

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Авдеев Евгений Николаевич

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИХ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ
ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ОСОБО ОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРОЙ

Специальность 05.16.06
Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Потребность в твердых сплавах с улучшенными эксплуатационными характеристиками в строительстве и горнодобывающей промышленности с каждым годом возрастает. 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 экстремальных 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 (стадия приработки). Другой особенностью разрушения пород при пониженных температурах является невозможность использования охлаждающих жидкостей по причине их перехода в твердое состояние, что в свою очередь приводит к значительному перегреву 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 изменяя содержание кобальта и средний размер зерна карбидной фазы. Однако данные приемы не позволяют одновременно увеличить износостойкость и трещиностойкость твердого сплава. Например, с ростом содержания кобальта в сплаве при фиксированном среднем размере зерна карбидной фазы увеличивается трещиностойкость, но 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 трещиностойкость являются взаимоисключающими свойствами. Поэтому при использовании традиционных подходов увеличение одного из свойств возможно только за счет снижения второго. В этой связи 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 не представляется возможным использование водяного охлаждения.

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 добиться путем использования сплавов с крупнозернистой и однородной структурой. Дальнейшего повышения износостойкости и трещиностойкости крупнозернистых твердых сплавов можно достичь посредством формирования в структуре сплавов округлых зерен карбида вольфрама. Перспективным способом повышения термостойкости и износостойкости связующей фазы твердых сплавов без снижения прочности, пластичности и трещиностойкости является ее наноструктурирование.

В связи с вышесказанным, актуальной является разработка крупнозернистых твердых сплавов, обладающих особо однородной структурой с округлыми зернами карбида вольфрама и наномодифицированной кобальтовой связкой, упрочненной высокомолекулярными наночастицами. Подобная структура будет содержать несколько функциональных уровней, что позволит отнести данные сплавы к иерархическим материалам. Создание нового поколения иерархических особо крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой, с повышенной трещиностойкостью и износостойкостью, позволит значительно повысить эффективность работы породоразрушающего инструмента в высоконагруженных условиях добычи полезных ископаемых.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическим планом работ по 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), оснащенного вставками из новых твердых сплавов;
4. Провести стендовые испытания горных резцов.

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 зернами 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_{1C}) по сравнению со стандартным крупнозернистым твердым сплавом ($HV = 10,6 \text{ ГПа}$ и $K_{1C} = 15,4 \text{ мПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

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, Черноголовка, 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 50%WC-50%Co, содержащих легирующие добавки карбида тантала 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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность проблемы, сформулированы основные задачи, обоснована ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы, в котором рассмотрены твердые сплавы системы WC-Co, указаны преимущества крупнозернистых твердых сплавов для добычи полезных ископаемых. Показано, что крупнозернистые твердые сплавы группы ВК 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 наилучшем является метод высокотемпературной карбидизации.

Проведен сравнительный анализ структуры, механических и эксплуатационных свойств современных крупнозернистых твердых сплавов, по результатам которого сделан вывод о том, что большинство крупнозернистых твердых сплавов характеризуется определенной степенью бимодальности микроструктуры, когда присутствуют одновременно мелкие и крупные зерна карбида вольфрама. Это снижает свойства сплавов, а типичное содержание кобальта находится в интервале 6-11% масс.

Анализ 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. Показано, что 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. Такие наночастицы имеют сравнительно низкую стабильность при повышенных температурах, что приводит к их полному или частичному растворению в связке.

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.

По результатам проведенного литературного обзора сделан вывод, что достигнуть повышения уровня механических и эксплуатационных свойств крупнозернистых твердых сплавов можно посредством комбинирования несколько подходов, в частности, за счет создания сплавов с особо однородной структурой, а также дисперсионного упрочнения связующей фазы высокомодульными, термически устойчивыми наночастицами.

Во второй главе дано описание используемых в работе материалов, методик исследования и оборудования.

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).

Мокрый размол карбида вольфрама проводили в шаровой вращающейся мельнице марки «WiseMix SBML», в стальном цилиндрическом барабане футерованный твердым сплавом с использованием твердосплавных шаров в качестве размольных тел. После размола смесь размольных тел, порошков и жидкости сушили в вакуумном сушильном шкафу марки H-SPT200 при температуре 45 ± 5 °C в течение 120 минут.

Для проведения операции классификации и удаления ненужной фракции порошка карбида вольфрама после размола 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 см³/ч при классификации тяжелых порошков со средним размером 1-30 мкм.

Гранулометрический состав порошка карбида вольфрама до и после размола и классификации исследовался на лазерном гранулометре ANALYSETTE 22 MicroTecplus, фирмы Fritsch (Германия).

Твердосплавные смеси готовились в шаровой вращающейся мельнице марки «WiseMix SBML» (Корея) в стальном барабане футерованный твердым сплавом с использованием твердосплавных шаров. В качестве жидкой среды при мокром смешивании использовали гексан. В качестве пластификатора брали парафин нефтяной твердый марки П-2 ГОСТ 23683-89 изм.1 (Россия), который предварительно был

растворен в гексане. После операции смешивания гексан удалялся в сушильном шкафу при температуре 45 ± 5 °С. Далее смесь гранулировали путем 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.

Компактные твердые сплавы получали методом двухстороннего прессования в стальной пресс-форме при давлении прессования 100 МПа на гидравлическом прессе Fontijne Grotnes B. V. Lab Econ 600 (Нидерланды), затем формовки подвергались вакуум-компрессионным спеканием в печи марки GN-3312-6МПа-6 (Xiangtan Grand New PM Technology Co., Ltd, КНР) при температурах спекания 1420-1475 °С.

