

На правах рукописи

СЕРДЮЧЕНКО КСЕНИЯ ЮРЬЕВНА

ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ
С РАЗЛИЧНЫМИ ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)».

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор

Панов Владимир Сергеевич

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор

Фальковский Всеволод Александрович
Шляпин Сергей Дмитриевич

Ведущая организация

Институт физико-химических проблем
керамических материалов РАН

Защита диссертации состоится 29 ноября 2006 г. в 14.00 ч в аудитории Б-436 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при ГОУ ВПО «Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (технологический университет).

Автореферат разослан «____» _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Лобова Т.А.

Актуальность работы. Развитие и совершенствование технологических процессов многих отраслей народного хозяйства неразрывно связаны с применением твердых сплавов, что способствует существенному повышению эксплуатационных характеристик инструмента и производительности труда. Твердые сплавы представляют собой композиционные материалы особого класса, обладающие высокой твердостью, износостойкостью и прочностью, которые сохраняются при сравнительно высоких температурах. Изделия из твердых сплавов уже более 70 лет находят широкое применение в народном хозяйстве, однако нестабильность их эксплуатационных свойств до настоящего времени очень большая, причины которой до конца не выяснены. Многооперационность технологии существенно влияет на неоднородность свойств одной и той же партии смеси. В первую очередь это операции прессования и спекания изделий.

Прессование твёрдосплавных изделий требует использования пластификаторов, которые оказывают существенное влияние на процесс прессования и предварительное спекание. Знание закономерностей физических и химических процессов на этих операциях является необходимым для получения нужной структуры и свойств изделий. Такие отрасли народного хозяйства, как машиностроение, металлургия, авиастроение, оборонная промышленность и др. не могут обходиться без твёрдых сплавов. Повышение качества твёрдосплавных изделий за счет снижения неоднородности свойств является важной и актуальной задачей. Совершенствование существующей технологии позволяет повысить и эксплуатационные характеристики изделий. В связи с этим работа направлена на детальное изучение влияния состава пластифицирующих добавок на технологические свойства пресс-порошка твердосплавной смеси и их поведения в процессе спекания на кинетику удаления и формирование углеродного баланса при спекании твердого сплава, что определяет и его свойства.

Цель работы. Цель работы состояла в исследовании физических и химических процессов, происходящих при прессовании и спекании твердых сплавов с различными пластификаторами, их влияния на свойства и структуру твердосплавных изделий.

Основные задачи исследования:

1. Исследование влияния видов и количества пластификаторов на процессы прессования и предварительного спекания твердосплавных образцов.
2. Комплексное сравнение свойств спрессованных и спеченных твердосплавных образцов с целью выявления вида и количества пластификатора, обеспечивающего наивысшие характеристики готовым изделиям.

3. Анализ зависимости между размерами твердосплавных образцов и усадкой в направлении прессования для более точного расчета изделий, имеющих сложный профиль внутренних или наружных поверхностей.
4. Модернизация технологии производства твердых сплавов для получения твердосплавных изделий с высокими характеристиками, однородной структурой и низким разбросом свойств.

Методы исследования. В работе применены следующие методы исследования: термогравиметрический анализ; металлографический анализ; статические методы определения механических свойств; для определения газовой атмосферы при предварительном спекании использован газоанализатор ГНИИХТЭОС специальной разработки (в котором присутствуют фильтры – для отделения ВМС с молекулярной массой более 1500 и 800 у.е. и поглотительные колонки – для последовательного поглощения влаги, двуокиси углерода, окиси углерода, ацетилена, этилена и метана; особенностью исследования газовой смеси на газоанализаторе ГНИИХТЭОС является возможность перед началом анализа нагрев пробы до 150° С для перевода в газообразное состояние компонентов, жидких при комнатной температуре). В работе использованы методы математической обработки экспериментальных данных с применением ЭВМ.

Достоверность результатов. Достоверность сделанных выводов и рекомендаций подтверждена использованием современных методов математической статистики. Исследование проведено с многократным повторением и использованием большого количества образцов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. На основании систематического анализа взаимосвязи структурного строения пластификаторов (полиэтиленгликоля (ПЭГ), поливинилацетата (ПВА), сополимера полиэтиленгликоль-поливинилацетата (ПЭГ-ПВА) и синтетического каучука (СК)) и прессуемости твердых сплавов впервые выявлена зависимость прочностных свойств и структуры спеченных твердых сплавов от природы химической связи в полимерных пластификаторах, что позволило повысить стабильность качества твердых сплавов.
2. На основании экспериментальных данных выведена зависимость коэффициента усадки от размеров твердосплавных изделий, которая позволяет повысить точность расчета профиля изделий сложной формы и уменьшить брак при производстве твердосплавного инструмента.
3. На основании сравнительного анализа продуктов деструкции полимерных пластификаторов в процессе предварительного спекания при различных методах подачи водорода, обнаружены круговорот продуктов деструкции и конверсия метана на

поверхности образцов с образованием свободного углерода при противоточной подаче водорода, что приводит к дестабилизации углеродного баланса в атмосфере спекания и является основной причиной нестабильности эксплуатационных свойств изделий из твёрдых сплавов. На этом основании рекомендовано осуществлять процесс спекания при прямоточной подаче водорода.

