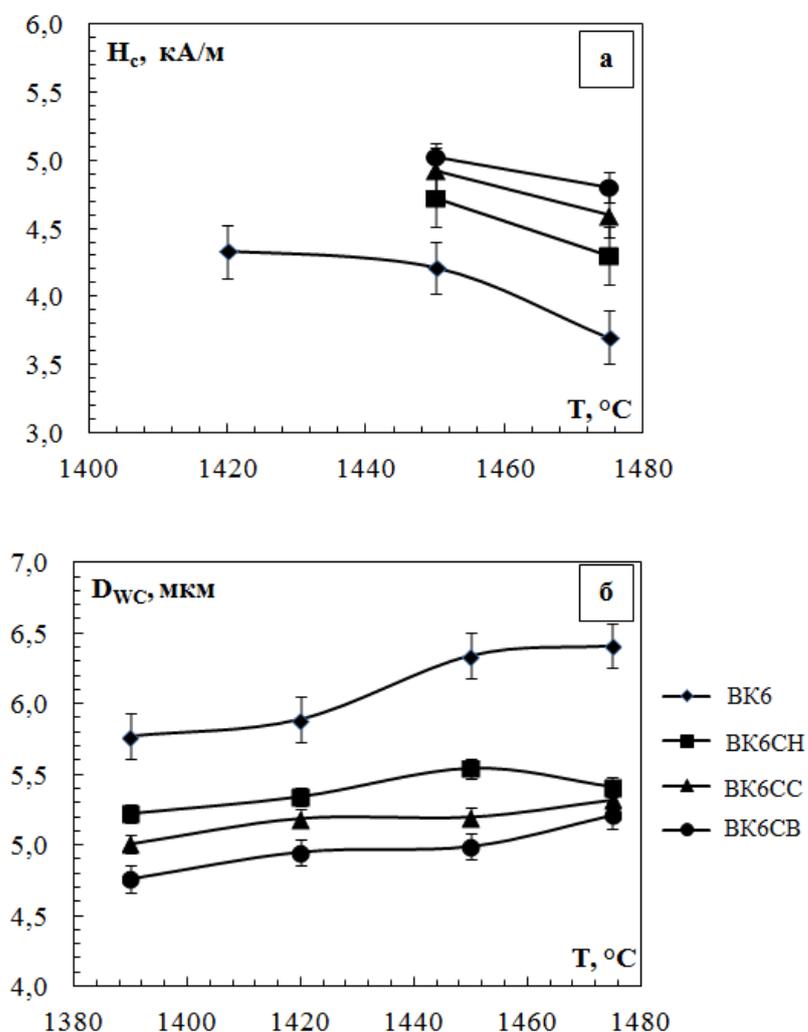


Рисунок 48 – Зависимости коэрцитивной силы (а) и размера зерна карбидной фазы (б) от температуры спекания для крупнозернистых твердых сплавов с различным содержанием углерода.

Исследование микроструктуры и магнитных свойств сплавов, позволяет сделать вывод, что оптимальной температурой спекания является  $T_{\text{спек.}} = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$  (при меньших температурах в сплавах наблюдается пористость, а при более высоких – увеличение среднего размера зерна, что приведет к уменьшению твердости сплава и износостойкости).

#### 5.4 Исследование состава связующей фазы крупнозернистых твердых сплавов с функциональными добавками

Для сплавов с разным содержанием углерода важным с практической точки зрения является установление зависимости концентрации вольфрама, растворенного в связующей кобальтовой  $\gamma$ -фазе. Концентрация растворенного вольфрама исследовалась методом МРСА с нескольких микрообластей связующей фазы площадью  $\sim 1 \text{ мкм}^2$ , а результаты усреднялись (рисунок 49). Для твердого сплава с нормальным содержанием углерода содержание вольфрама в связке составила 10 %, а в сплавах с низким, средним и высоким обезуглероживанием связующая фаза содержала 12, 15 и 19 %, соответственно.

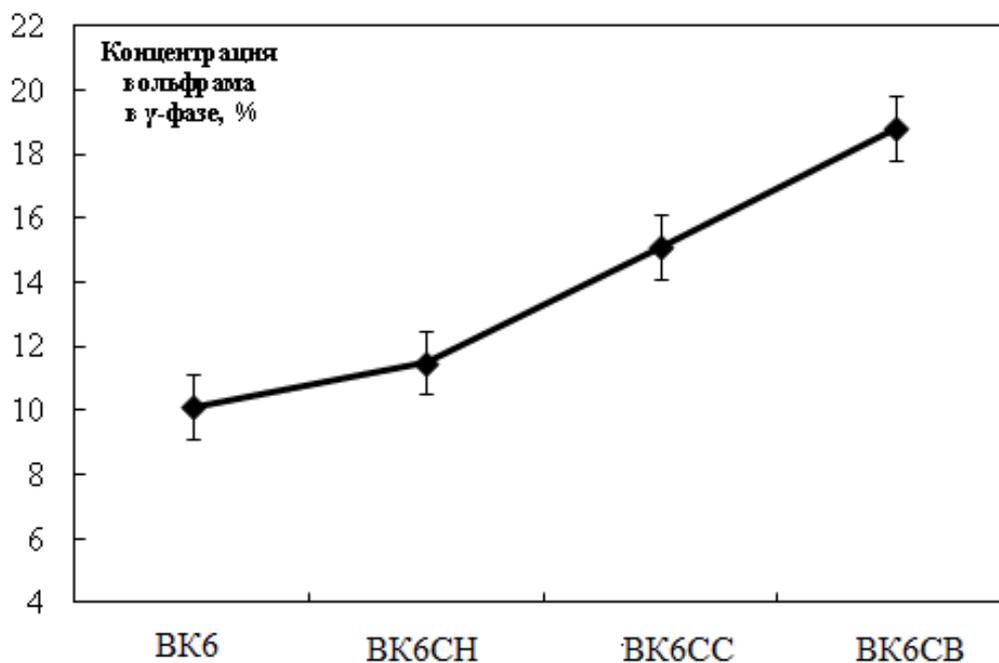


Рисунок 49 – Зависимость концентрации растворенного вольфрама в  $\gamma$ -фазе твердых сплавов с пониженным содержанием углерода.

Как и в модельных сплавах (см. раздел 4) концентрация  $\epsilon$  растворенного в связке вольфрама сильно зависит от содержания углерода в сплаве и слабо зависит от содержания TaC.

На рисунке 50 представлены микроструктуры крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной (50а) и стандартной (50б) структурой. В первом случае сплав имеет более узкое распределение по классам зернистости, причем зерна карбида вольфрама размером менее 3 мкм в структуре твердого сплава практически отсутствуют. Округлость зерен может быть количественно описана фактором формы  $F=4\pi S/P^2$ , где S и P – площадь и периметр зерна, соответственно. По результатам анализа микроструктуры установлено, что сплав с особо однородной структурой имеет фактор формы  $0,77\pm 0,07$ , а стандартный сплав -  $0,58\pm 0,08$ .

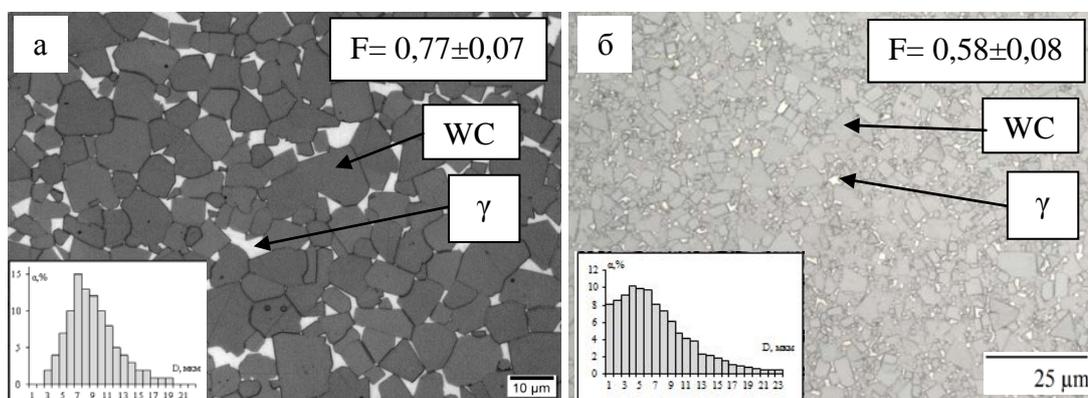
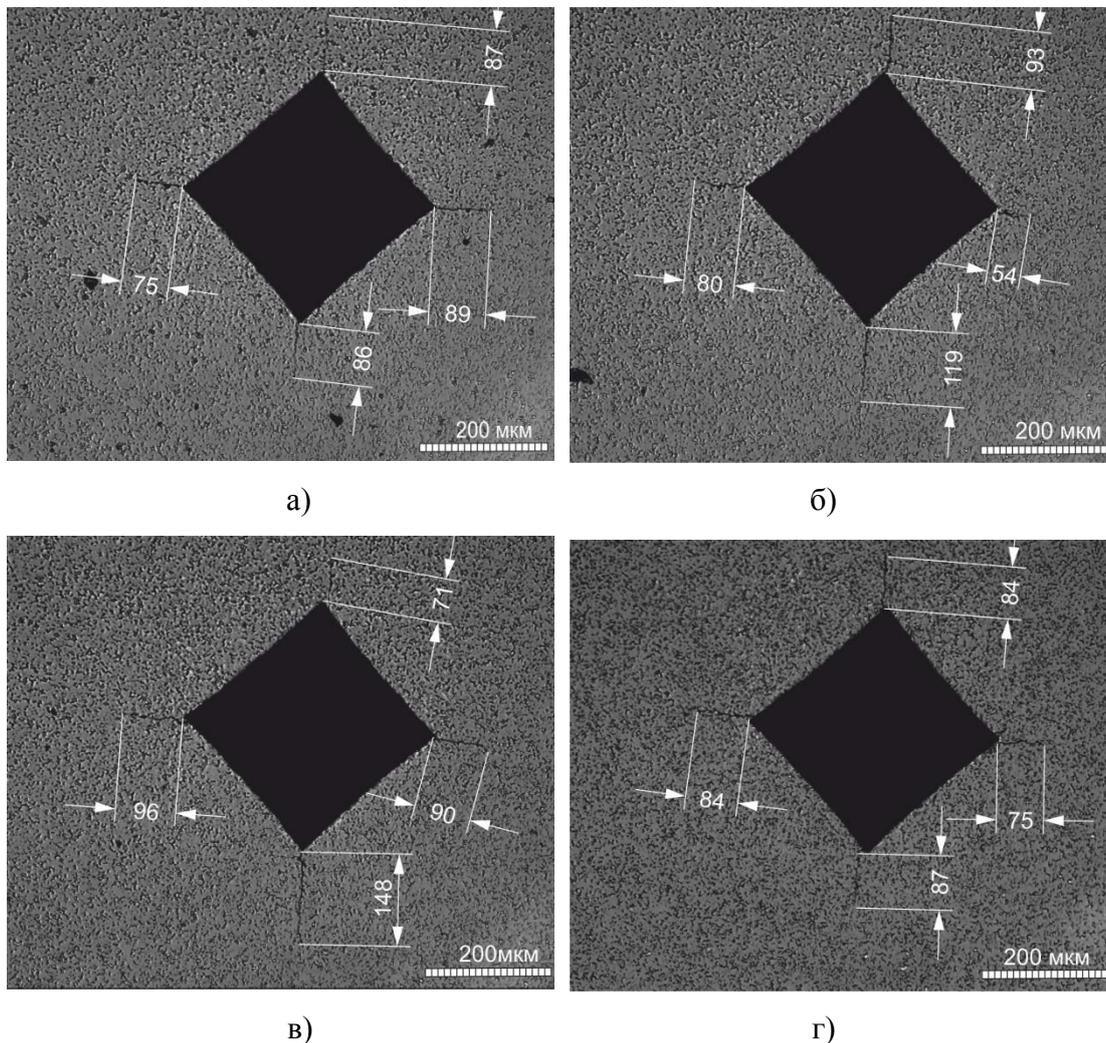


Рисунок 50 – Характерные микроструктуры крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной (а) и стандартной (б) структурой

### 5.5 Исследование твердости и трещиностойкости крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих функциональных добавок

На основании результатов оптической микроскопии выявлено, что обезуглероживание приводит к измельчению структуры твердого сплава. Образцы с высокой нехваткой углерода имеют наименьшее значение среднего размера карбидного зерна (WC). Как известно, с уменьшением размера карбидной фазы твердость линейно возрастает, но одновременно снижается трещиностойкость [1]. На рисунке 51 приведены характерные отпечатки после индентирования при нагрузке 1000 Н, а также показаны трещины, которые инициируются преимущественно в вершинах отпечатка. Отметим, что сплавы обладают очень высокой трещиностойкостью, поэтому индентирование при

меньших нагрузках не приводит к появлению трещин, что делает невозможным оценку трещиностойкости по методу Палмквиста.



а) ВК6; б) ВКСН; в) ВК6СС г) ВК6ВВ

Рисунок 51 – Оптическое изображение характерных отпечатков при измерении трещиностойкости крупнозернистых твердых сплавов различных составов

Известно, что при разрушении твердых сплавов WC-Co разрушающая трещина проходит главным образом по границе между цементирующей фазой и карбидными зёрнами, обходя зёрна WC [2]. Однако, при размере зерна WC более 3 мкм, трещина начинает распространяться как по границе между цементирующей фазой и карбидными зёрнами, так и пересекает зерна WC. Результаты сканирующей электронной микроскопии крупнозернистого твердого сплава подтверждают транскристаллитное разрушение в разработанных сплавах (рисунок 52).

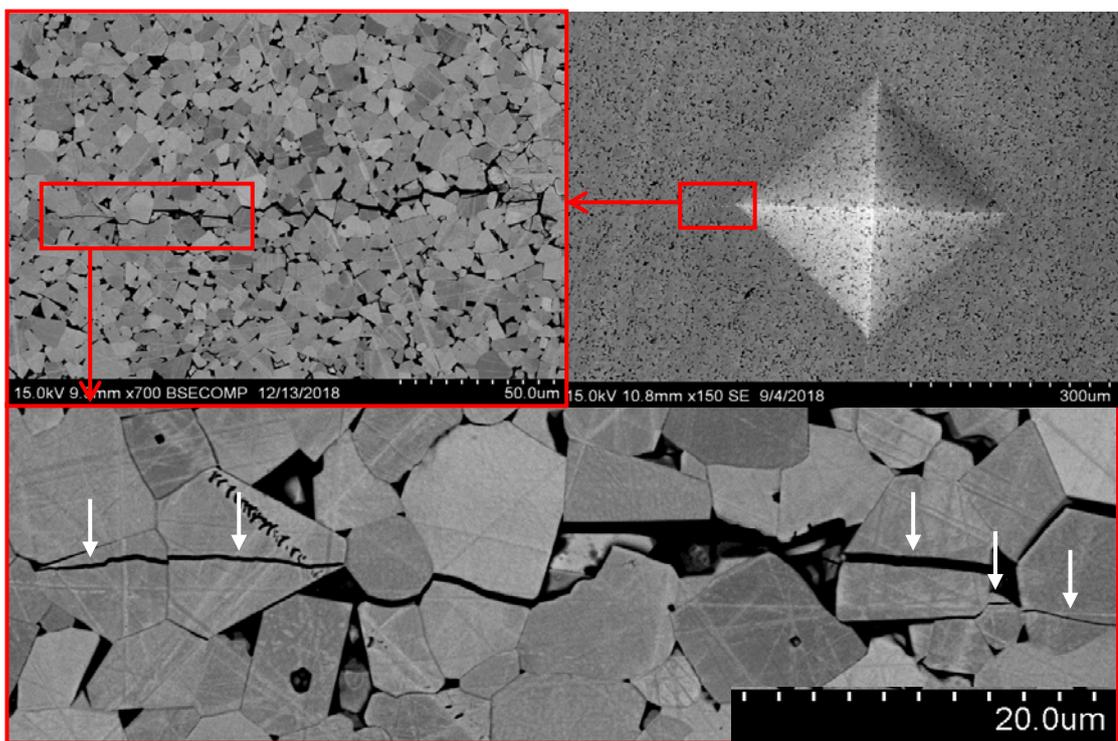


Рисунок 52 - Микроструктура типичной трещины при измерении трещиностойкости (транскристаллитное разрушение зерен обозначено белой стрелкой)

В таблице 12 приведены усреднённые значения трещиностойкости ( $K_{IC}$ ) и твердости (HV10) образцов твердого сплава с различным содержанием легирующих добавок. Для образца сравнения, крупнозернистого твердого сплава WC-6,2%Co без легирующих добавок (BK6-B), значение  $K_{IC}$  составило  $15,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а HV10 - 10,3 ГПа.

Таблица 12 – Значения трещиностойкости ( $K_{IC}$ ) и твердости (HV10) твердых сплавов с различным содержанием легирующих функциональных добавок

Содержание ТаС	$K_{IC}$ , $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$			Содержание ТаС	HV10, ГПа		
	Содержание углерода				Содержание углерода		
	Низкое	Среднее	Высокое		Низкое	Среднее	Высокое
Низкое	15,5	15,7	15,2	Низкое	10,5	10,7	11,0
Среднее	15,9	16,0	15,1	Среднее	10,8	11,1	11,6
Высокое	15,5	15,3	14,7	Высокое	11,7	11,8	11,7

Проведенные ранее исследования состава связующей фазы показали (см. раздел 5.3), что снижение углерода в сплаве повышается растворимость вольфрама в  $\gamma$ -фазе, что

также приводит к увеличению твердости связки, а, следовательно, и твердости всего сплава. Также известно, что наличие в сплавах  $\eta$ -фазы (образцы ВК6НВ, ВК6СВ и ВК6ВВ), которая характеризуется высокой твердостью и хрупкостью [3], и фазы двойного карбида  $(Ta,W)C$  (образцы ВК6ВН и ВК6ВС) приводит к увеличению твердости образцов крупнозернистых твердых сплавов.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что для изготовления крупнозернистых твердых сплавов подходят следующие сплавы: ВК6НН, ВК6НС, ВК6СН, ВК6СС, так как эти сплавы характеризуются двухфазной структурой ( $WC$  и  $\gamma$ -фаза).