Структуру образцов изучали на шлифах, изготовленных на установке Rotopol 21 (Дания) с использованием оптического микроскопа Axio Vert.A1 фирмы Carl Zeiss (Германия) и сканирующего электронного микроскопа «S-3400N». Исследование структуры связки после термической обработки твердых сплавов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии на многоцелевом аналитическом электронном микроскопе Jeol JEM 2100 (Jeol, Япония).

Фазовый состав исследовали на дифрактометре «ДРОН 4-07» с использованием монохроматического $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74 на аналитических весах марки AND1 GR-202 (Япония). Объемная усадка определялась путем изменения объема формовок до спекания и после спекания.

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

Трещиностойкость твердых сплавов определяли на универсальном твердомере Reichert UH250 по методу Палмквиста в соответствии со стандартом ISO 28079:2009 при нагрузке на образец 100 кгс. 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 кгс. Для определения твердости связки осуществлялся метод измерительного индентирования на установке Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария).

Испытания по определению прочности при трехточечном изгибе образцов крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой при комнатной температуре и при температуре -60 °С проводились в соответствии с ГОСТ 20019-74 (ISO 3327:2009) на универсальной испытательной машине 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.

Исследование деформации твердых сплавов при различных нагрузках и температурах были выполнены на деформационном dilatометре DIL801 компании TA Instruments (США).

Испытания по определению удельного износа проводились в соответствии со стандартом ASTM B611 с использованием испытательной системы Plint Tribology (Великобритания).

Стендовые испытания по разрушению гранита и бетона проводились с помощью поперечно-строгального станка типа 7Б35 в котором был установлен горный резец и осуществлял продольный рез гранитного/бетонного массива размером 400x280 мм. Глубина реза составляла 3 мм, поперечная подача после каждого прохода резца составляла 3 мм, общая длина обработанного материала зависела от типа обрабатываемого материала и составляла 160 м для бетона и 80 м для гранита.

В третьей главе представлены результаты по разработке способа получения узкофракционных порошков карбида вольфрама с предварительным размолотом в шаровой вращающейся мельнице и последующей классификацией. В качестве объекта исследования был выбран крупнозернистые порошки карбида вольфрама со средним размером агломерата $16,2 \pm 2,7$ мкм, в которых присутствовали зерна со средним размером $6,0 \pm 5,5$ мкм.

Процесс размолоты проводился при различных параметрах работы мельницы, а именно: варьировалась скорость вращения мельницы в двух диапазонах: (1) $0,4 < n_1 < 0,6 n_{кр}$ и (2) $0,7 < n_2 < 0,85 n_{кр}$. ($n_{кр}$ – критическая скорость, при которой центробежная сила возрастает настолько, что размольные тела будут вращаться вместе с барабаном, и материал будет истираться). Соотношение масс размольных тел к измельчаемому материалу (Ш:М) изменялось от 2:1 до 10:1, а время размолоты от 2 до 18 часов. Исследования гранулометрического состава порошка карбида вольфрама после размолоты показали, что на всех режимах работы мельницы содержание фракции 5-15 мкм в порошке составляет 50-60%. Однако на некоторых режимах не достигается полной деагломерации. Полная деагломерация порошка карбида вольфрама отмечалась при скорости вращения мельницы n_1 , соотношении Ш:М=5:1, времени размолоты 10 часов. При этом содержание фракции 5-15 мкм составляло 50 %.

Исследования гранулометрического состава порошков после классификации, показали, что оптимальное вращение ротора составляет 3000-3500 об/мин, при которых 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. При увеличении циклов классификации был получен особо однородный деагломерированный порошок карбида вольфрама, который не содержит фракции размером менее 5 мкм и характеризуется скругленной формой частиц (Рисунок 1).

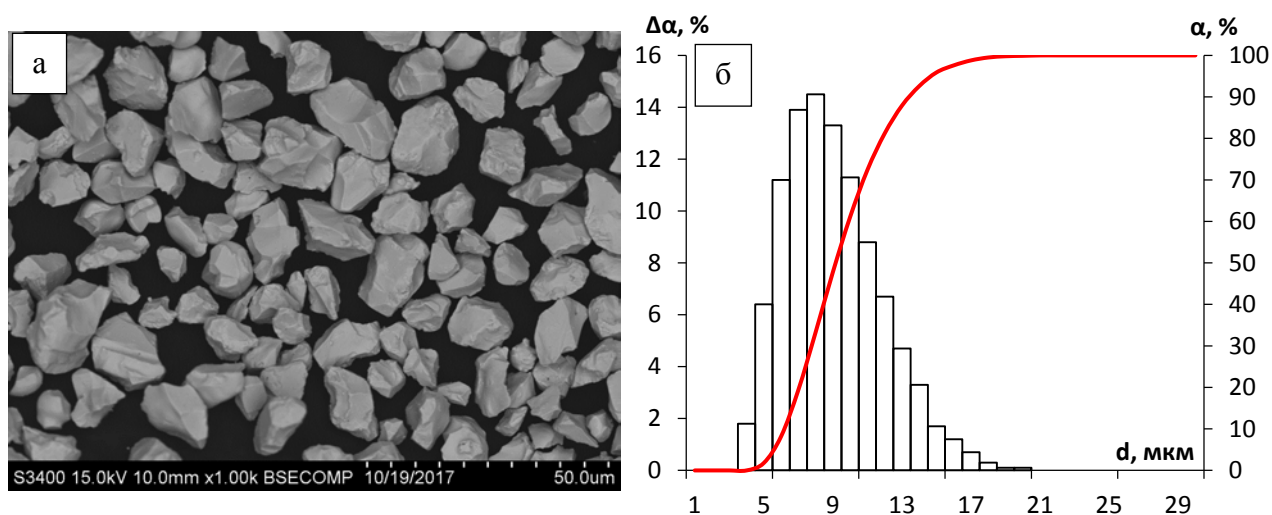


Рисунок 1 –Морфология порошка карбида вольфрама (а), дифференциальное $\Delta\alpha=f(d)$ и интегральное $\alpha=f(d)$ (б) распределение.