Практическая значимость:

1. На основании установленных зависимостей определены оптимальные параметры процессов прессования и спекания и выданы рекомендации по усовершенствованию технологии производства изделий из твердых сплавов:

- в качестве пластификаторов рекомендованы ПЭГ-ПВА и ПВА;
- процесс предварительного спекания рекомендовано осуществлять при прямоточной подаче водорода при температуре 900 – 1150° С.

2. На основании выявленных зависимостей коэффициентов усадки и размеров образца предложена методика расчёта размеров изделий сложного профиля при проектировании пресс-инструмента.

3. По предложенной технологии на предприятиях ЗАО «Твёрдосплавная Компания» и ООО «Завод Технической Керамики» изготовлены партии твердых сплавов марок ВК8 и Т15К6 и проведена оценка их прочностных свойств и структуры. Полученные партии твердых сплавов обладают высокими свойствами и малым разбросом свойств [твёрдость более 91 HRA (Т15К6), более 88 HRA (ВК8); предел прочности при изгибе 1170 ± 10 МПа (Т15К6), 1650 ± 10 МПа (ВК8)].

На защиту выносятся:

- результаты исследования влияния пластификаторов на прессование твердосплавных смесей;
- результаты анализа влияния толщины твердосплавных образцов на различие усадки в направлении и в плоскости прессования;
- результаты исследования процесса предварительного спекания твердосплавных заготовок, пластифицированных различными пластификаторами;
- результаты термогравиметрического анализа разложения пластификаторов вне и в составе твердосплавных смесей;
- результаты исследования свойств и микроструктуры спеченных твердосплавных образцов, пластифицированных на стадии прессования различными пластификаторами;
- свойства и структура твердосплавных изделий, полученных по предлагаемой технологии.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на конференциях:

7-ой Международной научной конференции «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применение», Киев, 2003; 9-ой Международной научной конференции «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применение», Киев, 2006; Международной научно-технической конференции «Новые порошковые и композиционные материалы, технологии, свойства», Пермь, 2006.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в периодической печати и 3 статьи в сборниках научных трудов конференции.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех основных разделов, общих выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 135 листах, содержит 30 таблиц, 37 рисунков, список литературы, включающий 104 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели задачи исследований.

Раздел 1. Представлен аналитический обзор публикаций по теме диссертационного исследования, где подробно рассмотрены технологии производства твердых сплавов и влияние условий их проведения на свойства и структуру сплавов.

С момента промышленного получения твердых сплавов была отмечена значительная неоднородность их качества, полностью неустраненная до настоящего времени, что связано со сложностью технологических процессов и большим числом (>30) производственных переделов.

Наиболее ответственной и сложной является заключительная операция – спекание сплавов, в процессе которой в зависимости от состава газовой среды и состава твердосплавной смеси, протекают многочисленные недостаточно изученные самопроизвольные физико-химические процессы, значительно осложняющие спекание сплавов и существенно влияющие на их состав, структуру и свойства.

В связи с этим неоднородность по содержанию углерода в сплавах одной и той же марки, связанная с неодинаковым содержанием углерода в различных партиях смесей

и условиями спекания изделий, изготовленных из одной партии смеси, а также неравномерность распределения углерода внутри каждого изделия, обуславливают резкие колебания эксплуатационных свойств изделий. Устранение этой неоднородности позволило бы значительно повысить как эксплуатационные свойства, так и однородность свойств изделий внутри одной партии сплава.

Технология получения твердосплавных изделий, благодаря особым свойствам исходных материалов (повышенная твердость, хрупкость, высокий модуль упругости), имеет некоторые особенности, из которых в настоящее время все больший интерес представляет применение органических пластификаторов на операции прессования, без которых невозможно получить твердосплавные заготовки.

Вопрос применения органического пластификатора на стадии прессования очень важен с точки зрения влияния на содержание углерода в структуре готового изделия, так как это влияние несомненно и отмечается во многих работах, однако малоизученно до настоящего момента.

В отечественной промышленности используют, в основном, синтетический каучук, который вводят в смеси в виде раствора в бензине. Судя по опыту зарубежной промышленности, можно применять парафин, гликоль, камфору в виде раствора в бензине, ацетоне или эфире, смолу (глиптал), растворенную в бензине или ацетоне. Широкое распространение в последнее время получили поливинилацетат, поливинилгликоль, полиэтиленгликоль.

Выбор и количество вводимого пластификатора связано со свойствами прессуемого порошка и задаваемыми свойствами будущих изделий, их формой и размерами. Органический пластификатор должен обладать сочетанием некоторых свойств, из которых наиболее важными являются способность смачивать частицы прессуемого порошка, легко и без остатка выгорать при спекании заготовок и т.д.