## 5.6 Заключение по главе 5

Твердый сплав с недостатком углерода относительно стехиометрического соотношения до 0,91% имеет двухфазную структуру ( $WC$  и  $\gamma$ ), а при нехватке углерода более или равном 1,31% структура сплава становится трехфазной (помимо фаз  $WC$  и  $\gamma$  в структуре присутствуют включения  $\eta$ -фазы).

Температура спекания, позволяющая достичь беспористого состояния, зависит от содержания углерода. Для двухфазных сплавов  $WC-Co$  с нехваткой углерода в сплаве относительно стехиометрического соотношения до 0,91%, оптимальная температура спекания составляет 1450 °С.

Применение исходных узкофракционных порошков  $WC$  позволяет получить твердые сплавы с особо однородной микроструктурой и повышенной трещиностойкость.

Использование твердосплавных смесей с пониженным содержанием углерода приводит к подавлению роста зерен  $WC$  при спекании по механизму перекристаллизации через жидкую фазу, что позволяет получать в структуре сплавов округлые зерна  $WC$  с фактором формы 0,77.

Сплав с нехваткой углерода относительно стехиометрического соотношения в 0,91 % имеет наилучшее сочетание твердости (11,1 ГПа) и трещиностойкости ( $16,0 \text{ мПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ).

## ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

Режимы термической обработки твердых сплавов с легирующими добавками имеют большую практическую ценность, поэтому было принято решение защитить результаты экспериментальных исследований в режиме коммерческой тайны. В связи с этим некоторые параметры термической обработки крупнозернистых твердых сплавов с легирующими добавками в настоящем разделе скрыты. По результатам проведенных работ было получено Ноу-Хау «Способ получения иерархических крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной структурой и наномодифицированной связкой» Ноу-Хау № 05-340-2019 ОИС от 30.05.2019, зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» (Приложение Е).

В последние годы были предприняты многочисленные попытки повышения свойств связок на основе Со в твердых сплавах за счет проведения термообработки [75, 76, 108-109]. Первой работой, в которой была исследована возможность повышения свойств связки твердых сплавов в результате термообработки является работа Сузуки и Куботы [60]. В данной работе описаны результаты экспериментов по старению твердых сплавов с различным содержанием углерода. Было установлено, что в результате старения твердых сплавов с низким содержанием углерода в течении длительного времени (до 20 часов) происходит выделение высокомолекулярных наночастиц в связке, что приводит к некоторому повышению её твердости, однако предел прочности при изгибе при этом резко снижается.

Результаты экспериментов по дисперсионному упрочнению связки твердых сплавов за счет термообработки в результате длительного отжига описаны также в работах [108-109]. Было установлено образование наночастиц, состоящих из  $\eta$ -фазы и интерметаллидов системы W-Co, а также метастабильных фаз системы W-Co-C в результате различных видов термообработки. Образование наночастиц в связке приводило к повышению ее микротвердости, сопровождавшемуся существенным снижением трещиностойкости и прочностных характеристик твердых сплавов. Однако, природа установленного в литературе эффекта снижения прочностных характеристик твердых сплавов после термообработки была до настоящего времени не выяснена.

В работе [98] приведены твердые сплавы с пониженным содержанием углерода, в которых наночастицы в связке имеют размер 2 нм, которые приводят к повышению эксплуатационных свойств, однако данные частицы термически нестабильны. Можно

сделать вывод, что для увеличения механических свойств твердого сплава за счет выделения наночастиц их размер должен составлять не более 5 нм. Термическая обработка твердых сплавов состава ВК6-В, ВК6НН, ВК6СН, ВК6СС проводилась в вакуумной печи при температуре изотермической выдержки и различных временах выдержки  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ , причем  $\tau_1=1 \text{ ч} > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4=12 \text{ ч}$ . Отметим, что температура изотермической выдержки  $T_1$  также была оптимизирована и лежит в интервале от 650 до 1100 °С. В таблице 13 приведены результаты измерения твердости и трещиностойкости крупнозернистого твердого сплава с различной концентрацией легирующих функциональных добавок, подвергнутых термической обработке в вакууме при температуре  $T_1$  и временах изотермической выдержки  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ .

Таблица 13 - Результаты измерения твердости и трещиностойкости крупнозернистого твердого сплава с различной концентрацией легирующих функциональных добавок, подвергнутых термической обработке в вакууме при температуре  $T_1$  и временах изотермической выдержки  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$

Состав, % масс	Длительность ТО	HV10, ГПа	$K_{IC}$ , $\text{МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$
ВК6-В	$\tau_1$	10,6±0,10	15,3±0,17
	$\tau_2$	10,5±0,12	15,4±0,18
	$\tau_3$	10,3±0,11	15,5±0,23
	$\tau_4$	10,2±0,10	15,4±0,10
ВК6НН	$\tau_1$	10,4±0,9	15,6±0,15
	$\tau_2$	10,6±0,13	15,8±0,13
	$\tau_3$	10,9±0,10	16,4±0,17
	$\tau_4$	10,9±0,15	16,5±0,14
ВК6НС	$\tau_1$	10,6±0,14	15,8±0,23
	$\tau_2$	10,8±0,11	16,2±0,14
	$\tau_3$	11,4±0,17	16,7±0,16
	$\tau_4$	11,3±0,13	16,7±0,12
ВК6СН	$\tau_1$	10,7±0,11	15,9±0,11
	$\tau_2$	11,3±0,7	17,7±0,15
	$\tau_3$	11,7±0,11	18,6±0,17
	$\tau_4$	11,6±0,11	18,5±0,12

Продолжение таблицы 13

Состав, % масс	Длительность ТО	HV10, ГПа	K <sub>1C</sub> , МПа·м <sup>0,5</sup>
VK6CC	$\tau_1$	11,0±0,16	16,1±0,18
	$\tau_2$	11,4±0,70	16,8±0,13
	$\tau_3$	11,5±0,14	17,0±0,17
	$\tau_4$	11,5±0,13	17,0±0,19

Образец сравнения состава VK6-B в результате термообработки на 0,4 ГПа снизил свою твердость, что объясняется ростом зерна в результате рекристаллизации при длительном отжиге, также снятием термических напряжений в связующей фазе. Трещиностойкость сплава сравнения в результате отжига не изменилась, что позволяет сделать вывод об отсутствии структурных изменений в связующей фазе. Сплавы с различной концентрацией функциональных добавок в результате изотермического вакуумного отжига увеличили твердость и трещиностойкость. По сравнению со сплавами, содержащими низкую концентрацию карбида тантала, сплавы со средней концентрацией TaC имеют после термообработки большую твердость и трещиностойкость. Максимальные значения твердости и трещиностойкости зафиксированы для сплава VK6CH после выдержки при T<sub>1</sub> в течение  $\tau_3$  и составляют 11,7 ГПа и 18,6 МПа·м<sup>0,5</sup> соответственно. Зависимость твердости и трещиностойкости от длительности термообработки образцов сплава VK6CH представлена в виде графика на рисунке 53.

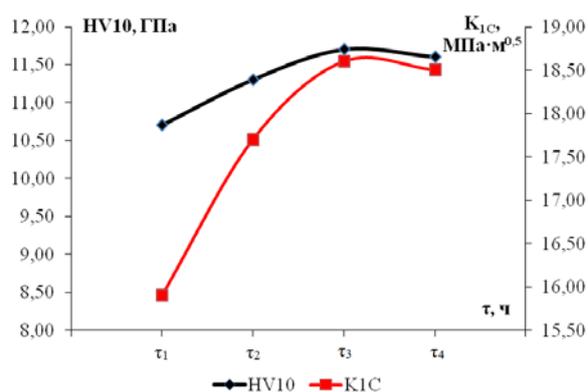


Рисунок 53 – Зависимость твердости и трещиностойкости от длительности термообработки для образцов сплава VK6CH

Видно, что твердость и трещиностойкость возрастают при увеличении времени термообработки, дальнейшее увеличение длительности термообработки слабо влияет на

твердость и трещиностойкость образцов. На рисунке 54 представлены фотографии микроструктуры образцов до и после термической обработки. Из рисунка 54 видно, что все сплавы обладают гомогенной беспористой микроструктурой со средним размером зерна WC более 5 мкм. В таблице 14 приведено распределение зерен по классам зернистости (%) в образцах крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих функциональных добавок до и после термообработки при температуре  $T_1$  в течение времени  $\tau_3$ . До и после ТО размер зерна сплава зависит от концентрации функциональных добавок в сплаве. Так до ТО сплав сравнения ВК6-В имел средний размер зерна 6,19 мкм, а сплав ВК6СН - 5,66 мкм. ТО приводит к небольшому росту среднего размера зерна карбидной фазы, однако с точки зрения оптической микроскопии качественно микроструктура не меняется.

Таблица 14 – Распределение зерен по классам зернистости (%) в образцах крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих функциональных добавок до и после термообработки при  $T_1$  в течение времени  $\tau_3$ .

Номер образца	Распределение зерен по классам зернистости, %										Средний размер фазы WC, мкм
	Класс зернистости фазы WC, мкм										
	1-2	3	4	5	6	7	8	9-10	11-12	13-14	
ВК6-В	5	10	12	17	20	10	6	11	7	2	6,19
ВК6СН	7	11	15	16	15	14	8	10	3	1	5,88
ВК6СС	6	14	17	16	14	11	6	11	4	1	5,66
ВК6 после ТО	4	10	17	13	15	12	11	13	4	1	6,17
ВК6СН после ТО	3	15	15	15	16	11	9	11	4	1	5,92
ВК6СС после ТО	6	16	18	17	18	13	7	11	4	1	5,70

Сплавы с функциональными добавками обладают более узким распределением зернистости карбидной фазы, а содержание аномально крупных зерен (более 10 мкм) в них снижено, поскольку функциональные добавки препятствуют процессу перекристаллизации через жидкую фазу при спекании. По результатам исследования методом оптической микроскопии в структуре образцов не обнаружено наличие второй карбидной фазы (Ta,W)C и  $\eta$ -фазы. Следует отметить, что по сравнению со стандартными крупнозернистыми твердыми сплавами сплав ВК6 обладает узким распределением

размеров карбидного зерна и, соответственно, лучшей трещиностойкостью, поскольку для изготовления этого сплава использовался узкофракционный порошок карбида вольфрама.

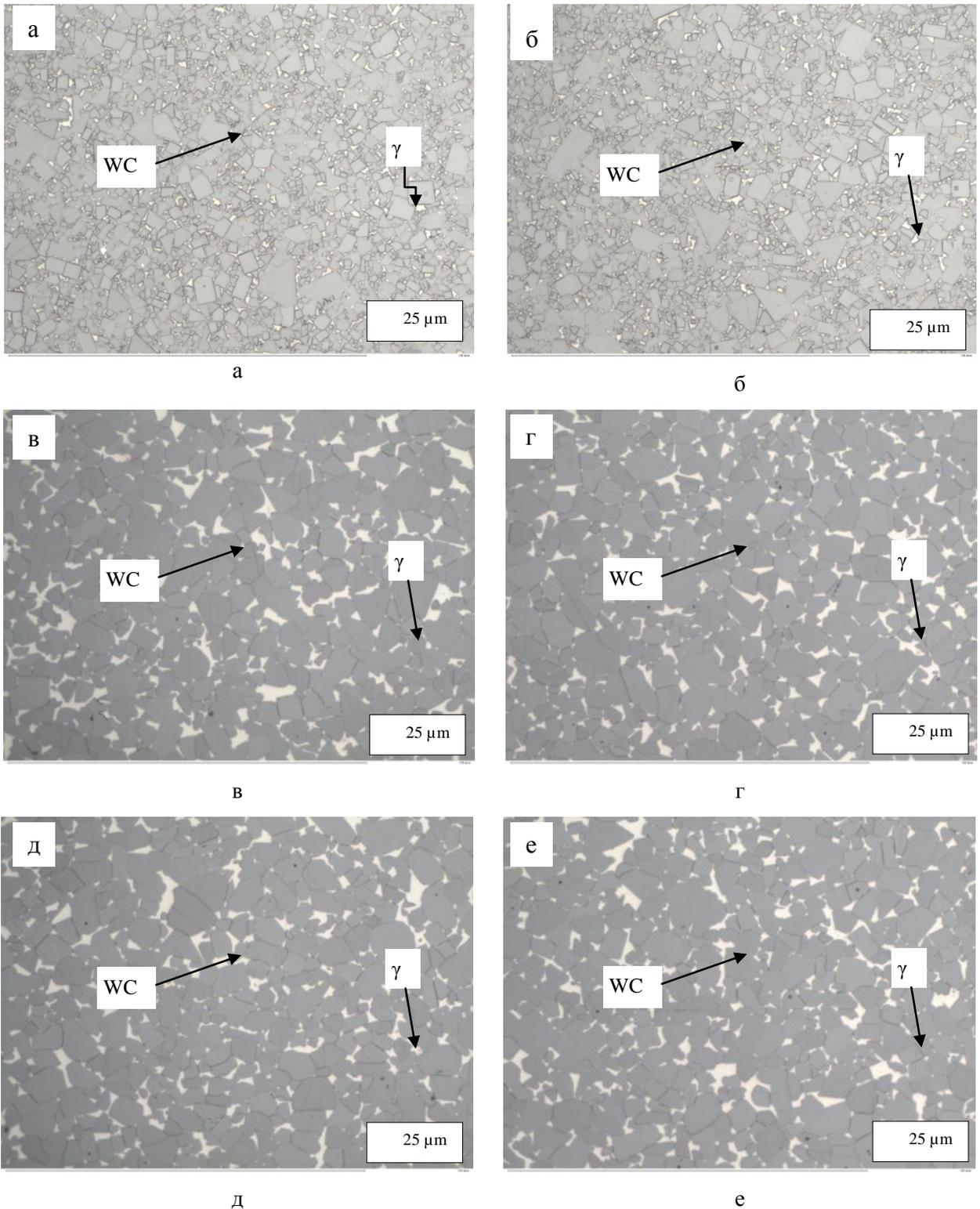


Рисунок 54 - Микроструктуры образцов твердого сплава до (а, в, д) и после (б, г, е) термической обработки при  $T_1$  в течение времени  $\tau_3$  для сплавов ВК6-В (а, б), ВК6СН (в, г) и ВК6СС (д, е). Все сплавы подвергнуты травлению в реагенте Мураками в течение 5 мин.

В таблице 15 представлены результаты исследования магнитных свойств образцов крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих добавок, полученных при варьировании режимов термообработки. Контрольными магнитными свойствами являлись коэрцитивная сила  $H_c$  и магнитное насыщение  $M_s$  сплавов.

Результаты измерения коэрцитивной силы  $H_c$  и магнитного насыщения  $M_s$  образцов крупнозернистых твердых сплавов, полученных при различных длительностях термообработки, представлены в таблице 15.

Таблица 15 - Результаты измерения коэрцитивной силы  $H_c$  и магнитного насыщения  $M_s$  образцов крупнозернистых твердых сплавов, полученных при различных длительностях термообработки  $\tau_{ТО}$ .

Состав сплава, % масс.	Магнитное свойство	Время термообработки			
		$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$
BK6-B	$H_c$ , кА/м	4,46	4,54	3,98	4,14
	$M_s$ , Г·см <sup>3</sup> /Г	8,9	9,0	9,8	9,6
BK6HH	$H_c$ , кА/м	5,09	5,17	4,62	4,54
	$M_s$ , Г·см <sup>3</sup> /Г	8,5	8,6	9,3	8,9
BK6HC	$H_c$ , кА/м	5,41	5,57	5,33	5,33
	$M_s$ , Г·см <sup>3</sup> /Г	7,9	7,9	8	8,2
BK6CH	$H_c$ , кА/м	5,09	4,85	4,62	4,62
	$M_s$ , Г·см <sup>3</sup> /Г	8,5	9,4	8,9	9
BK6CC	$H_c$ , кА/м	5,33	5,09	5,17	5,33
	$M_s$ , Г·см <sup>3</sup> /Г	7,9	8,6	8,7	8,2

По результатам проведенных исследований магнитных свойств образцов твердых сплавов, полученных при температуре вакуум-компрессионного спекания 1450 °С и различных временах термообработки, можно утверждать, что сравнению со сплавом BK6-B функциональные добавки приводят к росту коэрцитивной силы. Зависимость коэрцитивной силы от длительности термической обработки носит неоднозначный характер, что, скорее всего, обусловлено несколькими противоположно влияющими факторами. В результате термообработки всегда происходит рост карбидного зерна и средней толщины кобальтовых прослоек связующей фазы, а также происходит релаксация термических напряжений и отжиг дефектов кристаллической решетки, что снижает коэрцитивную силу. Одновременно с этим в результате термической обработки, вероятно, происходит выпадение упрочняющих наночастиц, которые будут генерировать

дополнительные напряжения в кристаллической решетке и препятствовать перемагничиванию доменов, что повышает коэрцитивную силу.