Классификация деагломерированного порошка карбида вольфрама по оптимальному режиму позволила получить узкофракционный порошок с содержанием целевой фракции размером 5-15 мкм в количестве 94%.

В четвертой главе приведены результаты исследований структуры и свойств модельных высококобальтовых сплавов, моделирующих связующую фазу крупнозернистых твердых сплавов. Объектом исследования являлись модельные сплавы 50%WC-50%Co с легирующими добавками TaC, W и C. Таким образом, исследовались сплавы с различным содержанием карбида тантала в интервале 0-5,6 %, а содержание углерода варьировалось добавками W и C (сажа) в шихту. Контрольный модельный образец с нормальным содержанием углерода (без добавки сажи и вольфрама), не содержащий TaC (рисунок 2а) имел двухфазную структуру, состоящую из зерен WC и связки на основе γ -фазы (твердый раствор на основе кобальта). При концентрации TaC до 3,6% в образцах с пониженным и повышенным содержанием углерода выделения (Ta,W). Фаза на основе карбида тантала (Ta,W)C имела сильно вытянутую структуру, напоминающую эвтектическое строение и кристаллизовалась как в объеме связки, так и

на границе раздела зерен карбида вольфрама и кобальта. Последнее свидетельствует о полном растворении TaC в расплаве при температуре спекания с последующей кристаллизацией из жидкой фазы игольчатых зерен (Ta,W)C (Рисунок 2б). При концентрации TaC в 3,6% и более форма зерен (Ta,W)C становится сферической, что свидетельствует о достижении при температуре спекания предела растворимости TaC в кобальтовом расплаве (Рисунок 2в). В результате избыточный тантал перекристаллизовывался на зернах (Ta,W)C, не растворившихся в жидкой фазе, и форма зерен изменяется. Таким образом, варьирование содержания углерода в пределах двухфазной области системы WC-Co не повлияло на растворимость карбида тантала в γ -фазе.

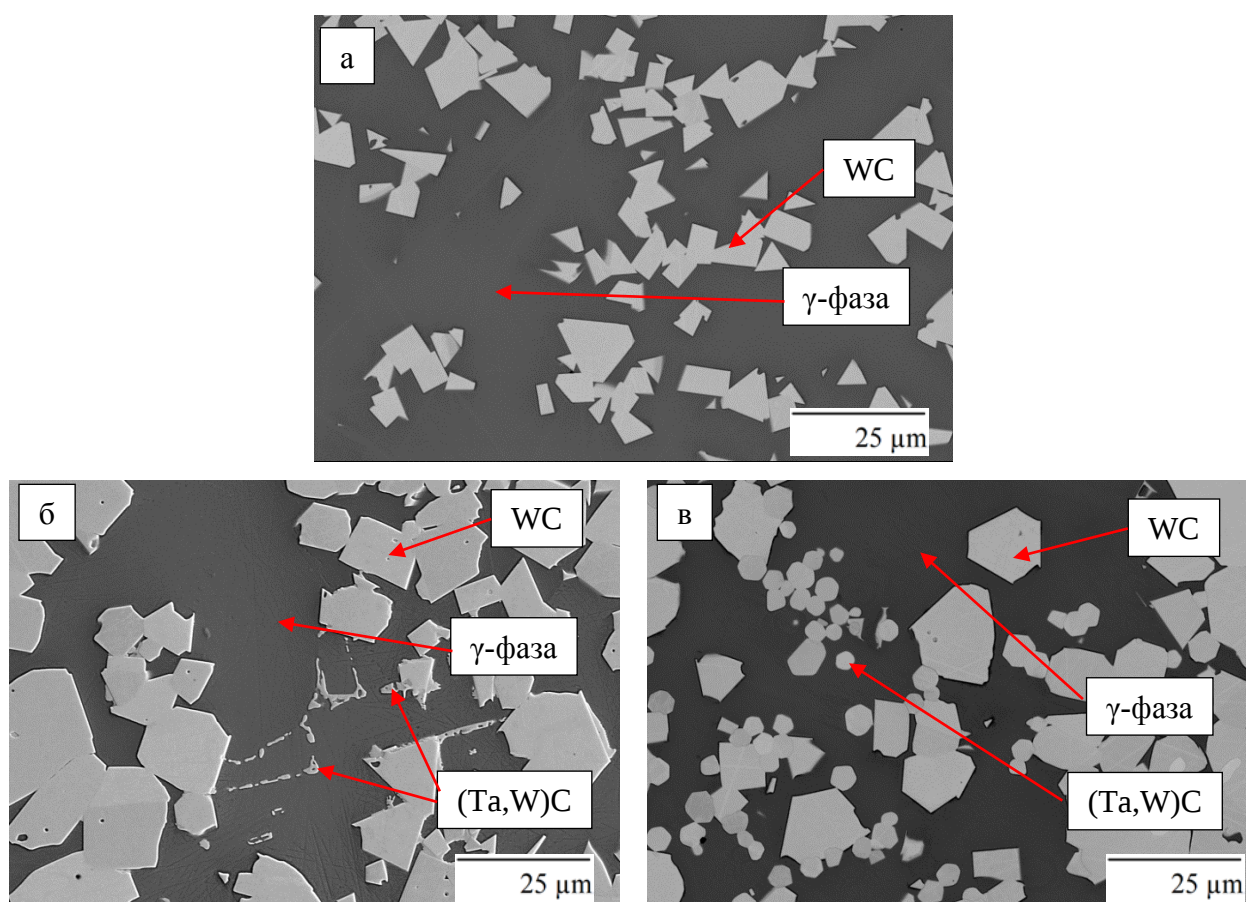


Рисунок 2 – Характерные микроструктуры модельных высококобальтовых сплавов с нормальным содержанием углерода и без TaC (а), с повышенным и пониженным содержанием углерода и концентрацией TaC до 1,6-3,6 % (б) и выше 4,6-5,6 % (в)