На сегодняшний день в практике производства твердых сплавов отсутствуют пластификаторы, которые удовлетворяли бы всем требованиям твердосплавной промышленности. Как правило, применяемые пластификаторы либо оставляют после выгорания зольный остаток (углерод), либо обладают малой склеивающей способностью, либо плохо растворяются в жидкости, используемой при мокром размоле смеси порошков и т.д. Кроме того, в настоящий момент отсутствуют комплексные сравнительные данные влияния различных пластификаторов на процессы прессования и спекания твердосплавных изделий, которые помогли бы выявить тенденции и объяснить механизмы влияния видов пластификаторов на свойства спрессованных и спеченных изделий.

Раздел 2 посвящен моделированию процесса предварительного спекания и разработке конструкции лабораторной установки. В основу модели положена проходная двухзонная печь с круглым муфелем, предусматривающая различные методы подачи водорода (прямоток и противоток) и соответствующая промышленным условиям спекания (удельный расход водорода на 1 кг твердого сплава, относительная скорость движения водорода над поверхностью контейнера, время нагрева).

Для проведения исследований конструкция лабораторной печи была изменена:

- передний и задний фланцы муфеля снабжены дополнительным узлом крепления для быстрого снятия и установки холодильников и приемника;
- изготовлены два дополнительных быстросъемных холодильника длиной 0,6 м и диаметром 60 мм с возможностью охлаждения жидким азотом;
- передняя крышка снабжена дополнительным патрубком с уплотнением для ввода отборника проб газов, изготовленного из кварцевого стекла и снабженного термопарой;
- изготовлен неохлаждаемый теплоизолированный приемник, обеспечивающий размещение контейнеров с балластом, герметизацию муфеля и подачу водорода при снятом холодильнике.

Раздел 3 посвящен исследованию влияния вида пластификаторов на свойства твердых сплавов. В качестве исследуемых пластификаторов были использованы полимерные материалы: синтетический каучук (СК), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилацетат (ПВА) и сополимер ПЭГ-ПВА в соотношении 1:1. Некоторые сведения по выбранным пластификаторам представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Химические формулы, марки и характеристики пластификаторов

Название	Формула	Характеристики
Каучук синтетический	$[-CH_2-CH_2-]_n$	Высокая эластичность заготовок, отсутствие взаимодействия с порошками. Слабая склеивающая способность, возможность прилипания к пресс-формам, значительный коксовый остаток.
Полиэтилен-гликоль ПЭГ-115	$HO - [-CH_2CH_2O -]_n - H$	Низкая температура разложения, значительное повышение пластичности смесей Малая склеивающая способность.
Поливинил-ацетат ПВА-75	$[-CH_2 -CH(OCOCH_3) -]_n$	Низкая температура разложения, плохая распределяемость в смеси. Высокая склеивающая способность.

Комплексное исследование влияния вида и количества пластификаторов на формуемость, показатель прессования, относительную плотность, упругое расширение и прочность (на сжатие) проводили на твердосплавных смесях марок ВК8 и Т15К6.

На рисунках 1 – 3 приведены зависимости плотности, упругого расширения и прочности (на сжатие) твердосплавных смесей ВК8 от вида и количества пластификатора.

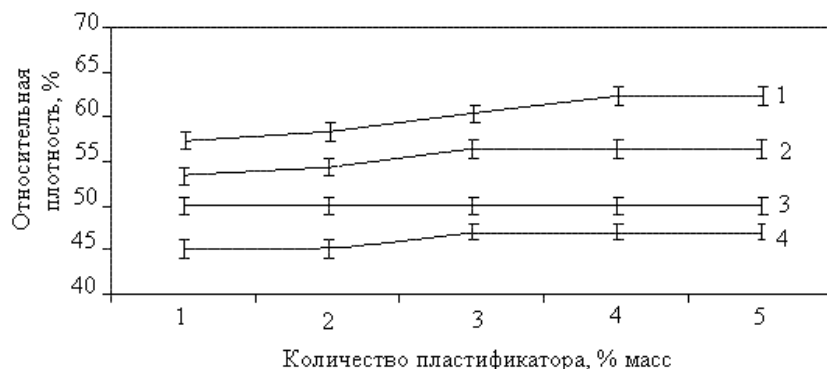


Рисунок 1 - Зависимость плотности прессовок из сплава ВК8 от количества и вида пластификатора: 1- СК, 2 – ПВА, 3 – ПЭГ-ПВА, 4 – ПЭГ.

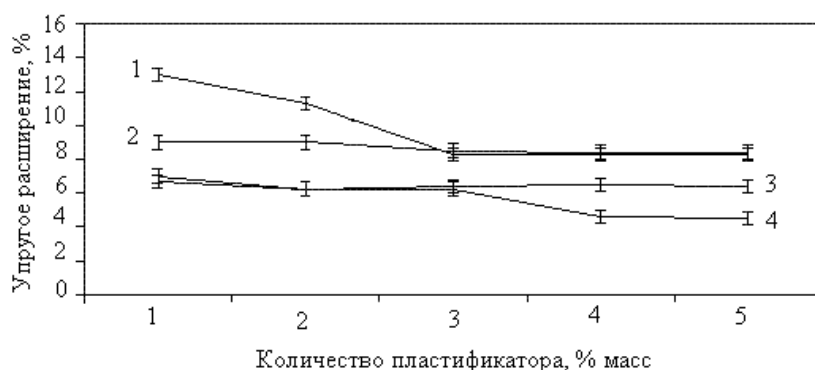


Рисунок 2 - Зависимость упругого расширения прессовок из сплава ВК8 от количества и вида пластификатора: 1- ПЭГ, 2 – ПЭГ-ПВА, 3 – ПВА, 4 – СК