Магнитное насыщение образцов с функциональными добавками TaC и W после термической обработки заметно ниже, чем у сплава сравнения ВК6, что с большой вероятностью объясняется формированием в связующей фазе немагнитных выделений пластинчатой формы фазы  $\text{Co}_6(\text{W,Ta})_6\text{C}$ . Однозначной зависимости магнитного насыщения от длительности термической обработки не выявлено.

Резюмируя проведенные исследования магнитных свойств, можно сделать вывод, что функциональные добавки существенно влияют на коэрцитивную силу и магнитное насыщения сплавов после термообработки, что является следствием структурных изменений внутри связующей фазы.

#### 6.1 Исследование структуры связующей фазы крупнозернистых твердых сплавов методом просвечивающей электронной микроскопии

По результатам проведенных исследований раздела 6.1 установлено, что в результате термической обработки в связующей фазе образцов крупнозернистого твердого сплава с различной концентрацией легирующих функциональных добавок происходят структурные изменения, которые приводят к росту коэрцитивной силы и трещиностойкости. Исследование структуры сплавов методом оптической микроскопии не выявило структурных изменений связующей  $\gamma$ -фазы в результате ТО, поэтому необходимо исследование структуры связки методами просвечивающей микроскопии высокого разрешения.

Для исследования структуры связующей фазы были подготовлены ламели из сплавов с пониженным содержанием углерода и средним и низким содержанием карбида тантала (сплавы ВК6СН и ВК6СС соответственно).

На рисунке 54 представлено изображение ламели иерархического твердого сплава после термической обработки, полученные в режиме сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ). Видно, что исследованный участок ламели состоит из зерен WC (темно-серые ограненные частицы), находящихся в матрице из кобальтовой фазы.

Съемка образцов в режиме СПЭМ (рисунок 55) установила, что в связке на основе кобальта присутствуют многочисленные и достаточно равномерно распределенные нановыделения игольчатой или пластинчатой формы. Известно, что контраст при съемке в режиме СПЭМ главным образом зависит от атомного номера составляющих фазу элементов (т.н. Z-контраст), а также от толщины участка. Из рисунка 55 видно, что по сравнению с

кобальтовой фазой нановыделения имеют большую яркость, т.е. можно утверждать, что нановыделения состоят из атомов с большим, чем у кобальта атомным номером.

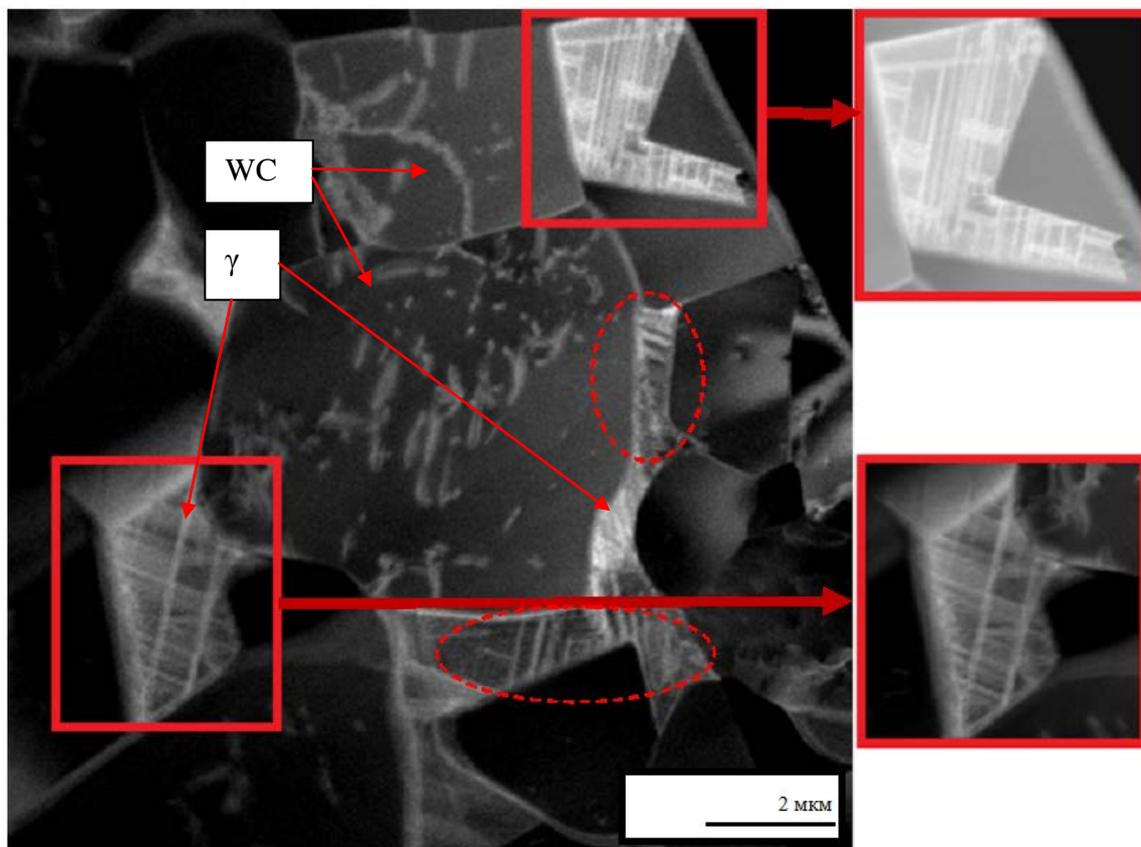


Рисунок 55 – СПЭМ-изображение структуры образца крупнозернистого твердого сплава с пониженным содержанием углерода и добавкой карбида тантала после термической обработки

На рисунке 56 представлены ПЭМ-изображение микроструктуры твердого сплава ВК6СН, на котором присутствуют как зерна карбида вольфрама, так кобальтовые прослойки. Из микроструктуры видно, что кобальтовая связка содержит многочисленные сонаправленные наночастицы, пронизывающие кобальтовые прослойки.

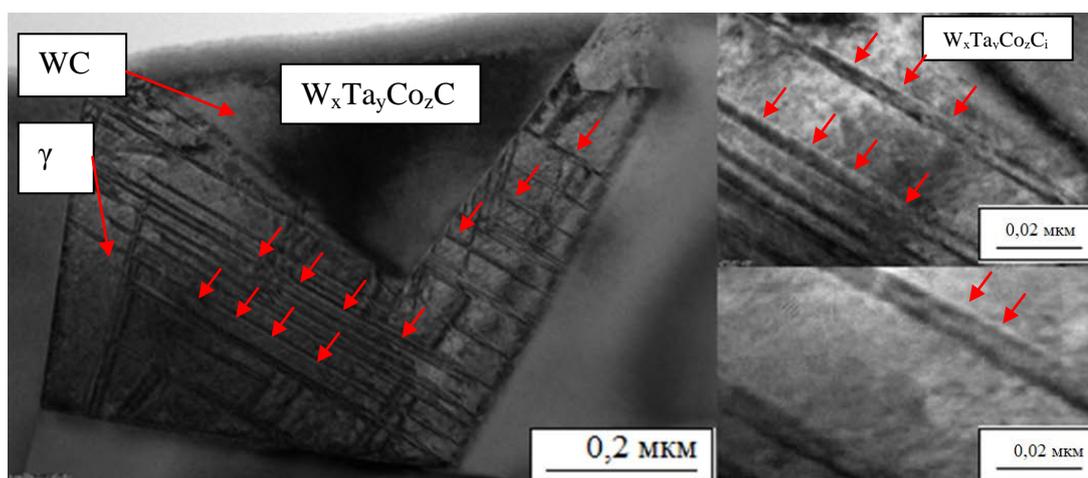


Рисунок 56 - ПЭМ-изображение микроструктуры твердого сплава ВК6СН

На рисунке 57 представлены ПЭМВР-изображения наноструктуры кобальтовой связки в образце сплава с пониженным содержанием углерода. Как видно из рисунка 57, матрица на основе Co содержит наночастицы, имеющих форму тончайших пластинок толщиной порядка 2 – 4 нм, кристаллическая структура которых существенно отличается от кристаллической структуры матричной фазы. Как видно из рисунка 57, в некоторых случаях наблюдаются отдельные наночастицы, имеющее форму нанопластинок; в некоторых случаях такие нанопластинки образуют «пакеты», имеющие различную ориентацию.

Выделение нанопластинок в сплавах с пониженным содержанием углерода не является локальным, т.е. такие пластинки распределены достаточно равномерно и присутствуют в каждой прослойке кобальтовой фазы. Вероятный состав нанопластинок в сплавах с пониженным содержанием углерода (результаты дифракции хотя и были обработаны, не позволили однозначно идентифицировать кристаллическую решетку) это  $Co_6(W,Ta)_6C$  или  $Co_3(W,Ta)_3C$ .

Отметим, что анализ состава и кристаллической структуры дисперсных нановыделений толщиной около 2 нм в магнитной кобальтовой фазе затруднен, поскольку относительная интенсивность дифракционных максимумов и спектров МРСА очень слабая и близка к разрешающей способности самых современных электронных микроскопов высокого разрешения. Тем не менее, для нанопластинок в сплавах с пониженным содержанием углерода, удалось снять дифракционную картину, представленную на рисунке 58, что позволяет утверждать, что нанопластинки имеют отличную от связующей фазы кристаллическую решетку.

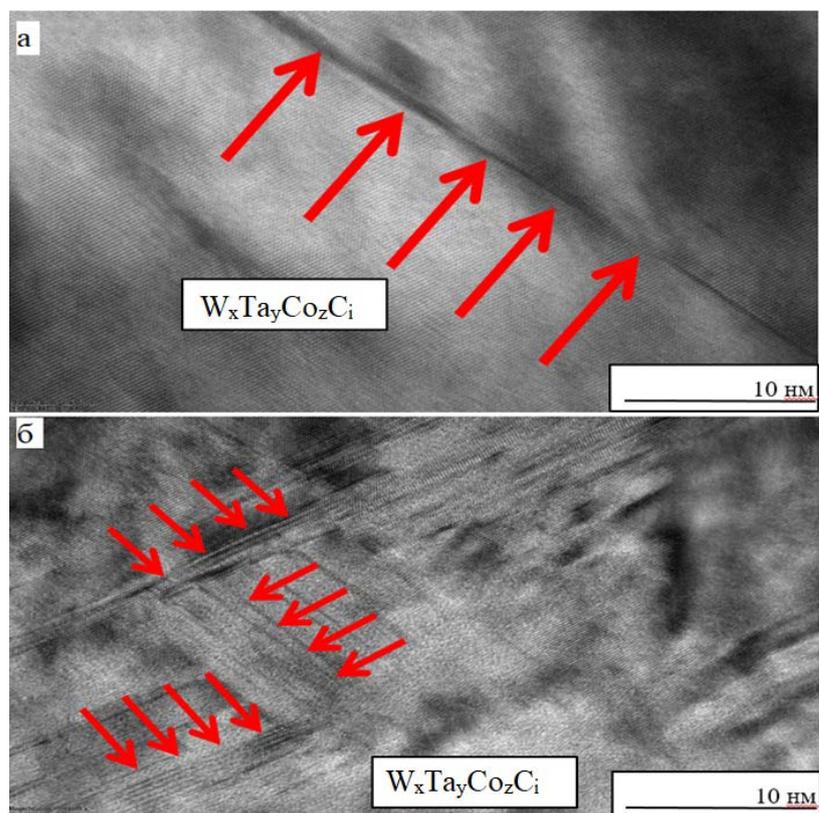


Рисунок 57– ПЭМ-изображение высокого разрешения кобальтовой связи в образце сплава с пониженным содержанием углерода: а – отдельные наночастицы в виде пластинок, б - наночастицы в виде пластинок, образующей «пакеты» с разной ориентацией.

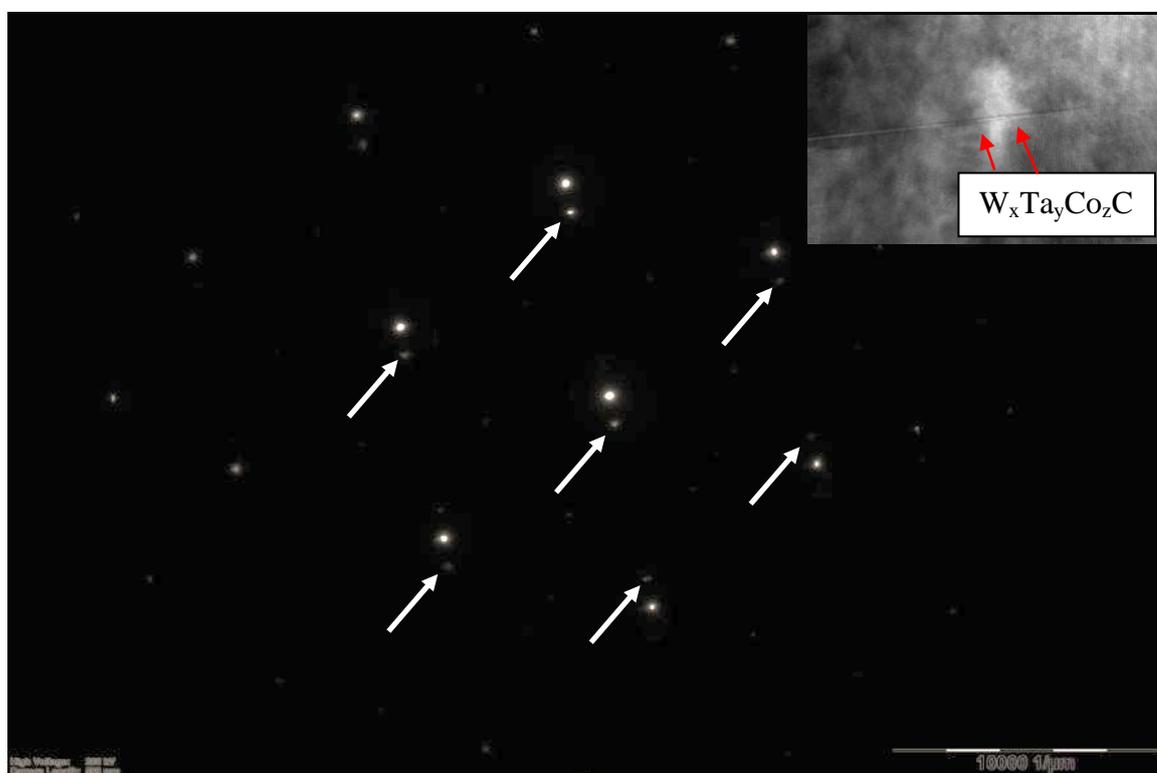


Рисунок 58 – Дифракционная картина связующей фазы: область содержит нанопластины. Слабые спутательные рефлексы показаны стрелками.

## 6.2 Выводы по разделу 6

Проведены исследования режимов термообработки на структуру и свойства образцов крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих добавок. Показано, что термообработка сплава ВК6 слабо влияет на трещиностойкость и немного снижает его твердость. Термическая обработка образцов с различной концентрацией легирующих функциональных добавок приводит к росту твердости и трещиностойкости. Максимальные значения твердости и трещиностойкости зафиксированы для сплава ВК6СН после термообработки и составляют 11,7 ГПа и  $18,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ , соответственно.

В связующей фазе подвергнутых термообработке сплавов с легирующими добавками ВК6СН и ВК6СС методом ПЭМ зафиксировано выделение наночастиц в форме нанопластинок с характерным размером 1-4 нм.

## ГЛАВА 7. МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Исследование влияние термической обработки низкоуглеродистых твердых сплавов с низким и средним содержанием карбида тантала выявило, что данная операция приводит к образованию в связующей фазе на основе кобальта выделению наночастиц и повышению значений твердости и трещиностойкости до 11,7 ГПа и 18,6 МПа·м<sup>0,5</sup>.

В данном разделе представлены сравнения механических и эксплуатационных свойств разработанного иерархического твердого сплава с осободнородной структурой с промышленно выпускаемым твердым сплавом ВК6-В.

### 7.1 Определение предела прочности при изгибе при нормальных условиях

Испытания по определению прочности при трехточечном изгибе проводились в соответствии с ГОСТ 20019-74 (ISO 3327:2009) с использованием универсальной испытательной машины марки LF-100, Walter+bai ag (Швейцария). Исследовались экспериментальные образцы типа «В», прямоугольного сечения и с геометрическими размерами [20±1]x[5,25±0,25]x[6,5±0,25] мм. Во время испытания осуществлялась непрерывная регистрация нагрузки (Н) от перемещения изгибающего цилиндра (мм).

В таблице 16 обобщены результаты исследовательских испытаний по определению прочности при изгибе образцов иерархических крупнозернистых сплавов.

Таблица 16 – Результаты предела прочности при изгибе образцов иерархических крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой

Маркировка экспериментального образца	$\sigma^{\text{изг}}$ , МПа
ВК6-В	2130±30
ВК6СН	2640±60
ВК6СС	2560±50

Разработанные твердые сплавы с наномодифицированной связкой составов ВК6СН и ВК6СС обладали усредненными значениями прочности при испытаниях на

трехточечный изгиб 2640 и 2560 МПа. Стандартные отклонения средних значений твердости составили 60 МПа и 50 МПа для сплавов ВК6СС и ВК6СН, соответственно. Отметим, что низкие значения стандартных отклонений прочности при изгибе свидетельствуют о высокой однородности структуры, а также об отсутствии крупных пор в полученных твердых сплавах, что также было подтверждено микроскопическими исследованиями. Повышение предела прочности при изгибе может быть объяснено тем, что использование особо однородного порошка карбида вольфрама приводит к увеличению размера кобальтовых прослоек и приводит к повышению трещиностойкости и пластичности сплава, а также замедлением распространение трещины и движения дислокаций путем их торможения высокомодульными наночастицами в кобальтовой связке.