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

соответственно. В сплавах с пониженным и повышенным содержанием углерода легирование карбидом тантала приводит к росту коэрцитивной силы и снижению магнитного насыщения по сравнению со сплавом с нормальным содержанием углерода и без добавок TaC. Это может быть связано как с выделением немагнитной танталсодержащей фазы, так и с измельчением микроструктуры сплава за счет проявления эффекта ингибирования роста зерен WC при спекании. Исследования твердости связующей фазы показали, что рост концентрации TaC в высокоуглеродистых образцах не приводит к повышению твердости связки ($H=6,2$ ГПа). Твердость связки в модельных сплавах с пониженным содержанием углерода и различной концентрацией легирующей добавки TaC возрастает до 9,2 ГПа, что обусловлено твердорастворным упрочнением при увеличении концентрации растворенного вольфрама.

В пятой главе проведены исследования влияния режимов вакуум-компрессионного спекания на структуру и свойства твердых сплавов с пониженным содержанием углерода (W варьировали от 0,1 % до 1,5 %), в составе которых также присутствовали легирующие добавки карбида тантала (TaC варьировали от 0,1 % до 0,6 %). Маркировка образцов представлена в таблице 1

Таблица 1 – Маркировка исследованных сплавов

Маркировка сплава	Содержание TaC в сплаве	Нехватка углерода в сплаве по отношению к смеси (WC+Co), %	Содержание углерода в сплаве по отношению к смеси (WC+Co)
BK6-B	Не содержит	0,11	Без снижения углерода
BK6HH	Низкое	0,51	Низкая
BK6HC	Низкое	0,91	Средняя
BK6HB	Низкое	1,31	Высокая
BK6CH	Среднее	0,51	Низкая
BK6CC	Среднее	0,91	Средняя
BK6CB	Среднее	1,31	Высокая
BK6BH	Высокое	0,51	Низкая
BK6BC	Высокое	0,91	Средняя
BK6BB	Высокое	1,31	Высокая

Исследования структуры твердых сплавов после спекания при температуре 1420 °C, показали, что сплавы характеризуются наличием остаточной пористости. Это связано с увеличением температуры образования расплава в случае сплавов с пониженным

содержанием углерода. Температура спекания 1450-1475 °С вне зависимости от состава сплава позволила получить беспористые сплавы с пористостью меньше А0,02.

Твердые сплавы с недостатком углерода по отношению к смеси 0,51-0,91 % и с низким и средним содержанием ТаС имеют двухфазную структуру: WC и γ -фазу (сплавы ВК6НН, ВК6НС, ВК6СН, ВК6СС), а при недостатке углерода более или равном 1,31% структура сплава становится трехфазной, где дополнительно присутствуют включения η -фазы (сплавы ВК6НВ, ВК6СВ, ВК6ВВ).

При высокой концентрации ТаС (сплавы ВК6ВН, ВК6ВС) в структуре отмечалась вторая карбидная фаза состава (Та,W)C, что свидетельствует о превышении предела растворимости ТаС в кобальтовой связке и выделении избыточной фазы.

С ростом температуры спекания размер зерна карбидной фазы D_{WC} увеличивается, недостаток углерода препятствует росту зерна, а коэрцитивная сила уменьшается. Это объясняется укрупнением зерен карбида вольфрама и соответствующим увеличением средней толщины кобальтовых межзеренных прослоек.

Содержание вольфрама в связке твердого сплава с нормальным содержанием углерода составляло 10 %, а в сплавах с низким, средним и высоким обезуглероживанием связующая фаза содержала 12, 15 и 19 %, соответственно. При этом концентрация вольфрама в связке не зависела от содержания легирующей добавки ТаС.

Использование твердосплавных смесей с пониженным содержанием углерода и добавкой карбида тантала (сплавы ВК6НН, ВК6НС, ВК6СН, ВК6СС) приводит к подавлению роста зерен WC при жидкофазном спекании, что позволило получить однородную структуру с округлой огранкой зерен WC с фактором формы 0,77, в то время как твердый сплав ВК6-В характеризовался широким распределением размеров зерен с фактором формы 0,58 (Рисунок 3).

По результатам проведенных исследований сплавов с пониженным содержанием углерода и добавкой карбида тантала (ВК6НН, ВК6НС, ВК6СН, ВК6СС) установлено, что максимальные значения твердости и трещиностойкости достигают 11,1 ГПа и 16,0 МПа·м^{1/2}, соответственно. При этом сплав ВК6-В имеет твердость и трещиностойкость, равную 10,3 ГПа и 15,2 МПа·м^{1/2}, соответственно.