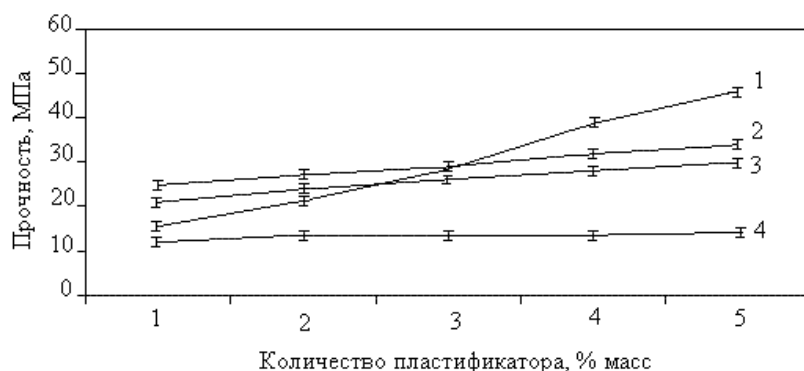
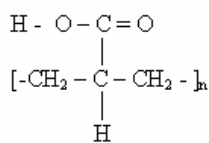


Рисунок 3 - Зависимость прочности (на сжатие) прессовок из смеси сплава ВК8 от количества и вида пластификатора: 1- ПВА, 2 – ПЭГ, 3 – ПЭГ-ПВА, 4 – СК.

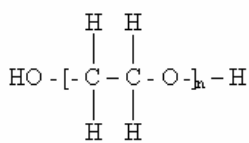
По результатам установлено, что наилучшие характеристики по относительной плотности и упругому расширению имеют образцы, пластифицированные СК. Более низкие показатели у образцов, пластифицированных ПВА, и самые низкие – у образцов, пластифицированных ПЭГ. Влияние пластификаторов на прочность (на сжатие) носит более сложный характер, однако самые низкие показатели прочности у образцов, пластифицированных СК.

Описанные явления можно объяснить с точки зрения химического строения и свойств полимерных материалов, применяемых в качестве пластификаторов.

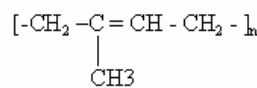
На рисунке 4 представлены формулы полимерных соединений ПЭГ, ПВА и СК.



а



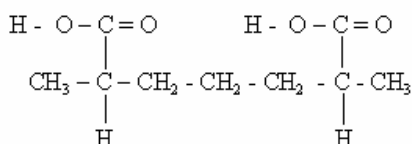
б



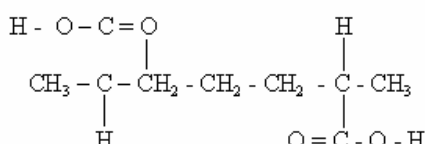
в

Рисунок 4 - а – поливинилацетат;
б – полиэтиленгликоль;
в – каучук.

Гибкость полимеров (которая обеспечивает, по-видимому, более легкую уплотняемость материала в процессе прессования) связана со способностью атомов цепи вращаться вокруг соединяющих одинарных связей (образование цис- и транс-измеров) (рисунок 5).



а



б

Рисунок 5 - а - цис-изомер; б - транс-изомер.

При этом внутреннее вращение не свободно, оно связано с преодолением энергетических барьеров, например, когда осуществляется поворот и, соответственно, отдаление и сближение атомов, имеющих одинаковые заряды. При сближении потенциальная энергия молекулы увеличивается, достигая максимального значения в цис-положении.

Следовательно, каждый полный оборот атомов углерода вокруг соединяющей их связи потребует преодоления этой максимальной энергии (потенциального барьера). Потенциальным барьером могут также являться (помимо полярных связей) группы или атомы, обладающие большим объемом (пространственные затруднения (группы COOH в случае ПВА)), внутримолекулярные водородные связи (группы OH в ПЭГ).

С этой точки зрения показатели плотности прессовок с СК можно оценить как более высокие именно благодаря большей пластичности СК по сравнению с ПВА и ПЭГ.

Более низкая плотность прессовок с ПЭГ по сравнению с прессовками с ПВА, объясняется меньшей пластичностью ПЭГ вследствие меньшей вращательной способности атомов ПЭГ, по-видимому, из-за наличия в нем водородных групп.

Промежуточное значение плотности прессовок с ПЭГ-ПВА обеспечивается взаимным влиянием групп атомов ОН и СООН соответственно, которое носит сложный характер.