На рисунке 59-60 представлены характерные кривые «нагрузка-перемещение» в процессе испытания на трехточечный изгиб образцов крупнозернистых твердых сплавов.

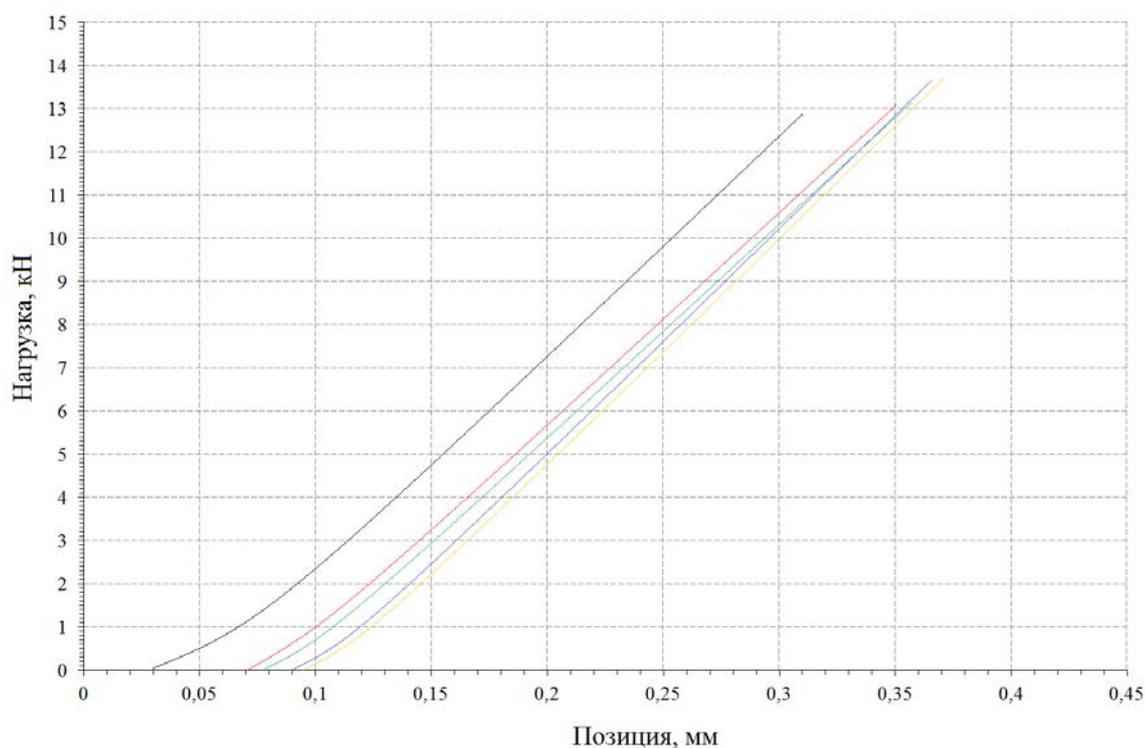


Рисунок 59 – Характерные кривые «нагрузка-перемещение» в процессе испытания на трехточечный изгиб крупнозернистых твердых сплавов состава ВК6СН

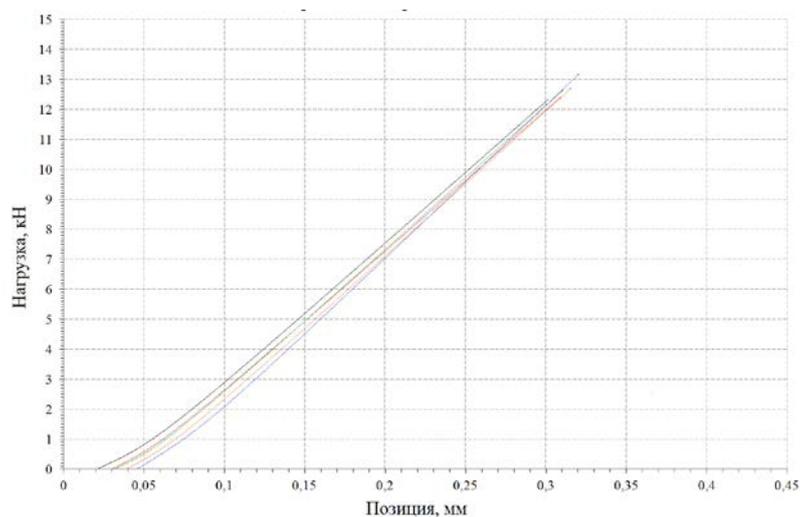
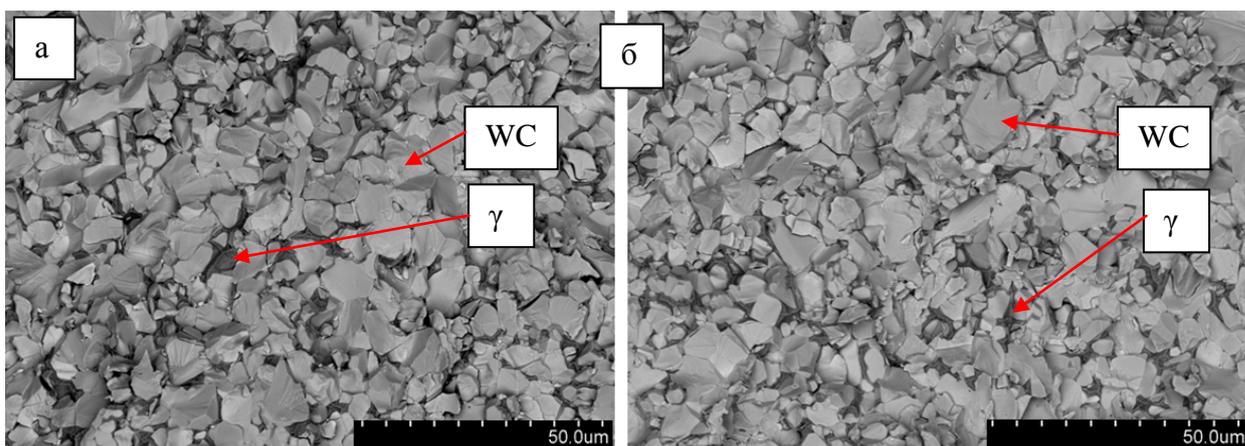


Рисунок 60 – Характерные кривые «нагрузка-перемещение» в процессе испытания на трехточечный изгиб крупнозернистых твердых сплавов состава ВК6СС

Для всех кривых имеется участок прямолинейной зависимости деформации от нагрузки (образец испытывает только упругую деформацию), причем разрушение всех образцов происходит без пластической деформации. Во всех испытанных образцах наблюдался хрупкий характер разрушения, то есть предел прочности исследуемого сплава был равен его пределу текучести. Электронные микрофотографии поверхности излома разработанных твердых сплавов (рисунок 61) показывают, что разрушение сплава происходит преимущественно по межфазной границе.



а) ВК6СН; б) ВК6СС

Рисунок 61 – Структура излома крупнозернистых твердых сплавов после испытания на трехточечный изгиб

## 7.2 Определение предела прочности при изгибе при пониженных температурах

Испытание на прочность материала при пониженных температурах является очень важным для инструмента, работающего при отрицательных температурах. В твердом сплаве пластическая деформация при разрушении материала наблюдается лишь в кобальтовой фазе, объем которой мал. При понижении температур пластичность кобальтовой фазы будет снижаться, что приведет к преждевременному разрушению и выхода из строя инструмента. Поэтому исследование прочностных свойств твердых сплавов при пониженных температурах является актуальной задачей.

Испытания по определению прочности при изгибе образцов проводили при температуре  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  с помощью испытательной машины LF-100, Walter+bai ag (Швейцария), оснащенной криогенной камерой. Охлаждение образцов проводилось с помощью сухого льда и бензина. Температура в камере контролировалась преобразователем FLUKE 54II и термопарами. Скорость деформации при всех температурах была одинаковой – 2 мм/мин. Оценку полученных в результате испытаний свойств, проводили в соответствии с ГОСТ 20019-74.

На рисунке 62 показан узел испытательной машины с криогенной камерой.

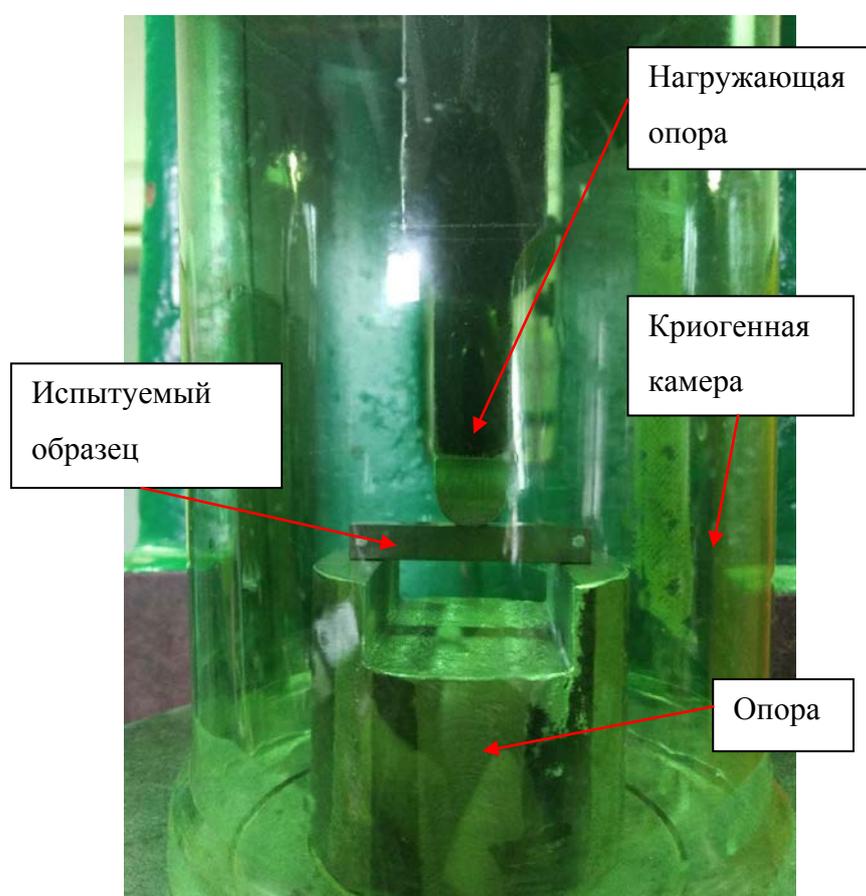


Рисунок 62 - Узел испытательной машины с криогенной камерой.

Усредненные значения предела прочности при изгибе при температуре испытания  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  разработанных твердых сплавов в сравнении со стандартным ВК-6 представлены в таблице 17

Таблица 17 – Предел прочности при изгибе при  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Состав	Прочность на изгиб при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , МПа
ВК6-В	$2060\pm 40$
ВК6СН	$2270\pm 60$
ВК6СС	$2160\pm 50$

Как видно из таблицы 17, предел прочности при трехточечном изгибе при температуре  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  у образца разработанного твердого сплава ВК6СН и ВК6СС составляет 2270 и 2160 МПа соответственно, в то время как у стандартного сплава ВК6-В предел прочности равнялся 2060 МПа. Снижение прочности при температуре  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  свидетельствует о снижении пластичности кобальтовой фазы, что приводит к раннему разрушению материала.

Повышение предела прочности при изгибе разработанных твердых сплавов с наномодифицированной связкой может быть объяснено тем, что рациональное легирование и выделение наночастиц в связке приводит к повышению трещиностойкости сплава и замедлению распространения трещины и движению дислокаций путем их торможения высокомолекулярными наночастицами в кобальтовой связке.

### 7.3 Исследование износостойкости иерархических крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой

Исследование износостойкости твердых сплавов является одной из самых важных задач для определения эксплуатационных свойств материала. Буровой/породоразрушающий инструмент в процессе эксплуатации испытывает интенсивный абразивный износ. Абразивный износ можно рассматривать как действие твердых частиц на поверхность детали, с которой она контактирует (процесс трения частицы по поверхности детали). В некоторых случаях частицы могут скользить по

поверхности контакта, вызывая ее пластическую деформацию, или проникать в поверхность материала и перемещаться вместе с ней, срезая при этом, микрообъемы материала. Интенсивность абразивного износа зависит от твердости, размеров и формы абразивных частиц.

В настоящее время в мировой практике для определения износостойкости твердых сплавов используются два стандарта ASTM G65 и ASTM B611, причем для каждого из этих методов имеются модификации, связанные с использованием в роли абразивных частиц или SiC или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Также известно, что при прочих равных условиях, использование абразивных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает более «жесткие» условия испытания, что приводит к большему износу образца по сравнению с использованием в роли абразива частиц SiC. Поэтому в настоящем исследовании испытания по определению износостойкости проводились в соответствии со стандартом ASTM B611, а в качестве абразива использовался Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Износ определялся по потере массы, поскольку убыль массы измеряется с много большей точностью, чем изменение линейных размеров образца.

В таблице 18 обобщены результаты исследовательских испытаний по определению износостойкости образцов крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой.

Таблица 18 – Результаты испытаний по определению износостойкости образцов иерархических крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой

Маркировка экспериментального образца	Удельный износ, см <sup>3</sup> /об;
ВК6-В	$2,10 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
ВК6СН	$1,09 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
ВК6СС	$1,21 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$

Разработанные твердые сплавы с наномодифицированной связкой составов ВК6СН и ВК6СС обладали усредненными значениями удельного износа в  $1,09 \cdot 10^{-4}$  и  $1,21 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/об, соответственно. Износостойкость сплава с меньшим содержанием функциональных добавок (ВК6СН) на 10% выше, чем у сплава ВК6СС. Отметим, что износостойкость стандартного сплава ВК6-В с близким размером зерна, но не содержащего функциональных добавок, составляет  $2,1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/об. Таким образом, за счет

формирования наномодифицированной структуры связки удалось повысить износостойкость в 1,9 раз.

Фотографии структуры изношенной поверхности образцов крупнозернистых твердых сплавов после испытания на износостойкость представлены на рисунке 62. В литературе отмечается, что износ твердых сплавов при испытании на абразивный износ происходит с участием следующих механизмов [114-124]:

- Формирование канавок, которые появляются за счет упругой и неупругой деформации поверхности твердого сплава. Канавки появляются за счет воздействия движущихся абразивных частиц, часто такой процесс называют микроцарапаньем.

- Экструзия связующей фазы и ее удаление с поверхности образца;

- Растрескивание зерен карбида вольфрама;

- Образование трещин (трещины Палмквиста [125]), что приводит к отслаиванию и удалению микрообъемов материала.

На поверхности износа исследованных сплавов присутствуют множественные микроцарапины, оставленные абразивными частицами  $Al_2O_3$ . В зернах карбида вольфрама в процессе износа образуются трещины (см. рисунок 62). Таким образом, износ сплавов ВК6СН и ВК6СС происходит не только за счет абразивного изнашивания поверхности частицами  $Al_2O_3$ , но также в результате разрушения зерен WC и выкрашивания их фрагментов (рисунок 62а, 62б). Отметим, что качественно механизмы износа сплава сравнения ВК6-В подобны сплавам ВК6СН и ВК6СС. Уравнение, связывающее износ материала с его твердостью (отметим, что с другими механическими свойствами износостойкость слабо коррелирует) и параметрами испытания, было предложено Архардом (Archard) и записывается в виде:

$$Q = \frac{K \cdot W \cdot L}{H} \quad (6)$$

где  $Q$  - объем изношенного материала,  $m^3$

$K$  – безразмерная константа

$W$  – нормальная нагрузка на образец, Н

$L$  – длина пути, м

$H$  – твердость материала, ГПа

Сплав ВК6-В имеют твердость 10,3 ГПа, а сплавы ВК6СН и ВК6СС - 11,7 и 11,5 ГПа, соответственно, т.е. в сплавах с функциональными добавками твердость возросла не более чем на 14%, в то время как износостойкость возросла в 1,9 раз. Таким образом,

износостойкость иерархических крупнозернистых твердых сплавов не подчиняется уравнению Архада. Вероятнее всего, увеличение износостойкости связано с возросшей трещиностойкостью сплавов и, как следствие, удаление микрообъемов материала в процессе износа происходит менее интенсивно.