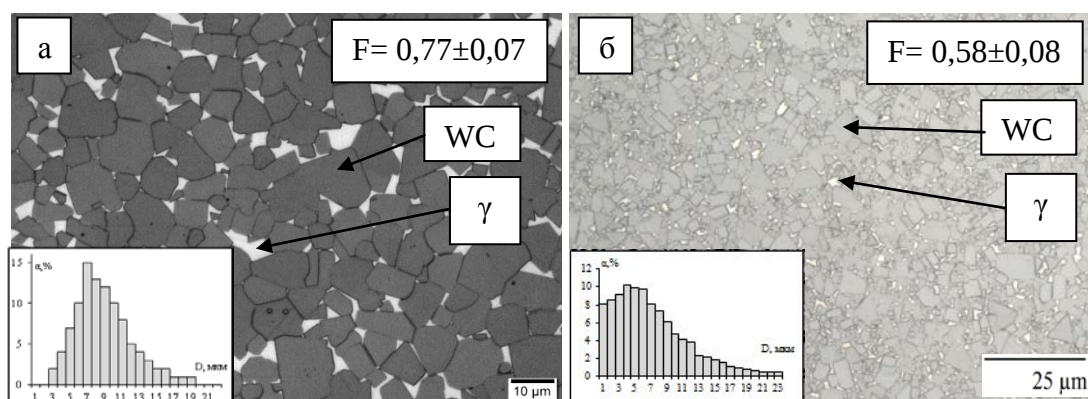


Рисунок 3 – Характерные микроstructures крупнозернистых твердых сплавов с особо однородной (а) и стандартной (б) микроstructures.

Шестая глава посвящена исследованию влияния термической обработки на структуру, механические и магнитные свойства твердых сплавов с пониженным содержанием углерода и добавкой карбида тантала (сплавы ВК6НН, ВК6НС, ВК6СН, ВК6СС).

Показано, что термообработка сплава ВК6-В, не содержащего легирующие добавки, слабо влияет на трещиностойкость и немного снижает его твердость по причине роста карбидного зерна. С увеличением длительности термической обработки сплавов с различной концентрацией легирующих добавок происходит рост твердости и трещиностойкости (Рисунок 4).

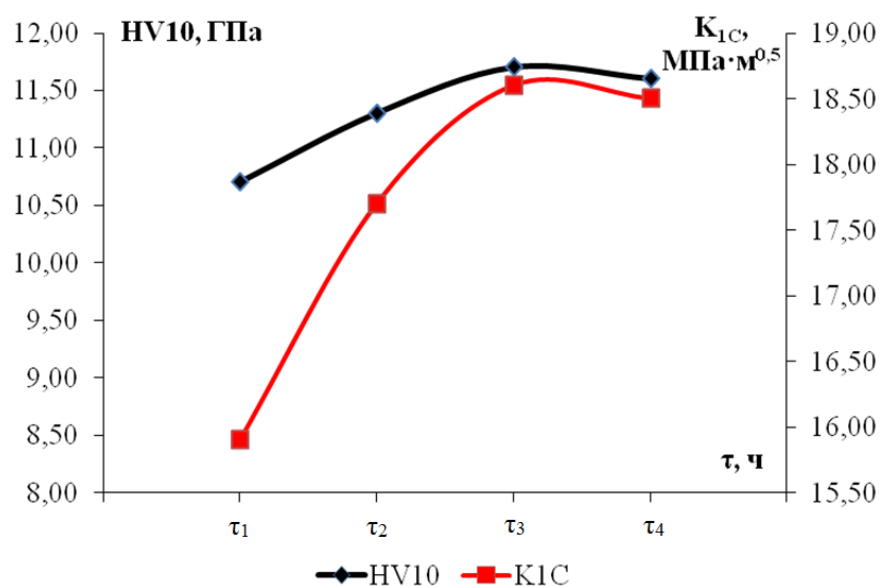


Рисунок 4 – Зависимость твердости и трещиностойкости от длительности термообработки для образцов с различной концентрацией легирующих добавок (W и TaC)

После термообработки максимальные значения твердости и трещиностойкости зафиксированы для сплавов ВК6СН (11,7 ГПа и 18,6 МПа·м^{0,5}) и ВК6СС (11,5 ГПа и 17,0 МПа·м^{0,5}). Твердый сплав ВК6 имел твердость и трещиностойкость 10,5 ГПа и 15,4 МПа·м^{0,5}, соответственно.

Анализ тонкой структуры сплавов ВК6СН и ВК6СС, выполненный методом просвечивающей электронной микроскопии, позволил обнаружить в связующей фазе наночастицы в форме нанопластинок с поперечным размером 1-4 нм, кристаллическая структура которых существенно отличается от кристаллической структуры матричной фазы (Рисунок 5). Причем, наблюдались как отдельные нанопластины, так и нанопластины, организованные в анизотропные «пакеты» с различной структурной ориентацией.