Зависимость показателя плотности от количества пластификатора выражена слабо, однако необходимо выделить некоторые особенности: показатели плотности образцов, пластифицированных спирторастворимыми пластификаторами – ПЭГ, ПВА и ПЭГ-ПВА – повышаются при содержании пластификаторов 1, 2 и 3 % масс, и не изменяются при дальнейшем увеличении количества пластификаторов до 4 и 5 % масс. Показатель плотности прессовок с СК возрастает при увеличении СК в смеси от 1 до 5 % масс без видимых переломов.

При увеличении количества спирторастворимых пластификаторов до 5%масс, за счет их структуры и свойств, происходит взаимодействие гранул и, одновременно, увеличивается прочность гранул, которая после определенного количества пластификатора (по-видимому, это количество соответствует 3 % масс) перерастает в «жесткость». При дальнейшем прессовании «жесткие» гранулы разрушаются, препятствуя увеличению контакта между частицами и уплотнению материала. Вследствие последнего явления при прессовании смесей с содержанием спирторастворимых пластификаторов от 3 до 5 % масс происходит два конкурирующих процесса: увеличение прочности сцепления гранул и одновременное разрушение «жестких» гранул, что приводит к отсутствию изменений относительной плотности.

Характер влияния количества и вида пластификаторов на радиальное упругое расширение (рисунок 2) и прочность (рисунок 3) объясняется (как и в случае плотности) химическим строением и свойствами полимерных пластификаторов (рисунки 4 и 5).

Изменение показателя упругого расширения носит сложный характер, в зависимости от вида пластификатора. Но в целом упругое расширение образцов, пластифицированных спирторастворимыми пластификаторами, максимальное в случае ПЭГ и минимальное в случае ПВА. В сополимере ПЭГ-ПВА свойства отдельных пластификаторов ПЭГ и ПВА взаимодополняются: поэтому прессовки с ПЭГ-ПВА имеют относительно высокий уровень упругого последствия (влияние ПЭГ), который в целом мало изменяется от количества пластификатора (влияние ПВА). СК обеспечивает самые низкие значения упругого расширения образцам, по сравнению со спирторастворимыми пластификаторами, благодаря большей пластичности.

При рассмотрении вопроса формирования прочности на сжатие (рисунок 3) пластифицированных образцов, необходимо учитывать влияние силы сцепления молекул в цепи групп молекул полимерных пластификаторов (таблица 2).

Таблица 2 - Сила сцепления молекул в группе

Группа	Сила сцепления, кал/моль	Группа	Сила сцепления, кал/моль
-- CH ₂ --	990	-- OH	7250
= CH ₂	1780	-- COOH	8970
-- C = O	4270	-- COOCH ₃	5600

Принимая во внимание данные таблицы 2, можно предположить, что наименьшие показатели прочности для образцов, спрессованных из смесей с СК, объясняются невысокой прочностью сцепления частиц смеси, независимо от количества пластификатора. На прочность образцов, спрессованных из смесей с ПВА, ПЭГ и смесью ПЭГ-ПВА, по-видимому, влияет как химическое строение самих высокомолекулярных соединений, так и сила сцепления молекул внутри группы. Образцы, спрессованные из смеси с ПЭГ (кривая 2) и смесью ПЭГ-ПВА (кривая 3) при количестве пластификатора 1-2,5 % масс. имеют более высокие показатели прочности по сравнению с образцами, спрессованными из смеси с ПВА. Возможно, что при содержании ПВА менее 2,5-3 %масс, в силу свойств ПВА, влияние сил сцепления меньше влияния химического строения молекул ПВА, которое обеспечивает большую пластичность материала и меньшую прочность зацепления частиц, по сравнению с наличием в смеси ПЭГ и смеси ПЭГ-ПВА. С увеличением количества пластификаторов начинают играть роль силы сцепления атомов, которые для ПВА имеют максимальное значение согласно химической формуле и табл. 3.2.1, что и обеспечивает образцам, спрессованным из смеси с ПВА, наибольшие показатели прочности.

Данные по показателю прессования и формуемости твердосплавных смесей, пластифицированных различными пластификаторами, хорошо согласуются с приведенными выше данными по другим свойствам.

В случае смеси сплава Т15К6 влияние пластификаторов на представленные выше показатели имеет аналогичный характер, но он выражен менее ярко и отличается более низкими значениями относительной плотности и прочности, и более высокими – упругого расширения. Эти явления объясняются свойствами самой твердосплавной смеси (дисперсностью и твердостью компонентов), по-видимому, преобладающими над влиянием пластификаторов.

При качественном комплексном сравнении, в целом, на стадии прессования наилучшими свойствами обладают образцы, пластифицированные СК, за исключением показателя прочности. Другие пластификаторы влияют примерно равноценно без яркого преобладания положительных свойств одного определенного пластификатора.

В диссертационном исследовании также проведен анализ влияния размеров твердосплавных образцов на различие усадки в направлении и в плоскости прессования¹.

Исследование проводили на четырех марках твердосплавных смесей: Т15К6, Т5К10, МС 146, МС 321, пластифицированных ПВА. Давление прессования соответствовало 1т/см². Полученные результаты показывают, что, несмотря на одинаковое давление прессования, при изменении высоты прессовки примерно в 10 раз (от 15 до 1,5 мм) происходят следующие явления:

- средний коэффициент усадки колеблется в пределах 1,206 – 1,243;
- коэффициент усадки по высоте изменяется в пределах от 1,200 до 1,220;
- различие диаметров в точках замера по противоположным торцам достигает 2,5% .