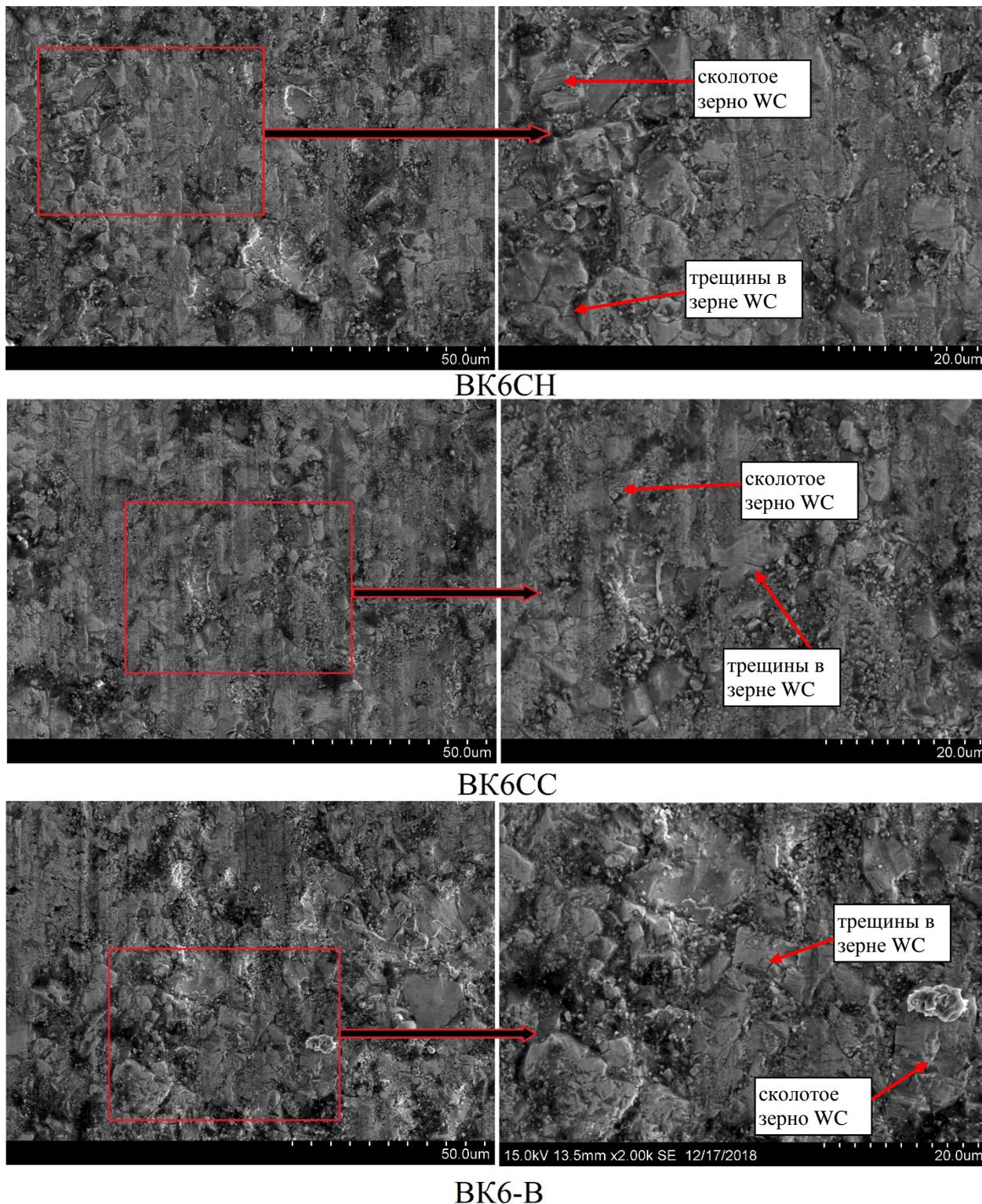


Рисунок 62 – Структуры поверхности образцов крупнозернистых твердых сплавов после испытания по определению износостойкости

#### 7.4 Измерительное индентирование связующей фазы иерархических крупнозернистых твердых сплавов

Расчёт получаемых при индентировании кривых проводился по методу Оливера-Фарра, сущность которого заключается в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины погружения индентора и площади контакта от приложенной нагрузки, и расчете твердости по этим данным.

В таблице 19 обобщены результаты испытаний по определению твердости связки образцов крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой, а также сплава сравнения ВК6-В

Таблица 19 – Результаты испытаний по определению твердости связки образцов крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой

Маркировка образца	Твердость, ГПа
ВК6-В	$4,72 \pm 0,09$
ВК6СН	$5,48 \pm 0,08$
ВК6СС	$5,76 \pm 0,11$

На рисунке 63 представлены кривые индентирования в координатах «нагрузка-перемещение», полученных при испытании образцов крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой

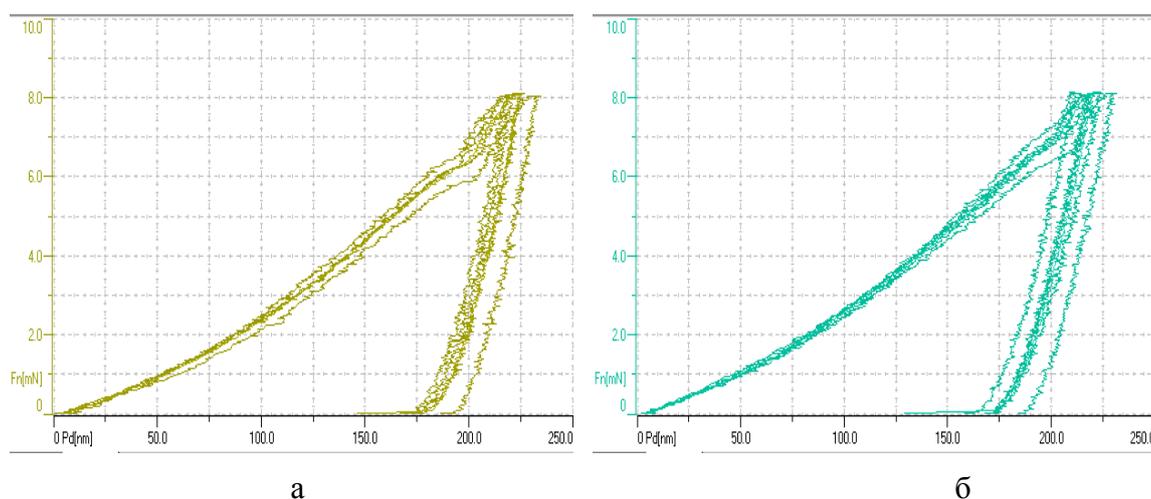


Рисунок 63 – Характерные кривые индентирования крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой:

а – ВК6СН; б – ВК6СС

Разработанные твердые сплавы с наномодифицированной связкой составов ВК6СН и ВК6СС обладали усредненными значениями твердости связки в 5,48 и 5,76 ГПа соответственно. Образец с большим содержанием функциональных добавок (ВК6СС) имел большую твердость связывающей фазы, что вероятнее всего обусловлено большим содержанием растворенного вольфрама в связке, а также большей объемной долей нановыделений.

#### 7.5 Исследование магнитных свойств иерархических крупнозернистых твердых сплавов

Объектом исследования в настоящем разделе являлись крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой

Коэрцитивная сила образцов измерялась на приборе Koerzimat Förster 1.097 HCl (Германия) согласно стандарту DIN EN ISO 3326. Магнитное насыщение измерялось на приборе Setaram D6025 (Франция) в соответствии со стандартом DIN EN 60404-14.

Традиционно, величина коэрцитивной силы является основным магнитным свойством, характеризующим структуру твердых сплавов. Величина коэрцитивной силы напрямую зависит от толщины прослоек кобальтовой связки в твердых сплавах и поэтому используется для определения зернистости твердых сплавов. Коэрцитивная сила также применяется для выявления наночастиц в связке твердых сплавов, имеющих близкие значения среднего размера зерна карбидной фазы, т.е. является показателем наличия наномодифицированной связки в твердых сплавах. Коэрцитивная сила широко используется для контроля качества серийной продукции в твёрдосплавной промышленности. Другим важным параметром, широко используемым для текущего контроля твердых сплавов в промышленности, является величина магнитного момента или магнитного насыщения. Удельный магнитный момент чистого кобальта  $\sigma_{Co}$  (магнитный момент на единицу массы) составляет  $16,1 \text{ мТ м}^3 \text{ кг}^{-1}$ , а удельное магнитное насыщение кобальта  $4\pi\sigma_{Co}$  составляет соответственно  $201,9 \text{ мТ м}^3 \text{ кг}^{-1}$ . При смешении Co с карбидом вольфрама величина магнитного момента снижается прямо пропорционально количеству добавленного WC. Поэтому в случае, когда порошковая смесь содержит 10 масс. % чистого Co, то величина магнитного момента составляет  $1,61 \text{ мТ м}^3 \text{ кг}^{-1}$ . После спекания твердых сплавов связка на основе Co содержит различные количества растворенного вольфрама, которые в свою очередь определяются содержанием общего углерода в сплаве: чем ниже общее содержание углерода, тем больше вольфрама растворяется в связке. При растворении вольфрама в связке, обусловленном понижением

содержания углерода, магнитное насыщение связки понижается и становится равной величине, рассчитываемой согласно уравнению 7:

$$\sigma_{\text{св.}} = \sigma_{\text{Co}} - 0,275 m_{\text{W}} \quad (7)$$

где  $\sigma_{\text{св.}}$  – удельный магнитный момент связки, мТ м<sup>3</sup> кг<sup>-1</sup>;

$\sigma_{\text{Co}}$  – удельный магнитный момент кобальта, мТ м<sup>3</sup> кг<sup>-1</sup>;

$m_{\text{W}}$  – концентрация вольфрама, растворенного в связке в массовых %;

0,275 – эмпирический коэффициент, мТ м<sup>3</sup> кг<sup>-1</sup> / %

Таким образом, магнитный момент (магнитное насыщение) связки и соответственно твердого сплава в целом монотонно снижается при повышении содержания вольфрама, растворенного в связке, и соответственно понижения содержания углерода. При достижении величины содержания углерода, соответствующего образованию  $\eta$ -фазы, повышения концентрации вольфрама, растворенного в связке, не происходит и дальнейшего понижения величины магнитного момента не должно было бы наблюдаться. В действительности, при дальнейшем понижении содержания углерода после достижения величины, соответствующей образованию  $\eta$ -фазы, падение магнитного момента твердого сплава продолжается. Это связано с тем, что при этом часть Со связывается в немагнитную  $\eta$ -фазу, количество которой повышается в результате снижения содержания углерода. В предельном случае твердого сплава с очень низким содержанием углерода, когда весь Со связывается в немагнитную  $\eta$ -фазу, величина магнитного момента (магнитного насыщения) падает до 0.

С повышением содержания углерода в твердом сплаве до величины содержания углерода, соответствующего образованию свободного углерода, величина магнитного момента повышается вследствие понижения содержания вольфрама, растворенного в связке. После достижения содержания углерода, соответствующего образованию свободного углерода, при дальнейшем повышении содержания углерода, сопровождаемого образованием все больших количеств свободного углерода в микроструктуре твердого сплава, содержания вольфрама, растворенного в связке, остается

Результаты измерения коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и магнитного насыщения ( $M_s$ ) образцов крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой представлены в таблице 20.

Таблица 20 - Магнитные свойства образцов крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой

Магнитные свойства	ВК6-В	ВК6СН	ВК6СС
$M_s, \text{Г} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	9,0	8,7	8,5
$H_c, \text{кА/м}$	4,28	4,71	5,21

Таким образом, образцы крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой имеют увеличенную на 0,43-0,99 кА/м коэрцитивную силу и сниженное на 0,3-0,5 Г·см<sup>3</sup>/г магнитное насыщение относительно крупнозернистого сплава сравнения ВК6-В, не имевшего наномодифицированной связки. Отметим, что одновременное снижение магнитного насыщения и повышение коэрцитивной силы экспериментальных образцов является подтверждением структурных изменений в связующей фазе, которые также были зафиксированы исследованиями тонкой структуры связки методом ПЭМВР.

Таким образом, по результатам проведенных исследований наилучшими свойствами обладает иерархический крупнозернистый твердый сплав с наномодифицированной связкой сплав состава ВК6СН, и он был выбран для аттестации эксплуатационных свойств.

## 7.6 Выводы по главе 7

1. Разработанные твердые сплавы с наномодифицированной связкой составов ВК6СН и ВК6СС обладают усредненными значениями прочности при испытаниях на трехточечный изгиб 2640 и 2560 МПа при комнатной температуре, а при температуре -60 °С 2270 и 2160 МПа соответственно. В то время как у стандартного сплава ВК6-В предел прочности при комнатной температуре равен 2130 МПа и при -60 °С – 2060 МПа.

2. Разработанные твердые сплавы с наномодифицированной связкой составов ВК6СН и ВК6СС обладают усредненными значениями удельного износа в  $1,09 \times 10^{-4}$  и  $1,21 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{об}$ , соответственно. Износостойкость сплава с меньшим содержанием функциональных добавок на 10% выше, чем у сплава ВК6СН. Отметим, что износостойкость сплава ВК6-В с близким размером зерна и полученного в тех же условиях, но без функциональных добавок, составляет  $2,1 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{об}$ , т.е. за счет формирования наномодифицированной структуры связки удалось повысить износостойкость в 1,9 раз.

3. Сплав ВК6СС с большим содержанием функциональных добавок имеет повышенную (5,76 ГПа) по сравнению со сплавом ВК6СН (5,48 ГПа) твердость связующей фазы, что обусловлено большим содержанием растворенного вольфрама в связке, а также большей концентрацией нановыделений.

4. Крупнозернистые твердые сплавы с наномодифицированной связкой имеют увеличенную на 0,43-0,99 кА/м коэрцитивную силу и сниженное на 0,3-0,5 Г·см<sup>3</sup>/г магнитное насыщение по сравнению с серийным крупнозернистым сплавом марки ВК6-В.

## ГЛАВА 8. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ИНСТРУМЕНТА, ОСНАЩЕННОГО ИЕРАРХИЧЕСКИМИ КРУПНОЗЕРНИСТЫМИ ТВЕРДЫМИ СПЛАВАМИ

8.1 Стендовые испытания горных резцов, оснащенных крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой

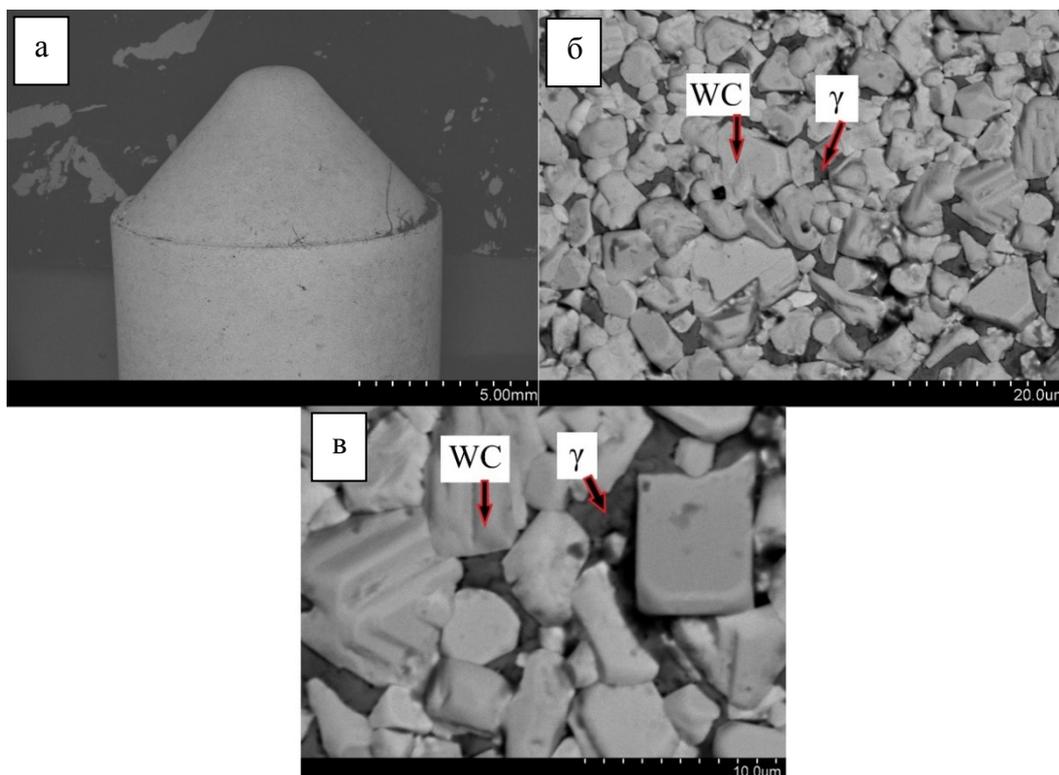
Сравнительный анализ износа инструмента, оснащенного крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой и стандартного твердого сплава ВК6 показал, что образцы инструмента (горные резцы), оснащенные иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой, имеют износостойкость в 1,8 раз выше при разрушении гранита и в 2 раза при разрушении бетона по сравнению с инструментом, оснащенный стандартным крупнозернистым твердым сплавом марки ВК6-В. Результаты износа представлены в таблице 21

Таблица 21 – Износ инструмента (горные резцы), оснащенный иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами и стандартным твердым сплавом

Износ, мм			
Гранит		Бетон	
ВК6-В	ВК6СН	ВК6-В	ВК6СН
0,75 ± 0,04	0,41 ± 0,06 (+80%*)	0,12 ± 0,03	0,06 ± 0,06 (+100%*)

\*по сравнению со сплавом ВК6-В

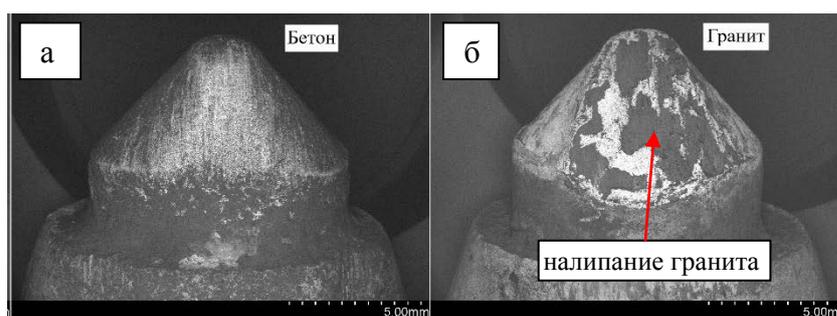
На рисунке 64 представлен общий вид и структура поверхности твердосплавной вставки из иерархического твердого до испытаний. Из рисунка (64а, 64б) видно, что на поверхности твердосплавной вставки присутствуют как зерна карбида вольфрама, так и связующая фаза на основе кобальта.