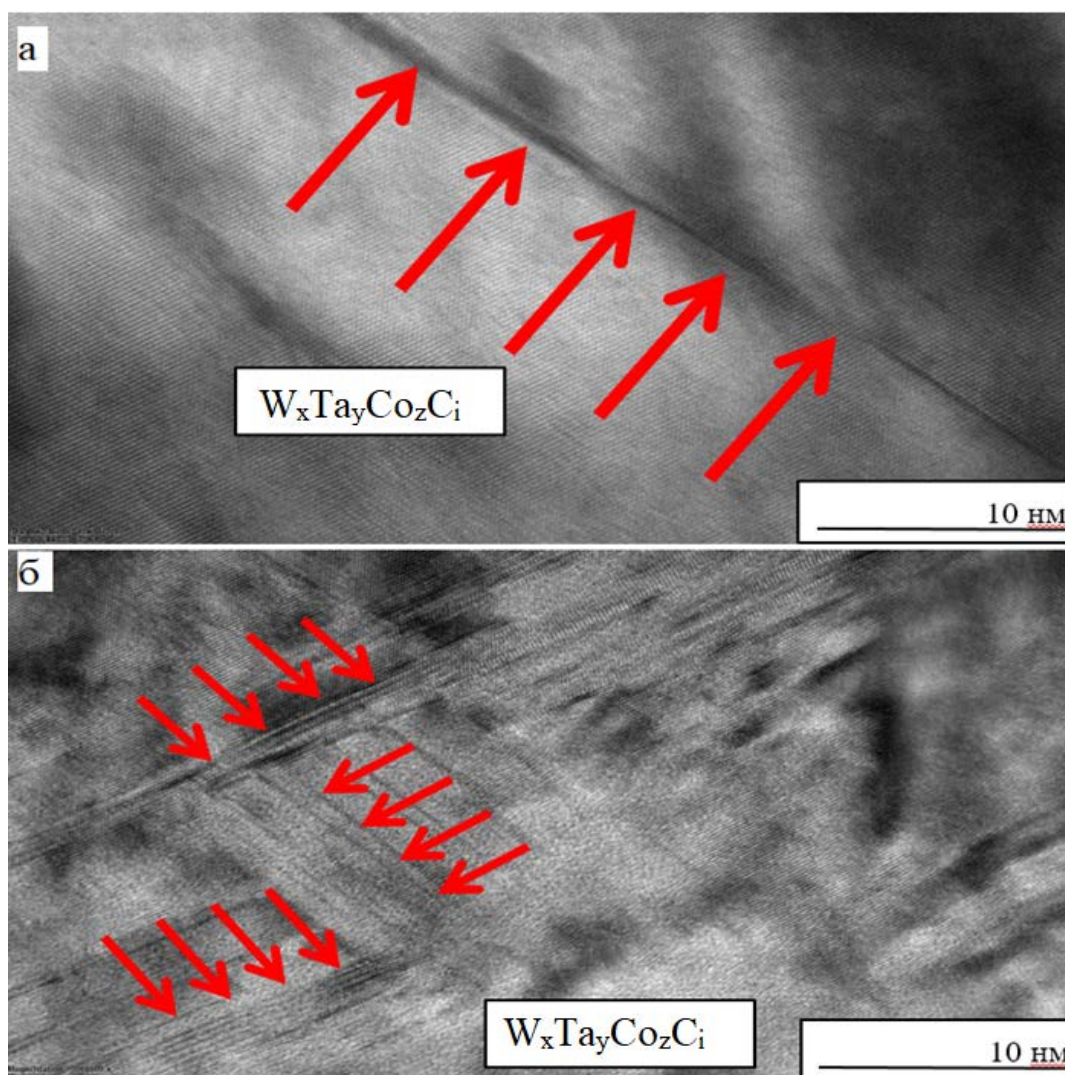


Рисунок 5 – ПЭМ-изображение высокого разрешения кобальтовой связки в сплаве с пониженным содержанием углерода: а – отдельные наночастицы в виде пластинок, б – наночастицы, образующие «пакеты» с различной ориентацией.

В седьмой главе исследованы механические, трибологические и магнитные свойства крупнозернистых твердых сплавов с иерархической структурой по сравнению с промышленно выпускаемым крупнозернистым твердым сплавом ВК6-В.

Установлено, что предел прочности при трехточечном изгибе значительно выше у твердых сплавов с наномодифицированной связкой ($\sigma^{\text{изг}}=2640$ МПа для ВК6СН и $\sigma^{\text{изг}}=2560$ МПа для ВК6СС) по сравнению с ВК6-В ($\sigma^{\text{изг}}=2130$ МПа). Предел прочности при отрицательной температуре -60 °С также оказался выше у сплавов с наномодифицированной связкой ($\sigma^{\text{изг}}=2270$ МПа для ВК6СН и $\sigma^{\text{изг}}=2160$ МПа для ВК6СС), чем у сплава ВК6-В ($\sigma^{\text{изг}}=2060$ МПа). Данный положительный эффект объясняется дисперсионным упрочнением кобальтовой связки в результате выделения наночастиц избыточной фазы.

Измерения износостойкости (по стандарту ASTM B611) показали, что твердые сплавы с наномодифицированной связкой составов ВК6СН и ВК6СС характеризуются приведенным износом, равным $1,09 \times 10^{-4}$ и $1,21 \times 10^{-4}$ см³/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 $2,1 \times 10^{-4}$ см³/об. Таким образом, за счет наномодифицирования структуры связки износостойкость сплава удалось повысить в 1,9 раз.

Также установлено, что 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 увеличением концентрации вольфрама и нановыделений, в то время как у ВК6-В твердость связки равна 4,72 ГПа.

По результатам исследований магнитных свойств крупнозернистых твердых сплавов с наномодифицированной связкой показано, что они имеют увеличенную на 0,43-0,99 кА/м коэрцитивную силу и сниженное на 0,3-0,5 Г·см³/г магнитное насыщение по сравнению с серийным крупнозернистым сплавом марки ВК6-В, что связано со структурными изменениями в связующей фазе, которые были зафиксированы исследованиями тонкой структуры связки методом ПЭМ.

В восьмой главе приведены результаты стендовых испытаний инструмента, оснащенного твердым сплавом с наномодифицированной связкой, в сравнении с инструментом со стандартным крупнозернистым твердым сплавом ВК6-В. Также приведены термомеханические испытания данных сплавов.

Сравнительный анализ износа инструмента, оснащенного крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой и стандартного твердого сплава

ВК6-В показал, что горные резцы, оснащенные иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами с наномодифицированной связкой, имеют износостойкость в 1,8 раз выше при обработке гранита и в 2 раза выше при обработке бетона (Таблица 2).

Таблица 2 – Износ инструмента (горные резцы), оснащенный иерархическими крупнозернистыми твердыми сплавами и стандартным твердым сплавом

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

*по сравнению со сплавом ВК6-В

Анализ поверхности износа твердого сплава после резки бетона показал наличие многочисленных трещин в зернах карбида вольфрама, истирание отдельных зерен WC, отрыв зерен WC и их агломератов, а также дробление зерен WC (Рисунок 6). Исследования поверхности износа после резки гранита показали, 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 при резке гранита износ определяется трещинами Пламквиста с последующим отслаиванием микрообъемов материала, что приводит к более интенсивному износу (Рисунок 7).