С помощью математических методов анализа экспериментальных данных выведены уравнения зависимости среднего коэффициента усадки образцов $K_{ср}$ и соотношение коэффициентов усадки диаметра образцов в точках замера K_h/K_p от высоты образца. Для этого выведены аппроксимирующие уравнения, позволяющие находить значения $K_{ср}$ и K_h/K_p как функцию от высоты спрессованного образца.

Полученные кривые изменения среднего коэффициента усадки $K_{ср}$ от высоты спеченного образца во всех четырех случаях носят логарифмический характер и описываются формулой зависимости с коэффициентом регрессии, близким к 1 ($R^2 = 0,9885$):

$$y = 0,0155 \ln(x) + 1,1999, \text{ где} \quad (1)$$

y - средний коэффициент усадки образцов $K_{ср}$,
 x - высота спеченного образца, мм.

Соотношение коэффициентов усадки в точках замера по верхнему и нижнему торцам K_h/K_p при возрастании высоты прессовки имеют линейную зависимость также с высоким коэффициентом регрессии ($R^2 = 0,9969$):

$$y = 0,0019x + 0,9983, \text{ где} \quad (2)$$

y - соотношение коэффициентов усадки в точках замера по верхнему и нижнему торцам K_h/K_p ,
 x - высота спеченного образца, мм.

¹ - Автор выражает благодарность инженеру К.А. Суворову за помощь при математической обработке данных.

Таким образом, проведенные исследования закономерностей усадки стандартных изделий, показали, что усадка изделий, спрессованных с различной высотой, практически не зависит от твердосплавной составляющей пресс-порошков. Основное влияние на характер усадки образцов оказывает высота прессовки.

Следовательно, полученные данные могут быть использованы для более точного расчета изделий сложного профиля, например, стружколомов негативных пластин и для полного расчета компенсации искажения заднего угла при проектировании пресс-инструмента для позитивных пластин и других изделий, имеющих сложный профиль внутренних или наружных поверхностей.

Для исследования деструкции СК, ПЭГ и ПВА в атмосфере водорода провели термогравиметрический анализ. Исследовали процесс разложения СК, ПЭГ и ПВА в атмосфере водорода вне твердосплавной смеси, а также в составе твердосплавной смеси ВК8 (рисунки 6 - 8) с целью сравнения поведения полимерных пластификаторов при нагревании.

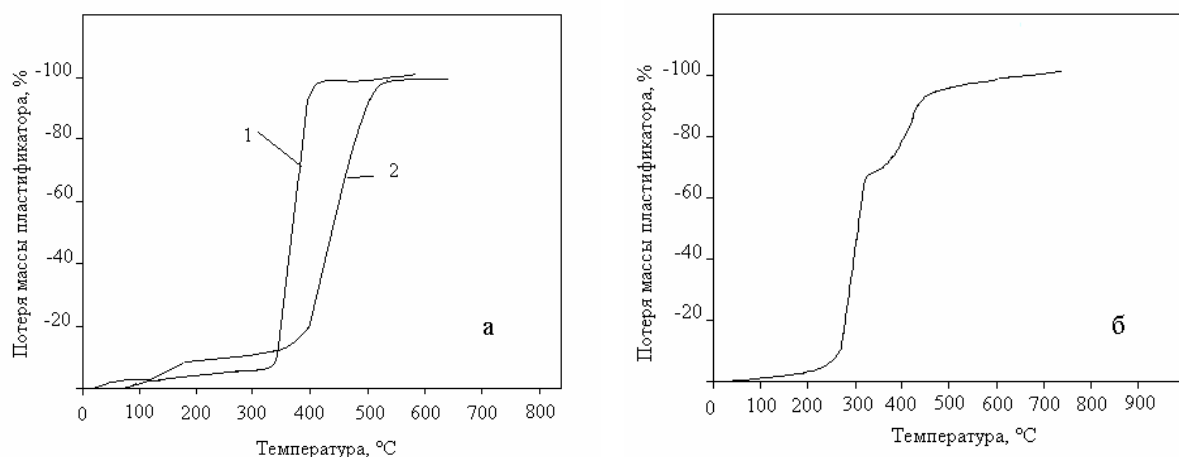


Рисунок 6. Термогравиметрические кривые разложения в атмосфере водорода:
а – ПЭГ (1), СК (2); б - ПВА.