а – общий вид вставки, б – увеличение x1000, в – увеличение x2000

Рисунке 64 – Общий вид твердосплавного резца из сплава ВК6СН до испытаний

На рисунке 65 представлен общий вид твердосплавных резцов после испытаний по резке гранита и бетона инструмента, оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами.



а - после резки бетона, б – после резки гранита

Рисунке 65 - Общий вид твердосплавных резцов ВК6СН после обработки бетона (а) гранита (б)

Из рисунка 65 видно, что наиболее интенсивный износ имел горный резец после резки гранита, на котором также видны налипания горной породы вследствие высоких температур, возникающих на поверхность резца. При резании бетона износ инструмента

менее интенсивный ввиду меньшей абразивности материала, поэтому на поверхности резца наблюдаются лишь многочисленные царапины.

Фотографии поверхности износа горных резцов после резки бетона и гранита, оснащенных иерархическими твердыми сплавами показано на рисунках 66-67.

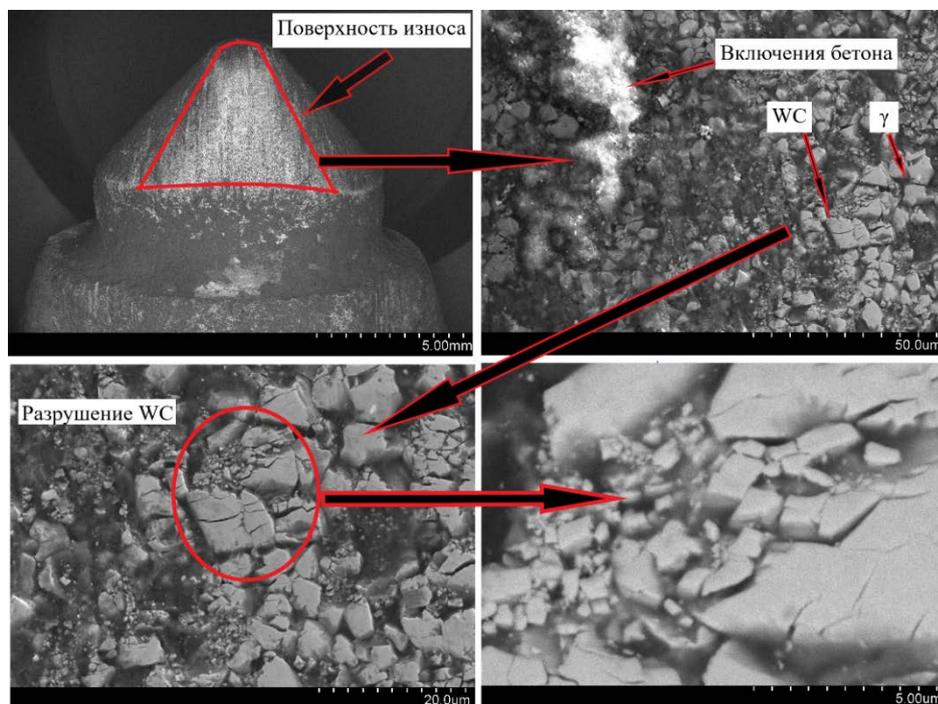


Рисунок 66 – Поверхность износа иерархического твердого сплава после резки бетона

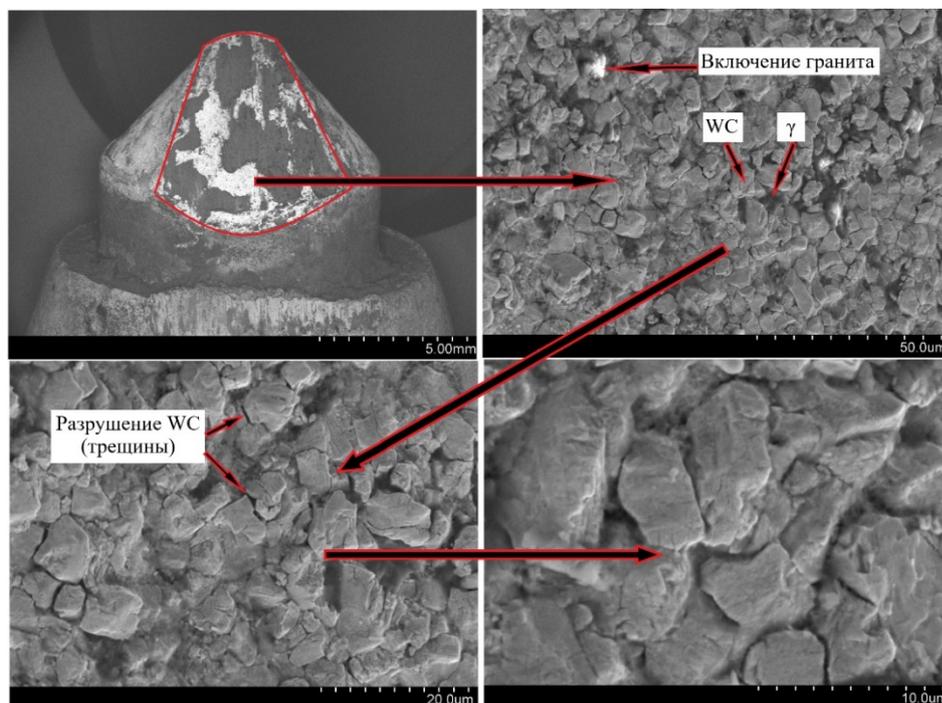


Рисунок 67 – Поверхность износа иерархического твердого сплава после резки гранита

При резке бетона в твердом сплаве наблюдаются многочисленные трещины в зернах карбида вольфрама, истирание отдельных зерен WC, отрыв зерен WC и их агломератов, а также дробление зерен WC.

Исследование поверхности износа после резке гранита показало, что механизм износа схож с механизмом при резке бетона, однако наличие трещин в зернах карбида вольфрама не наблюдается. Трещины в данном случае проходят по границам зерен WC-WC. Можно предположить, что износ при резке гранита главным образом проходит из-за образования трещин Пламквиста с последующим отслаиванием слоев материала, то есть удаляются микрообъемы материала, что приводит к более интенсивному износу твердого сплава.

На рисунке 68 представлено изображение поверхности износа горного резца, оснащенного твердым сплавом ВК6-В.



Рисунок 68 – Поверхность износа горного инструмента, оснащенного стандартным твердым сплавом ВК6-В после резки гранита

Как видно из рисунка 68, стандартный твердый сплав имеет большую поверхность износа, а также скол резца, что говорит о закритических режимах эксплуатации для данного сплава по сравнению с иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой, в которых сколов поверхности резца не наблюдается.

По результатам испытаний составлен акт, представленный в Приложении И.

## 8.2 Термомеханические свойства иерархических крупнозернистых твердых сплавов

В качестве объекта исследования был выбран иерархический крупнозернистый твердый сплав состава ВК6СН. В качестве объекта сравнения был выбран сплав WC-6,2%Со, для изготовления которого использовался узкофракционный классифицированный порошок карбида вольфрама, поэтому рассматриваемые сплавы имели близкий средний размер карбидного зерна.

На рисунке 69 представлена зависимость скорости ползучести  $d\varepsilon/dt$  от абсолютной температуры  $T$ . Для сплавов WC-6,2%Со и ВК6СН регрессионные уравнения среднетемпературной ползучести имеют вид  $d\varepsilon/dt = 4 \cdot 10^{-8} e^{0,0127T}$  и  $d\varepsilon/dt = 4 \cdot 10^{-8} e^{0,0093T}$  соответственно. Величина  $n = 4 \cdot 10^{-8} e^{0,0127T} / 4 \cdot 10^{-8} e^{0,0093T} = e^{0,0034T}$ , будет показывать во сколько раз установившаяся скорость ползучести при температуре  $T$  и фиксированной нагрузке на образец 1900 МПа у сплава WC-6,2%Со выше, чем у иерархического сплава ВК6СН. Из температурной зависимости параметра  $n$ , представленной на рисунке 70, видно, что в интервале температур 400 - 800 К иерархический крупнозернистый сплав обладает от 4 до 15 раз меньшей скоростью ползучести, чем сплав WC-6,2%Со.

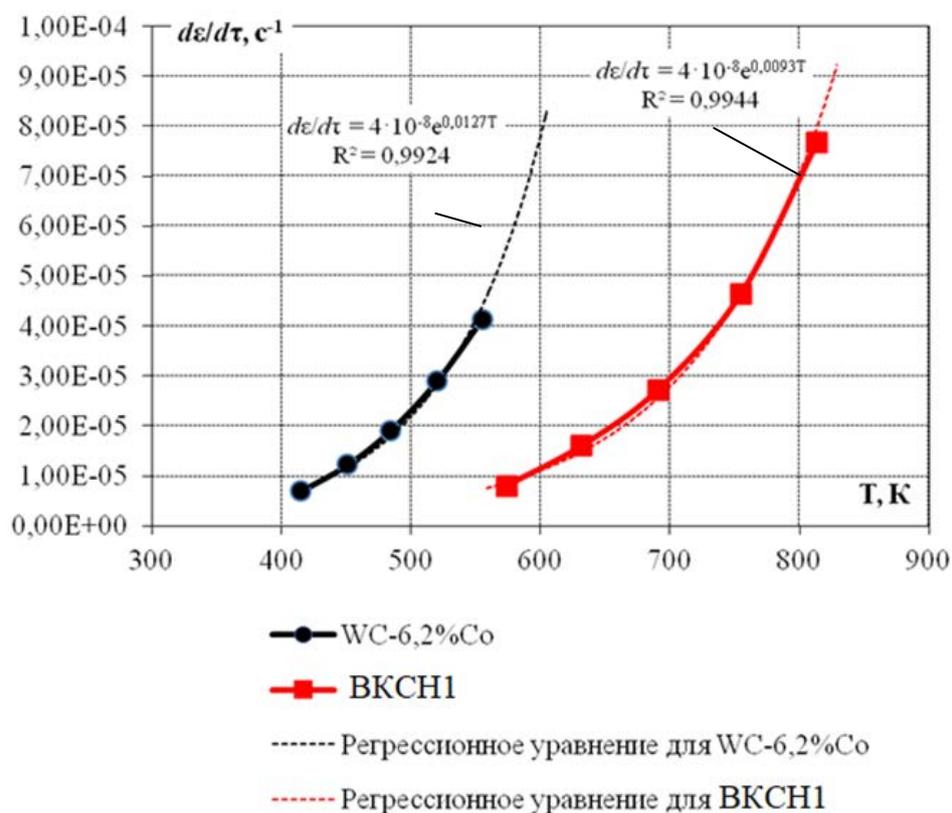


Рисунок 69 – Зависимость скорости ползучести  $d\varepsilon/dt$  от абсолютной температуры  $T$  при сжимающей нагрузке на образец 1900 МПа

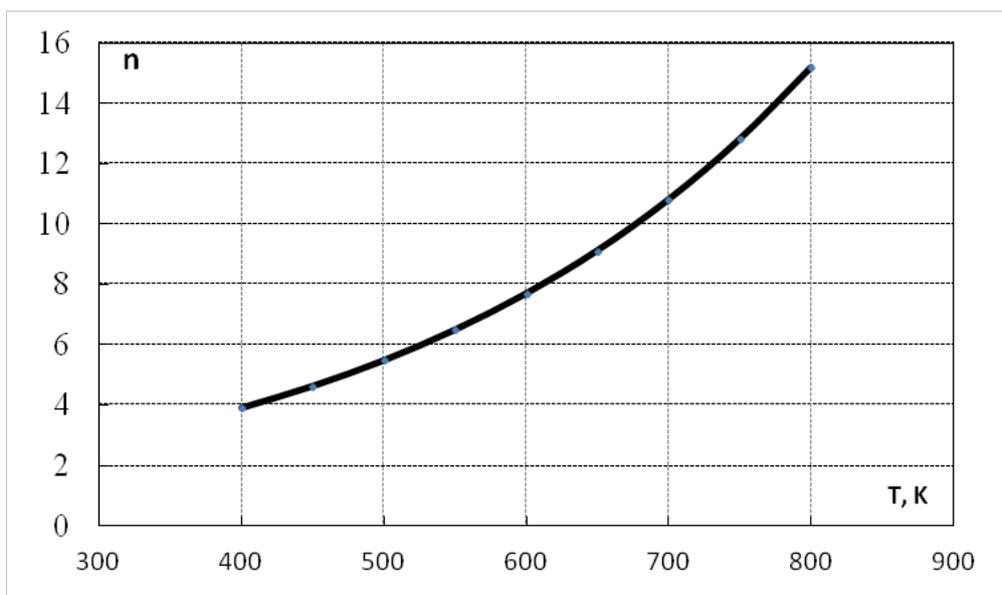


Рисунок 70 – Отношение установившихся скоростей ползучести от абсолютной температуры при нагрузке на образец 1900 МПа для сплавов WC-6,2%Co и BK6CH.

Сохранность высокого сопротивления ползучести иерархического твердого сплава в интервале температур 181-800 °С указывает на то, что формирующиеся в связующей фазе наночастицы термически стабильны. По результатам испытаний составлен акт, представленный в Приложении К.

### 8.3 Выводы по главе 8

1. Образцы инструмента (горные резцы), оснащенные иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой, имеют износостойкость в 1,8 раз выше при разрушении гранита и в 2 раза при разрушении бетона по сравнению с инструментом, оснащенный стандартным крупнозернистым твердым сплавом марки BK6.

2. Результаты термомеханических испытаний показали, что в интервале температур 400 - 800 К иерархический крупнозернистый сплав обладает от 4 до 15 раз меньшей скоростью ползучести, чем сплав WC-6,2%Co.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработан метод изготовления особо однородного крупнозернистого порошка WC с заданным гранулометрическим составом дисперсностью 5-15 мкм.

2. Проведены комплексные материаловедческие исследования образцов высококобальтовых легированных сплавов, моделирующих связующую фазу твердых сплавов, в которых возможно формирование наноструктур. Показано, что для большинства модельных кобальтовых сплавов, содержащих карбид тантала в количестве 1,6-5,6%, в структуре присутствует вторая карбидная фаза на основе карбида тантала, причем морфология этой фазы зависит от содержания карбида тантала в сплаве. Установлено, что с увеличением содержания углерода в модельном сплаве твердость сплава уменьшается. Твердость связки модельных образцов с пониженным содержанием углерода, содержащих различные количества TaC возрастает с увеличением концентрации TaC. Концентрация вольфрама в связке твердого сплава увеличивается с понижением углерода в сплаве и не зависит от концентрации TaC, которая достигает 19 %.

3. Проведено исследование влияния режимов вакуум-компрессионного спекания на структуру и свойства образцов крупнозернистого твердого сплава с различной концентрацией легирующих функциональных добавок. Оптимальным режимом вакуум-компрессионного спекания являются температура  $T_{\text{спек.}} = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , при которой пористость не превышает 0,02 %. Анализ образцов методом оптической микроскопии после спекания при температурах 1450 и 1475  $^\circ\text{C}$  показал, что структуры образцов, характеризующиеся высокой степенью обезуглероживания, состоят из трех фаз: WC,  $\gamma$ -фаза на основе Co и  $\eta$ -фаза. В сплавах с высокой концентрацией карбида тантала присутствует вторая карбидная фаза (Ta, W)C. Наилучшее сочетание твердости и трещиностойкости имеет сплав BK6CH 11,1 ГПа и  $16,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , соответственно.

4. Исследовано влияние режимов термообработки на структуру и свойства образцов крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих добавок. Показано, что длительность термообработки слабо влияет на трещиностойкость и твердость сплава BK6-B. Термическая обработка образцов с различной концентрацией легирующих добавок приводит к росту твердости и трещиностойкости. Максимальные значения твердости и трещиностойкости зафиксированы для сплава BK6CH, которые составили 11,7 ГПа и  $18,6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ , соответственно. С помощью высокопрецизионных методов просвечивающей электронной микроскопии связующей фазы в сплавах BK6CH и BK6CC обнаружены выделения фазы  $\text{Co}_6(\text{W}, \text{Ta})_6\text{C}$  в виде наночастиц размером 1-4 нм.

5. Исследованы магнитные свойства разработанных крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих добавок в сравнении со стандартным сплавом ВК6-В ( $M_s = 9,0$  и  $H_c = 4,28$ ). В сплавах ВК6СН и ВК6СС после термообработки отмечен заметный прирост (более чем на  $0,5$  кА/м) коэрцитивной силы и снижение магнитного насыщения (магнитное насыщение для ВК6СН и ВК6СС  $M_s = 8,7$  и  $8,5$  Г·см<sup>3</sup>/г, коэрцитивная сила  $H_c = 4,71$  и  $5,21$  кА/м, соответственно), что обусловлено структурными изменениями в связующей фазе.

6. Проведены сравнительные испытания крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой. Установлено, что сплавы ВК6СН и ВК6СС характеризуются повышенными значениями твердости ( $11,7$  и  $11,5$  ГПа), прочности ( $2640$  и  $2560$  МПа), прочности при  $-60$  °С ( $2270$  и  $2160$  МПа), трещиностойкости ( $18,5$  и  $17,1$  МПа м<sup>0,5</sup>), износостойкости ( $1,09 \times 10^{-4}$  и  $1,21 \times 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/об), соответственно

7. Проведены сравнительные испытания горных резцов, оснащенных крупнозернистыми твердыми сплавами. Установлено, что горные резцы, оснащенные сплавами с наномодифицированной связкой, имеют износостойкость в  $1,8$  раз выше при резке гранита и в  $2$  раза при резке бетона по сравнению со сплавом ВК6-В.