В стандартном твердом сплаве ВК6-В при аналогичных режимах испытаний наблюдались сколы, характерные для закритических режимов работы инструмента. В случае иерархических крупнозернистых твердых сплавов сколов поверхности резца не наблюдалось.

По результатам термомеханических испытаний установлено, что в интервале температур 415-815 К при нагрузке 1900 МПа разработанный сплав ВК6СН обладает значительно меньшей (от 4 до 15 раз) скоростью ползучести по сравнению со стандартным сплавом ВК6-В (Рисунок 8).

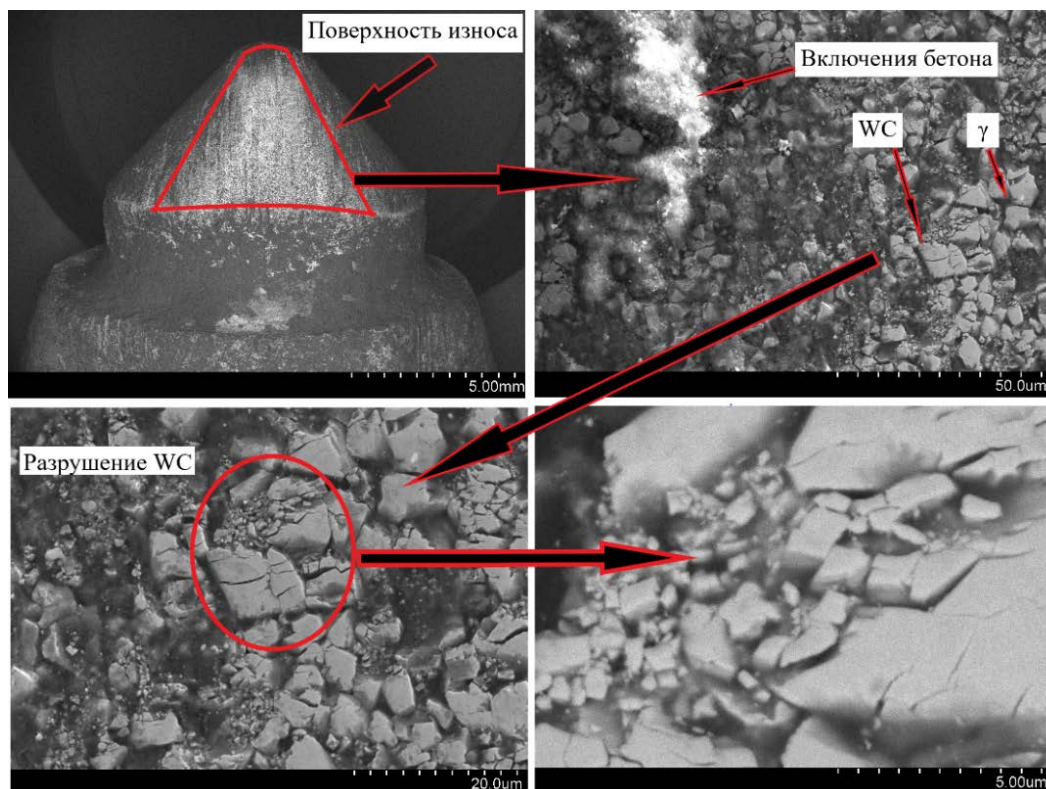


Рисунок 6 – Поверхность износа иерархического твердого сплава после резки бетона

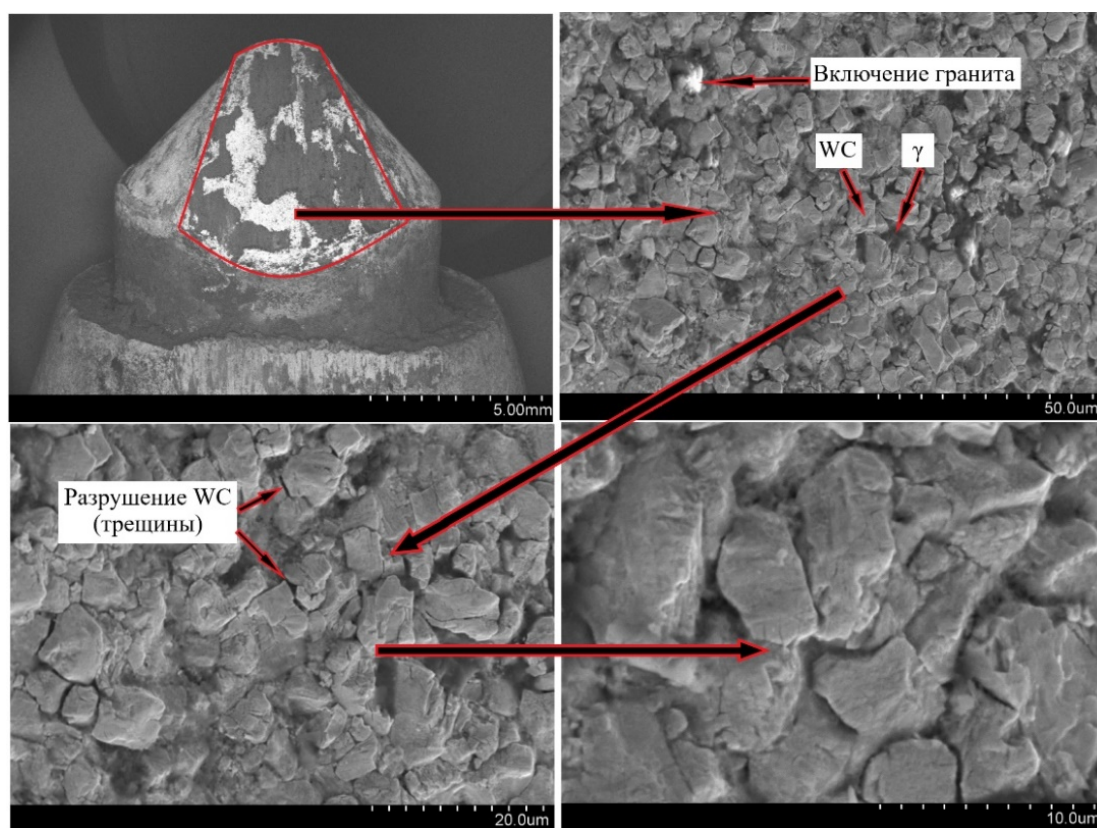


Рисунок 7 – Поверхность износа иерархического твердого сплава после резки гранита

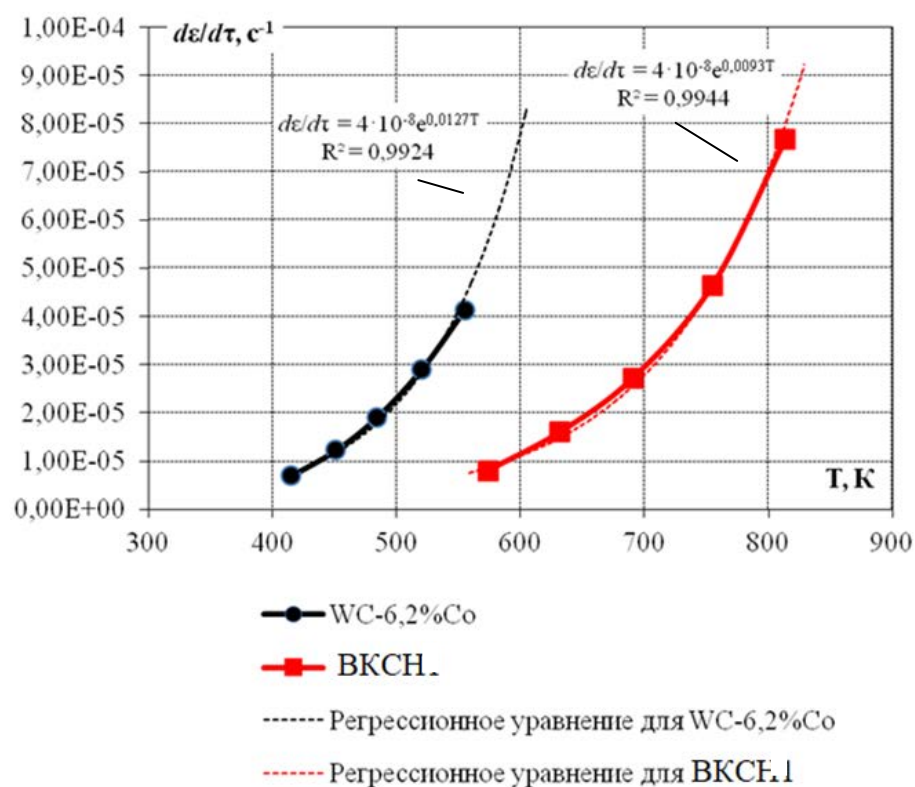


Рисунок 8 – Зависимость скорости ползучести $d\epsilon/d\tau$ от абсолютной температуры T при сжимающей нагрузке на образец 1900 МПа

Увеличение сопротивления ползучести обусловлено присутствием в твердом растворе кобальтовой связки сплава BK6CH 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 BK6CH, что открывает перспективы его практического применения в условиях повышенных градиентов температур.

Основные выводы и результаты работы

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 сплавы, характеризующиеся высокой степенью обезуглероживания, состоят из трех фаз: WC, γ -фаза на основе Co и η -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 крупнозернистых твердых сплавов с различной концентрацией легирующих добавок. Показано, что длительность термообработки слабо влияет на трещиностойкость и твердость сплава