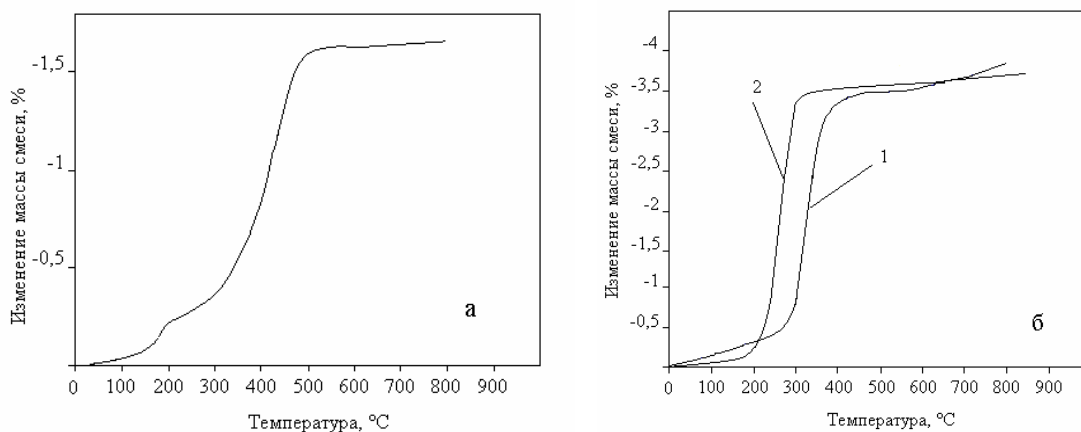


Рисунок 7. Термогравиметрические кривые разложения в атмосфере водорода в составе твердосплавной смеси ВК8: а – СК, б – ПЭГ (1) и ПВА (2).

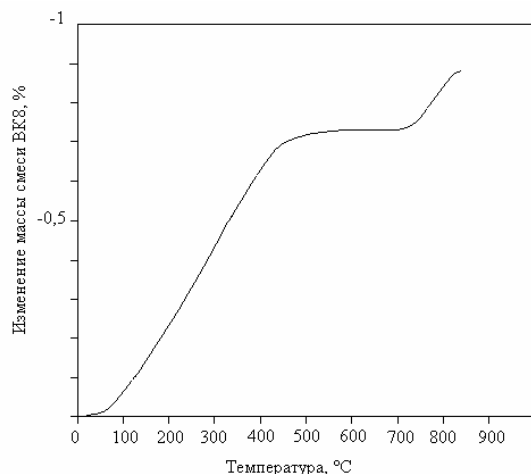


Рисунок 8. Термогравиметрическая кривая разложения твердосплавной смеси ВК8 в атмосфере водорода.

Установлено, что температура начала деструкции для всех пластификаторов в составе твердосплавной смеси ниже, чем для чистых пластификаторов, что объясняется высокой теплопроводностью системы «твердосплавная смесь-пластификатор»,

благодаря которой нагрев образца происходит равномерно по всему объему. Показано, что деструкция СК происходит с наименьшей интенсивностью и в более широком диапазоне температур по сравнению со спирторастворимыми пластификаторами (рисунок 7а).

С целью анализа происходящих в печи процессов при предварительном спекании твердых сплавов исследовали поведение пластификаторов при их нагреве в токе водорода, разложение и удаление, которое зависит как от температуры, так и от места нахождения образца². Детальное исследование процесса деструкции пластификаторов проводили на твердосплавной смеси Т15К6 с пластификаторами СК, ПЭГ и ПВА с целью оценки влияния продуктов деструкции пластификаторов на углеродный баланс в твердосплавных изделиях Т15К6. В ходе выполнения исследования было проведено 2 типа процессов предварительного спекания:

- спекание твердосплавных заготовок, пластифицированных СК с подачей водорода противотоком;
- спекания твердосплавных образцов, пластифицированных СК, ПЭГ и ПВА с подачей водорода прямотоком.

На основании проведенного исследования, можно утверждать, что спекание пластифицированных твердосплавных изделий в проходных печах в противотоке водорода сопровождается круговоротом продуктов деструкции полимерных материалов в зоне температур до 600° С. Кроме того, происходит интенсивное гидрирование продуктов деструкции и конверсия метана на поверхности образцов с образованием свободного углерода при температуре 950° С и выше. Данные явления приводят к дестабилизации углеродного баланса в газовой среде и изменению содержания углерода в твердом сплаве.

² - Автор выражает благодарность инженеру К.А. Суворову за помощь в организации экспериментов.

Поскольку до настоящего времени такие сравнительные исследования поведения пластификаторов при спекании в условиях прямоточной и противоточной подачи водорода не проводились, в промышленной практике процесс спекания осуществляют при противоточной подаче водорода, что, по нашему мнению, и приводит к нестабильности качества твердых сплавов по указанным выше причинам.

При подаче водорода прямотоком, конверсия метана в атмосфере спекания образцов, пластифицированных СК, приводящая к появлению свободного углерода в структуре твердого сплава, также имеет место быть, но в меньшей степени (при этом содержание общего углерода составляет 6,5 % против 6,8 %). Наименьшее содержание свободного углерода наблюдается в сплавах, пластифицированных 2 % масс ПЭГ (содержание общего углерода составляет 6,2 %). Однако деструкция ПЭГ сопровождается выделением паров воды и окислением компонентов смеси. Содержание общего углерода в образцах, пластифицированных 2%масс ПВА, соответствует 6,3 %. Однако, выделение уксусной кислоты и стремительная деструкция ПВА, в ряде случаев может привести к разрушению образцов. Представленные данные позволяют заключить, что лучшими пластификаторами из исследуемых являются ПВА и смесь ПЭГ-ПВА.