8. Термомеханические испытания показали, что в интервале температур  $400 - 800$  К разработанный сплав обладает от  $4$  до  $15$  раз меньшей скоростью ползучести, чем сплав ВК6-В.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Metallurgy, 1976;
2. Панов В.С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2004.
3. Курлов А.С., Ремпель А.А., Благовещенский Ю.В., Твердые сплавы WC 6% масс % СО и WC 10 масс. % СО на основе нанокристаллических порошков. Доклады академии наук. М.: Российская академия наук – 2011. – Т. 439 – № 2 – С. 215-220
4. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. М.: Изд-во «Руда и металлы», 2005.
5. I.Konyashin. Cemented Carbides for Mining, Construction and Wear Parts, Comprehensive Hard Materials, Elsevier Science and Technology, Editor-in-Chief V.Sarin, 2014, 425-251.
6. Kreimer G. S. Strength of hard alloys. New York, USA: Consultants Bureau, 1968
7. Herber R.-P., Schubert W.-D., Lux B. Hardmetals with «rounded» WC grains. Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 24 (2006) 360-364.
8. Akerman J. and Ericson T (1997) Cemented carbide body with improved high temperatures and thermomechanical properties. US patent 6,126,709.
9. Doi H, Nishigaki K. Binder phase strengthening through precipitation of intermetallic compound in titanium carbide base cermet with high binder concentration. Moder Dev Powd Met, 11, 1977, P 525.
10. Nishigaki K, Yoshimura H, Doi H. Effect of aluminum nitride additions on the mechanical and cutting properties of Ti(C0.7N0.3)–15Ni–8Mo alloy. J Jap Soc Powder Powd Met, 27(1980)50.
11. Hornbogen E. Dispersion hardening—the oldest nanotechnology, Metall;55(2001)522.
12. ГОСТ 3882-74. Сплавы твёрдые спечённые. Марки. Введён с 01.01.76. - М.: Изд. стандартов, 1976. – 10 с.
13. Mukhopadhyay A., Basu B. Recent developments on WC-based bulk composites //Journal of Materials Science. – 2011. – Т. 46. – №. 3. – С. 571-589.
14. Г.В. Самонов, Я.С. Уманский. Твердые соединения тугоплавких металлов. М.: Metallurgizdat – 1957 – 388 с. с илл.
15. Р. Киффер, Ф. Бенезовский. Твердые материалы. Пер. с нем. М.: Metallurgy – 1968 - 384 с. с илл.

16. Cha SI, Hong SH. Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by sparkplasma sintering by spark plasma sintering process. *Mater SciEng A* 2003;356:381–9.
17. Zhao JF, Holland T, Unuvar C, Munir ZA. Sparking plasma sintering of nanometric.
18. Фальковский В.А. Технология и методы контроля производства твердых сплавов. Часть 1. Современная технология производства твердых сплавов. Учебное пособие. // М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2011. – 78 с.
19. Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Боровский Г.В., Клячко Л.И., Абрамов А.В. Наноструктурные твердые сплавы для создания инструмента с повышенными эксплуатационными свойствами // Сб. тез. докл. Международного форума по нанотехнологиям "Rusnantech-2008". - Москва, 2008.
20. Penrice TW. Alternative binders for hard metals. *Carbide Tool J* 1988;20(4):12–5.
21. Holleck H. Annual Report, Aufbau, Herstellung, und Eigenschaften hochschmelzender Verbindungen and Systeme (Harstoffe und Hartmetalle), KfK-Ext. 6/78-1, Institute for Materials and Solid State Research, Kernforschungszentrum in Karlsruhe, Germany 1977; 57–65 including English translation of Oberacker R. et al., "Properties of tungsten carbide hard metals with Fe–Co–Ni binder alloys, part I: effect of the composition, including carbon content," 57–65.
22. Takeda S. *Technol Rep Tohoku Imp Univ* 1931;10:42–92.
23. Rautala P, Norton JT. Tungsten–cobalt–carbon system. *Trans AIME* 1952;194: 1045–50.
24. Pollock CB, Stadelmaier HH. The eta carbides in the Fe–W–C and Co–W–C systems. *Metall Trans* 1970; 1:767–70.
25. Gruter M. Thesis: Untersuch ungen in den Systemen Co–C, Co–WC. Germany, Münster 1959.
26. Guillermet AF. Thermodynamic properties of the Co–W–C system. *Metall Trans* 1989;20A:935–56.
27. Guillermet AF. Composition dependence of the Curie temperature of Co–W–C alloys predicted from thermodynamic data. *Z fuer Metallkunde Mater Res Adv* 1989;80(8):549–55.
28. Markström A, Sundman B, Frisk K. A revised thermodynamic description of the Co–W–C system. *J Phase Equilib Diffus* 2005;26(2):152–60.
29. Chaporova IN, Shchetlina YeA. Investigations of the carburizing process in tungsten carbide hard alloys with cobalt and nickel. *Hard Met Prod Technol Res USSR* 1964:196–211.
30. Jia K, Fischer TE, Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC–Co composites. *Nanostruct Mater* 1998;10(5):875–91.
31. Tracey VA. Nickel in hardmetals. *Refract Met Hard Mater* 1992; 11:137–49.

32. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. — Новосибирск: Наука, 1991. -С184.
33. Sona Kim, Jong-Ku Park и Dokyol Lee. Effect of grain motion on the coarsening of WC grains in the carbon-saturated liquid matrix during liquid phase sintering of WC-Co alloys. // *Scripta Materialia*, 1998, vol. 38, № 10, p.1563-1569.
34. Michael Sommer, Wolf-Dieter Schubert, Erich Zobetz, Peter Warbichler. On the formation of very large WC crystals during of ultrafine WC-Co alloys. // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2002, № 20(1), p. 41-50.
35. Peng Y., Buchegger C., Lengauer W., Du Y., Zhou P. Solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co-based cemented carbides: Thermodynamic calculations compared to experimental data. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 61. P. 121-127.
36. Pötschke J., Gestrich T., Richter V. Grain growth inhibition of hardmetals during initial heat-up. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 72. P. 117-125.
37. Lukas L., Roman H., Christoph B., Marcel B., Walter L. Solid-state solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co and WC-MC-Co hardmetals. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 675. P. 407-415.
38. Buchegger C., Lengauer W., Bernardi J., Gruber J., Ntaflos T., Kiraly F., Langlade J. Diffusion parameters of grain-growth inhibitors in WC based hardmetals with Co, Fe/Ni and Fe/Co/Ni binder alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49. P. 67-74.
39. Huang S.G., Liu R.L., Li L., Van der Biest O., Vleugels J. NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC-Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. Iss. 5. P. 389-395,
40. Kawakami M., Kitamura K. Segregation layers of grain growth inhibitors at WC/WC interfaces in VC-doped submicron-grained WC—Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 52. P. 229-234.
41. Wei Su, Ye-xi Sun, Hai-lin Yang, Xian-qi Zhang, Jian-ming Ruan. Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse-grained WC-9Co cemented carbides. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2015. Vol. 25. Iss. 4. P. 1194-1199.
42. Yang D.-Y, Kang S.-J. Suppression of abnormal grain growth in WC-Co via pre-sintering treatment, *Int. J.Refract. Met. Hard Mater.*, 27(2009) 90-94.
43. Konyashin I., Eschner T, Aldinger F, SENCHIHIN V, Cemented Carbides with Uniform Microstructure. *Z. Metallkd.* 90(1999) 403-406
44. Gustafson P, Wandenstroem M., Norgren S. Manufacture of fine-grained WC-Co alloy by sintering under nitrogen before pore closure. European patent application EP1500713 (2004)

45. Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Weirich T., Dorn F., Sologubenko A., On the mechanism of WC coarsening in WC-Co hardmetals with various carbon contents. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* 27 (2009) 234-243.
46. Dong-Yeol Yang, Suk-Joong L. Kang Suppression of abnormal grain growth in WC – Co via pre-sintering treatment // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2009. Vol. 27. P. 90–94.
47. Schreiner M., Schmitt Th., Lassner E., Lux B. On the origin of discontinuous grain growth during liquid phase sintering of WC – Co cemented carbides // *Powder Met. Int.* 1984. Vol. 16. P. 180–183.
48. Mannesson K., Borgh I. Et al. Abnormal grain growth in cemented carbides – Experiments and simulations, *Int. J.Refract. Met. Hard Mater.*, 29(2011) 488-494
49. Nie Hongbo, Zeng Qisen, Zheng Jianping, Wen Xiao, Yu Yang. The preparation, preparation mechanism and properties of extra coarse-grained WC – Co hardmetals // *Metal Powder Report*. 2017. Vol. 72, Iss. 3. P. 188–194.
50. Konyashin I., Eschner T, Aldinger F, Senchihin V, Cemented Carbides with Uniform Microstructure. *Z. Metallkd.* 90(1999) 403-406
51. Авдеенко Е. Н., Замулаева Е. И., Зайцев А. А. Исследование процессов размола и классификации крупнозернистого порошка карбида вольфрама // *Цветные металлы*, 2018, № 8, С. 90-96
52. Kreimer G. S. *Strength of hard alloys*. New York, USA: Consultants Bureau, 1968
53. Exner H., Gurland J. A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloy. *Powder Met.*, 13 (1970) 13-31.
54. Berger S., *Nanocrystalline materials: A study of WC based hard metals* / S. Berger, R. Porat, R. Rosen // *Progr. Mater. Sci.* 1997. V. 42, No 1–4. P. 311–320
55. Gurland J, Bardzil P., Relation of strength, composition, and grain size of sintered tungsten-carbide-cobalt alloys. *J. Metals*, 7(1955) 311-315
56. Schatt W., Wieters K.P., Kiebach B. *Pulvermetallurgie*. Würzburg, Germany: Springer, 2007.
57. Terry C.J. Makrocrystalline tungsten monocarbide powder and process for production, US patent 4,834,963 (1989)
58. Terry C, Morris J. Macrocrystalline thermit process revealed. *Met. Powder Rep.*, December 1999, 22-26
59. Greenfield M. Sintered hard-alloy composites and tools manufactured with microstructural zones by grain refining US Patent 5,623,723 (1997)

60. Suzuki H., Kubota H. The influence of binder phase composition on the properties of WC-Co cemented carbides // *Plnaseberichte für Pulvermetallurgie*. 1966. Vol. 14. P. 96-109.
61. Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Cooper R., Mazilkin A., Straumal B., Aretz A. Hardmetals with nano-grain reinforced binder: Binder fine structure and hardness. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 26(2008) 583-588
62. Бондаренко В.П., Лисовский А.Ф., Прокопий Н.М. // *Інструментальний світ*. 2007. № 1 (33). С. 13.
63. Kenneth J.A. *World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials. Intern. Carbide Data*, 1992.
64. Peng Y., Buchegger C., Lengauer W., Du Y., Zhou P. Solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co-based cemented carbides: Thermodynamic calculations compared to experimental data // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016. Vol. 61. P. 121–127.
65. Pötschke J., Gestrich T., Richter V. Grain growth inhibition of hardmetals during initial heat-up // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2018. Vol. 72. P. 117–125.
66. Lukas L., Roman H., Christoph B., Marcel B., Walter L. Solid-state solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co and WC-MC-Co hardmetals // *Journal of Alloys and Compounds* .2016. Vol. 675. P. 407-415.
67. Buchegger C., Lengauer W., Bernardi J., Gruber J., Ntaflos T., Kiraly F., Langlade J. Diffusion parameters of grain-growth inhibitors in WC based hardmetals with Co, Fe/Ni and Fe/Co/Ni binder alloys // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 49. P. 67-74.
68. Huang S.G., Liu R.L., Li L., Van der Biest O., Vleugels J. NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC–Co hardmetals // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2008. Vol. 26. Iss. 5. P. 389-395,
69. Kawakami M., Kitamura K. Segregation layers of grain growth inhibitors at WC/WC interfaces in VC-doped submicron-grained WC–Co cemented carbides // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 52. P. 229-234.
70. Wei Su, Ye-xi Sun, Hai-lin Yang, Xian-qi Zhang, Jian-ming Ruan Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse grained WC–9Co cemented carbides // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015. Vol. 25. Iss. 4. P. 1194-1199.
- 71 Park Y.J., Hwang N.M., Yoon D.Y. Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1996. Vol. 27, Iss. 9, P. 2809–2819.

- 72 Wang Y., Heusch M., Lay S., Allibert C.H. Microstructure Evolution in the Cemented Carbides WC-Co I. Effect of the C/W Ratio on the Morphology and Defects of the WC Grains // *Physica Status Solidi Applied Research*. 2002. Vol 193. Iss. 2. P. 271-283.
73. Панов В.С., Зайцев А.А. Твердые сплавы WC-Co, легированные карбидом тантала // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2015. № 2, С. 44-48.
74. Weidow X. J., Andrén H.O. Grain and phase boundary segregation in WC-Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. P. 38-43.
75. Jonsson H. Studies of the binder phase in WC-Co cemented carbides heat-treated at 650°C // *Pow. Met.* 1972. Vol. 15. P. 1-10.
76. Jonsson H. Studies of the binder phase in WC-Co cemented carbides heat-treated at 950°C // *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*. 1975. Vol. 23 P. 37-55.
77. Konyashin I., Lachmann F., Ries B., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Kübel Chr., Llanes L., Baretzky B. Strengthening zones in the Co matrix of WC-Co cemented carbides // *Scripta Materialia*. 2014. Vol. 83. P. 17-20.
78. Kirklin S., Saal J. E., Hegde V. I., Wolverton C. High-throughput computational search for strengthening precipitates in alloys // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 102. P. 125-135.
79. D.L. Tillwick, I. Joffe, Precipitation and magnetic hardening in sintered WC-Co composite materials, *J. Phys. D* 6 (1973) 1585. // Grewe, J. Kolaska, Gezielte Einstellungen von Lösungszuständen in der Binderphase technischer Hartmetalle und Folgerungen daraus, *Metall.* 7 (1981) 563.
80. Binary Alloy Phase Diagrams, T. Maassalski, J. Murray, L. Bannelz, H. Baker (Eds.), American Society for Metals, Ohio, 1986.
81. S.Veprek, P.Nesladek et al. *Nanostructured Materials*, 10(1998)679.
82. V.Richter and M.v.Ruthendorf. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.*, 17(1999) 141.
83. L.Gao and B.Kear. *Nanostr. Mater.*, 9(1997)205.
84. G.Gore-Muginstein, S.Berger and A.Rosen. *Nanostructured Materials*, 10(1998)795.
85. P.Arato, L.Bartha, et al. *Nanostructured Materials*, 10(1998)245.
86. S.Berger, R.Porat and R.Rosen. *Prog. Mater. Sci.*, 42(1997)311.
87. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. // М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005, 416 с.
88. *Новые материалы*. Коллектив авторов под ред. Карабасова Ю.С. // М.: МИСИС, 2002, 736 с.

89. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы.//М.: издательский центр «Академия», 2005, 192 с.
90. P. Arato, L. Bartha, R. Porat, S. Berger, и A. Rosen. Solid and liquid phase sintering nanocrystalline WC/Co hardmetals. // NanoStructured Materials, 1998, vol. 10, № 2, p. 245-255.
- 91 Ma Xueming, Zhao Ling, Ji Gang, Dong Yuanda. Preparation and structure of bulk nanostructured WC-Co alloy by high energy ball-milling. // Journal of Materials
92. Sun Lan, Xiong Ji, Guo Zhixing, Effects of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on microstructures and properties of WC-8Co hard metals, Advanced Materials Research (Zuerich, Switzerland) (2010), 97-101(Pt. 2, Manufacturing Science and Engineering I), 1649-1652.
93. Патент ФРГ DE19810533A1, W.Bryant, Schneideinsatz zum Fräsen von Titan und Titanlegierungen. B23B 27/16.
94. Заявка на патент США US2009-0133534, S. Kang, Solid-solution powder, method to prepare the solid-solution powder, cermet powder including the solid-solution powder, method to prepare the cermet powder and method to prepare the cermet. B32B-15/02.
95. Европейский патент EP19231154, Y. Zhang и др. Hybrid carbon nanotube reinforced composite bodies. B22F 1/00.
96. Европейский патент EP1923475, G. Zhan и др. Polycrystalline composites reinforced with elongated nanostructures. B22C 26/00.
97. Европейский патент EP1923476, Y. Zhang и др., Nano-reinforced WC-Co for improved properties. C22C 29/06.
98. I. Konyashin, F. Schäfer, R. Cooper, B. Ries, J. Mayer, T. Weirich, Novel Ultra-Coarse Hardmetal Grades with Reinforced Binder for Mining and Construction Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 23 (2005)225.
99. I. Konyashin, R. Cooper, B. Ries, German patent 10258537 (2006).
100. I. Konyashin, R. Cooper, B. Ries, European patent 1520056 (2004).
101. I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann, European patent WO2012/130851 (2012).
102. I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann, USA patent US2006/0093859 (2006).
103. I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann, European patent WO2012/004292 (2012).
104. I.Koynashin, S. Hlawatschek, B. Ries, A hard-metal body, EP 2 401 099 (2009).
105. I.Konyashin, B. Ries Cemented Carbide Material Containing Nanoparticles, EP 2691198 (2013)
106. I.Konyashin, B.Ries, F.Lachmann, Cemented carbide and process for producing same, WO 2011/058167 (2011).