BK6-B. Термическая обработка сплавов 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 ($\text{W}_x\text{Ta}_y\text{Co}_z\text{C}_i$) 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 BK6-B ($M_s = 9,0$ и $H_c = 4,28$). В сплавах BK6CH и BK6CC после термообработки отмечен заметный прирост (более чем на 0,5 кА/м) коэрцитивной силы и снижение магнитного насыщения (магнитное насыщение для BK6CH и BK6CC $M_s = 8,7$ и 8,5 Г $\cdot\text{см}^3/\text{г}$, 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 BK6CH и BK6CC характеризуются повышенными значениями твердости (11,7 и 11,5 ГПа), прочности (2640

и 2560 МПа), прочности при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2270 и 2160 МПа), трещиностойкости (18,5 и $17,1\text{ МПа м}^{0,5}$), износостойкости ($1,09 \times 10^{-4}$ и $1,21 \times 10^{-4}\text{ см}^3/\text{об}$), соответственно.

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

8. Термомеханические испытания показали, что в интервале температур 400 - 800 К разработанный сплав с наномодифицированной связкой обладает от 4 до 15 раз меньшей скоростью ползучести по сравнению с ВК6-В.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Scopus:

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;

Патенты и свидетельства «Ноу-Хау»:

3. Е. А. Левашов, И. Ю. Коняшин, А. А. Зайцев, Е. Н. Авдеенко, Е. И. Замулаева, Способ получения твердых сплавов с округлыми зернами 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»

Публикации в материалах научно-технических конференций:

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, Р. 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.