107. I. Konyashin, B. Ries, S. Hlawatschek, A. Mazilkin, Novel industrial hardmetals for mining, construction and wear applications, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, Vol.71, 2018, P. 357-365
108. C. Wirmark, G.L. Dunlop, Phase transformation in the binder phase of Co-W-C cemented carbides, *Proc. Int. Conf. Sci. Hard Mater.*, Eds.: R.K.Viswandham, D. Rouclihle and J. Gurland, Plenum, New York, 1983, 311-327.
109. D.L. Tillwick, I. Joffe, Precipitation and magnetic hardening in sintered WC-Co composite materials, *J. Phys. D* 6 (1973) 1585.
110. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // *МиТОМ*. – 2000. –№ 8. – С. 16 – 19.
111. ГОСТ 2999-75 СТ СЭВ 470-77. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – Москва: Издательство стандартов, 1987.
112. Z. Zak Fang, M.C. Koopman, H. Wang, Cemented tungsten carbide hardmetal - an introduction, in: V.K. Sarin (Ed.), *Comprehensive Hard Materials*, Elsevier Ltd, Oxford, 2014, pp. 123–135.
113. I. Konyashin, B. Ries, Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part II: laboratory performance tests on rock cutting and drilling, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 45 (2014) 230–237.
114. Almond E.A., Lay L.A., Gee M.G, Comparison of sliding and abrasive wear mechanisms in ceramics and cemented carbides. *Science of Hard Materials, Proceedings of the International Conference. Rhodes, Greece, Iss. 75, 1986, P. 919-948*
115. Larsen-Basse J, Devnani N. *Science of Hard Materials. In: Proceedings of second international conference on the science of hard materials. Institute of Physics Conference Series Number 75; 1986. p. 883–95.*
116. H. Feld, P. Walter. Contribution to the understanding of mineral hard metal abrasive wear. *Powder Metall Int*, 7 (1975), pp. 188-190
117. S.F. Wayne, J.G. Baldoni, S.T. Buljan. Abrasion and erosion of WC-Co with controlled microstructures. *Tribol Trans*, 33 (1990), pp. 611-617
118. K. Jia, T.E. Fischer. Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides. *Wear*, 200 (1996), pp. 206-214
119. D.G.F. O'Quigley, S. Luyckx, M.N. James. An empirical ranking of a wide range of WC-Co grades in terms of their abrasion resistance measured by the ASTM standard B 611-85 test. *Int J Refract Met Hard Mater*, 15 (1997), pp. 73-79
120. ASTM B611-85, Standard test method for the abrasive wear resistance of cemented carbides. *Annual book of ASTM standards, vol. 02.05; 1995. p. 326–7.*

121. ASTM G65-94, Standard test for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus. Annual book of ASTM standards, vol. 03.02. ASTM; 1996.
122. Gee MG, Gant AJ, Byrne WP. An NPL rotating wheel abrasion test. NPL Measurement Note, CMMT(MN)30, November 1998.
123. Gee MG, Gant A, Byrne LP, Roebuck B. Abrasion and reciprocating wear of hardmetals and ceramics, NPL Report CMMT(A) 166, May 1999.
124. M. Herr, T. Sailer, H.G. Sockel, R. Schulte, H. Feld, L.J. Prakash. Characterisation of wear properties of ultrafine-grained hardmetals using a special abrasive wheel test. Int J Refract Met Hard Mater, 19 (2001), pp. 371-379
125. A.J.Gant, M.G.Gee. Abrasion of tungsten carbide hardmetals using hard counterfaces. Int J Refract Met Hard Mater, 24 (2006), pp. 189-198

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСИС»

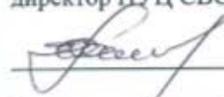


УТВЕРЖДАЮ  
Директор НИТУ «МИСиС»  
по науке и инновациям  
М.Р. Филонов  
«24» октября 2017 г.

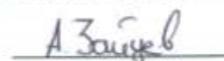
**МЕТОДИКА  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ ПАРТИИ ОСОБО ОДНОРОДНОГО  
КРУПНОЗЕРНИСТОГО ПОРОШКА WC С ЗАДАННЫМ  
ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИМ СОСТАВОМ  
№ 0156/1-2017**

От НИТУ «МИСиС

Заведующий кафедрой ПМиФП,  
директор НУЦ СВС

 Е.А. Левашов

Ст. преп. кафедры ПМиФП,  
с.н.с. НУЦ СВС

 А.А. Зайцев

Инв. № подл.	Подл. и дата
Взам. инв. №	Подл. и дата
Инв. № дубл.	Подл. и дата

Москва 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
1	Вводная часть _____	408
2	Технологическая схема получения лабораторной партии особо однородного крупнозернистого порошка WC с заданным гранулометрическим составом _____	409
3	Характеристика основных и вспомогательных материалов _____	410
4	Характеристика основного оборудования, приборов и приспособлений _____	411
5	Описание технологического процесса _____	412
5.1	Навеска порошков _____	412
5.2	Деагломерация _____	412
5.3	Классификация деагломерированного порошка _____	412
5.4	Приемка, контроль и упаковка лабораторной партии особо однородного крупнозернистого порошка WC _____	413
6	Требования к лабораторной партии _____	414
7	Основные правила техники безопасности _____	414
8	Перечень нормативно-технической документации _____	415

Изм. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

МЕТОДИКА № 0156/1-2017								
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата.	<b>ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ ПАРТИИ ОСОБО ОДНОРОДНОГО КРУПНОЗЕРНИСТОГО ПОРОШКА WC</b>	Лит.	Лист	Листов
Разраб.	Зайцев	А.З. Зайцев		21.10.17			2	10
Пров.	Левашов			21.10.17	<b>НИТУ «МИСиС»</b>			
№ контр.	Петржик			21.10.17				
Утверд.	Филонов			21.10.17				

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б



# СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

***Способ получения узкофракционного  
монокристаллического порошка карбида вольфрама для  
производства инструмента из крупнозернистых твердых  
сплавов, работающего в условиях Арктики***

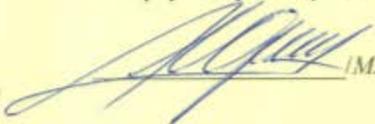
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Левашов Евгений Александрович,  
Зайцев Александр Анатольевич,  
Коняшин Игорь Юрьевич,  
Замулаева Евгения Игоревна,  
Авдеев Евгений Николаевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»  
№ 10-164-2018 ОИС от «10» октября 2018 г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р.Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ В

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2687355

**Способ получения твердых сплавов с округлыми зернами карбида вольфрама для породоразрушающего инструмента**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Леваинов Евгений Александрович (RU), Коняшин Игорь Юрьевич (RU), Зайцев Александр Анатольевич (RU), Авдеенко Евгений Николаевич (RU), Замулаева Евгения Игоревна (RU)*

Заявка № 2018135769

Приоритет изобретения 10 октября 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 13 мая 2019 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 10 октября 2038 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

 Г.П. Ильев



## ПРИЛОЖЕНИЕ Г



### **СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

***Составы и способ получения однородных смесей  
узкофракционного монокристаллического порошка карбида  
вольфрама с кобальтом и легирующими функциональными  
добавками***

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Левашов Евгений Александрович,  
Зайцев Александр Анатольевич,  
Коняшин Игорь Юрьевич,  
Замулаева Евгения Игоревна,  
Авдеев Евгений Николаевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»  
№ 03-340-2019 ОИС от "30" мая 2019 г



Проректор по науке и инновациям

  
/М.Р.Филонов/

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д



# СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

**Способ получения особо однородных крупнозернистых  
твердых сплавов с функциональными добавками  
вольфрама и карбида тантала**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Левашов Евгений Александрович,  
Зайцев Александр Анатольевич,  
Коняшин Игорь Юрьевич,  
Замулаева Евгения Игоревна,  
Авдеевко Евгений Николаевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»  
№ 04-340-2019 ОИС от "30" мая 2019 г



Проректор по науке и инновациям

  
/М.Р. Филонов/

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е



### **СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

***Способ получения иерархических крупнозернистых  
твердых сплавов с особо однородной структурой и  
наномодифицированной связкой***

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Левашов Евгений Александрович,  
Зайцев Александр Анатольевич,  
Конашин Игорь Юрьевич,  
Замулаева Евгения Игоревна,  
Авдеенко Евгений Николаевич



Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»  
№ 05-340-2019 ОИС от «30» мая 2019 г

Проректор по науке и инновациям

  
М.Р. Филонов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

СОГЛАСОВАНО  
Директор ООО «БИНУР»



К. Клубничкин

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке и инновациям  
НИТУ «МИСиС»



М.Р. Филонов

### АКТ №1

#### исследовательских испытаний

экспериментальных образцов инструмента (горные резцы), оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой, в рамках Соглашения 14.575.21.0156 от 26.09.2017 «Разработка иерархических твердых сплавов с повышенной трещиностойкостью и износостойкостью на основе отечественных крупнозернистых порошков карбида вольфрама с особо однородной структурой и наномодифицированной связкой для нового поколения породоразрушающего инструмента, работающего в условиях Арктики», ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы».

«14» мая 2019 г.

г. Москва

Комиссия в составе:

Председатель

доцент кафедры ПМиФП,  
с.н.с. НУЦ СВС, к.т.н.

А. А.Зайцев

Члены комиссии

с.н.с. НУЦ СВС, к.т.н.  
с.н.с. кафедры ПМиФП  
с.н.с. НУЦ СВС, к.т.н.

Е.И. Пацера  
С. И. Рупасов  
Е. И. Замулаева

Секретарь комиссии

инж. 1 кат. каф. ПМиФП

Ю.Ю. Капланский

назначенная распоряжением по Федеральному государственному автономному образовательному учреждению высшего образования «Национальному исследовательскому технологическому университету «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») от «19» февраля 2019 г. № 26К, в период с «13» мая 2019 г. по «14» мая 2019 г. провела исследовательские испытания экспериментальных образцов инструмента (горные резцы), оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой, изготовленных по Акту № 3 от «05» апреля 2019 г.

#### 1. Комиссией установлено

1.1. Программа исследовательских испытаний выполнена полностью.

1.2. Состав и комплектность объекта испытаний – экспериментальные образцы инструмента (горные резцы), оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой - полностью соответствуют требованиям технического задания к Соглашению 14.575.21.0156 от 26.09.2017.

1.3. Объект испытаний выдержал испытания по Программе и методикам стендовых испытаний экспериментальных образцов инструмента (горных резцов), оснащенных иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой № 001.2019 ПМ.

#### 2 Выводы

2.1 Объект испытания – экспериментальные образцы инструмента (горные резцы), оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой – выдержали испытания по пункту № 4.1.1 Программы и методик стендовых испытаний экспериментальных образцов инструмента (горных

резцов), оснащенных иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой № 001.2019 ПМ.

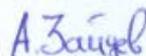
2.2 Объект испытания – экспериментальные образцы инструмента (горные резцы), оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой – полностью соответствуют требованиям пункта 4.2 технического задания к Соглашению 14.575.21.0156 от 26.09.2017.

2.3 Исследовательские испытания выполнены в полном объеме пункту 3.5 плана-графика исполнения обязательств, в сравнении с инструментом, оснащенный стандартным крупнозернистым твердым сплавом марки ВК6-В.

**Приложения:**

Приложение АА – Протокол испытаний по пункту 4.1.1 программы и методик исследовательских испытаний № 001.2019 ПМ.

Председатель



А. А. Зайцев

Члены комиссии



Е.И. Пацера

С. И. Рупасов

Е. И. Замулаева

Секретарь комиссии



Ю.Ю. Капланский

к Акту №1  
исследовательских испытаний экспериментальные образцы инструмента (горные резцы),  
оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с  
наномодифицированной связкой.

**ПРОТОКОЛ**  
**испытаний по пункту № 4.1.1**

Программы и методик стендовых испытаний экспериментальных образцов инструмента  
(горных резцов), оснащенных иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с  
наномодифицированной связкой № 001.2019 ПМ

№ 1/1

«14» мая 2019 г.

**1. Объект испытаний:**

экспериментальные образцы инструмента (горные резцы), оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой. Акт изготовления № 3 от «05» апреля 2019 года

**2. Цель испытаний:**

Исследование эксплуатационных свойств экспериментальных образцов инструмента (горные резцы), оснащенного иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой при резке гранита и бетона марки М500

**3. Дата начала испытаний:** 13 мая 2019 г.

**4. Дата окончания испытаний:** 14 мая 2019 г.

**5. Место проведения испытаний:** ООО «БИНУР», 117638, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 56 стр.2

**6. Средства проведения испытаний**

Инструмент (горный резец) устанавливался в держатель поперечно-строгального станка 7Б35 (Оренбургский станкостроительный завод, Россия) и производилась обработка резцом массива гранита и бетона (длина 400 мм ширина 280 мм) с подачей 3 мм (глубина) и поперечном шагом 3 мм, длина реза массива породы 160 метров (для бетона) и 80 м для гранита.

**7. Результаты испытаний**

Износ, мм			
Гранит		Бетон	
ВК6-В	ВК6 ФД1	ВК6-В	ВК6 ФД1
0,75	0,41	0,12	0,06

**8 Замечания и рекомендации**

Нет.

**9 Выводы**

9.1 Объект испытаний экспериментальные образцы инструмента (горные резцы), оснащенные иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой, имеют износостойкость в 1,8 раз выше при разрушении

гранита и в 2 раза при разрушении бетона по сравнению с инструментом, оснащенным стандартным крупнозернистым твердым сплавом марки ВК6-В.

**Испытания проводили**

Е. И. Замулаева      н.с. НУЦ СВС, к.т.н.



Е.Н. Авдеенко      Инженер 1-й категории НУЦ СВС



## ПРИЛОЖЕНИЕ И



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям  
ННТУ «МИСиС»

М.Р. Филонов

26 апреля 2019 г.

### Акт

термомеханических испытаний иерархических крупнозернистых  
твердых сплавов

Настоящий акт составлен в том, что в период «15» апреля 2019 г. по «26» апреля 2019 г. в лаборатории «Деформационно-термические процессы» Национального Исследовательского Технологического Университета «МИСиС» были проведены термомеханические испытания по определению скорости ползучести в интервале температур 415-815 К для образцов из разработанного иерархического крупнозернистого твердого сплава ВК6СН в сравнении со стандартным крупнозернистым твердым сплавом марки ВК6-В (93,8%WC-6,2%Co). Составы и характеристики образцов твердых сплавов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики твердых сплавов

Обозначение твердого сплава	Размер зерна WC, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость (ГОСТ 9391- 80)	Диаметр, мм	Высота, мм
Разработанный ВК6СН	6,19	14,91	менее А0,02	1,52	1,7
Стандартный ВК6-В	5,92	14,92	менее А0,02	1,52	1,7

Испытательное оборудование: dilatometr DIL801 компании TA Instruments (США) оснащенный контактным LVDT-экстензометром с корундовыми шупами.

Условия термомеханических испытаний: одноосное сжатие при нагрузке на образец 1900 МПа; остаточное давление в камере –  $10^{-2}$  Па; температуры испытания 415-815 К.

Результаты термомеханических испытаний, показали, что интервале температур 415–815 К разработанный крупнозернистый сплав ВК6СН обладает от 4 до 15 раз меньшей скоростью ползучести по сравнению со сплавом ВК6-В (Рис. 1).

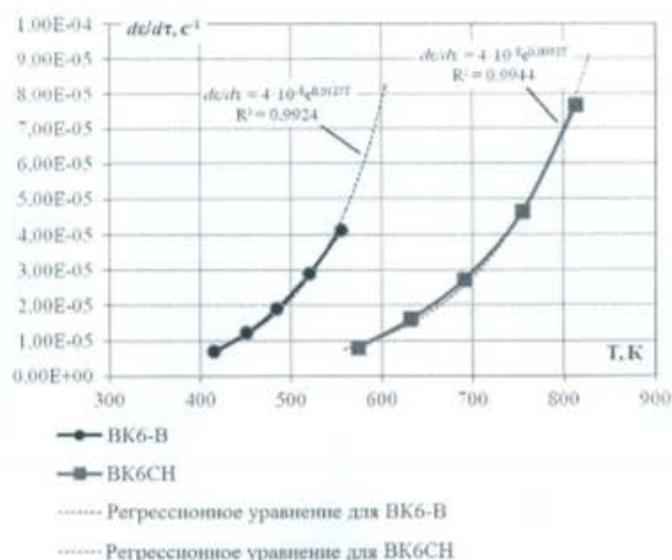


Рис. 1 - Зависимость скорости ползучести  $d\epsilon/dt$  в интервале температур 415-815 К при сжимающей нагрузке на образец 1900 МПа

**Выводы:**

По результатам испытаний установлено, что в интервале температур 415-815 К разработанный твердый сплав ВК6СН обладает значительно меньшей (от 4 до 15 раз) скоростью ползучести по сравнению со стандартным сплавом ВК6-В.

Увеличение сопротивления ползучести обусловлено присутствием в твердом растворе кобальтовой связки сплава ВК6СН дисперсных высокомодульных нановыделений состава ( $W_xTa_yCo_zC_i$ ), препятствующих рекристаллизации и движению дислокаций при термомеханическом воздействии.

Сохранность высокого сопротивления ползучести свидетельствует о повышенной термической стабильности сплава ВК6СН, что открывает перспективы его практического применения в условиях повышенных градиентов температур.

Испытания проводил:

к.т.н., с.н.с. лаборатории

«Деформационно-термические процессы»

А.В. Коротницкий