Разделе 4 посвящен исследованию влияния пластификаторов (ПЭГ, ПВА, ПЭГ-ПВА, СК) на свойства спеченных твердосплавных образцов. Изучены свойства и микроструктура образцов из твердых сплавов ВК8 и Т15К6 с целью комплексного сравнения свойств и выбора вида и количества пластификатора (таблицы 3 и 4).

Таблица 3 – Влияние количества и вида пластификатора в твердосплавных смесях на свойства твердого сплава ВК8

Количество пласти- фикатора, % масс	Пласти- фикатор	Свойства		
		Предел прочности при изгибе, МПа	Плотность, (кг/м ³) · 10 ⁻³	Твердость, НРА
1	СК	1640 ± 20	14,8	87,5 ± 0,7
	ПЭГ	1630 ± 15	14,6	87,3 ± 0,3
	ПВА	1630 ± 15	14,6	86,4 ± 0,4
	ПЭГ-ПВА	1610 ± 15	14,7	87,1 ± 0,3
2	СК	1620 ± 30	14,7	87,0 ± 0,8
	ПЭГ	1670 ± 10	14,7	87,9 ± 0,3
	ПВА	1670 ± 10	14,8	88,0 ± 0,2
	ПЭГ-ПВА	1670 ± 10	14,8	88,0 ± 0,2
3	СК	1600 ± 40	14,6	86,5 ± 0,9
	ПЭГ	1620 ± 15	14,6	87,0 ± 0,4
	ПВА	1630 ± 15	14,6	86,4 ± 0,2
	ПЭГ-ПВА	1630 ± 15	14,7	87,1 ± 0,3

Таблица 4 - Влияние количества и вида пластификатора в твердосплавных смесях на свойства твердого сплава T15K6

Количество пласти-фикатора, % масс	Пласти-фикатор	Свойства		
		Предел прочности при изгибе, МПа	Плотность, $(\text{кг/м}^3) \cdot 10^{-3}$	Твердость, HRA
1	СК	1160 ± 20	11,4	90,5 ± 0,8
	ПЭГ	1130 ± 15	11,3	90,0 ± 0,4
	ПВА	1140 ± 15	11,3	86,8 ± 0,3
	ПЭГ-ПВА	1140 ± 15	11,4	87,7 ± 0,3
2	СК	1140 ± 30	11,3	90,0 ± 0,8
	ПЭГ	1170 ± 10	11,4	91,0 ± 0,3
	ПВА	1170 ± 10	11,4	91,4 ± 0,2
	ПЭГ-ПВА	1170 ± 10	11,4	91,4 ± 0,2
3	СК	1100 ± 40	11,3	89,5 ± 0,8
	ПЭГ	1140 ± 15	11,3	90,2 ± 0,3
	ПВА	1150 ± 15	11,3	90,1 ± 0,3
	ПЭГ-ПВА	1150 ± 15	11,3	90,5 ± 0,3

Показано, что образцы, пластифицированные СК имеет наилучшие показатели прочности при изгибе, плотности и твердости при наличии 1 %масс пластификатора в своем составе. Однако в их структуре присутствует свободный углерод, вследствие определенного характера разложения СК на стадии спекания, что негативно влияет на эксплуатационные свойства готовой твердосплавной продукции. Увеличение содержания СК в твердом сплаве ведет к увеличению содержания углерода. Образцы, пластифицированные ПЭГ, ПВА и смесью ПВА-ПЭГ достигают самых высоких характеристик при наличии 2 % масс пластификатора в составе. Однако, как показали данные микроструктурного анализа, все образцы, пластифицированные ПЭГ, ПВА и смесью ПВА-ПЭГ в количестве 2 и 3 % масс, имеют в своей структуре поры, вытянутой формы. Это явление связано с разрушением при прессовании «жестких» гранул, полученных при замешивании твердосплавной смеси со спирторастворимыми пластификаторами вручную или механическим способом. Наиболее жесткие гранулы образует ПЭГ, менее ПВА. Для предотвращения образования «жестких» гранул в литературе рекомендовано замешивание твердосплавных смесей с пластификатором методом «сушки-распыления», что в данной исследовательской работе не использовалось.

По комплексу свойств наилучшими характеристиками, соответствующими ГОСТ 3882-74 (по свойствам) и ГОСТ 9391-805 (по структуре), обладают образцы, полученные с использованием ПЭГ-ПВА и ПВА (2 % масс). Они превосходят свойства образцов, изготовленных с применением 1% масс СК, широко используемого в промышленности. На основании проведенного исследования влияния пластификаторов на свойства и

структуру твердых сплавов на операциях прессования и спекания, были предложены рекомендации для усовершенствования технологии получения твердых сплавов:

- в качестве пластификаторов было предложено применение ПВА и смесь ПЭГ-ПВА в количестве 2 % масс в твердосплавной смеси.
- образцы было рекомендовано прессовать при давлении 1 т/см².
- спекание образцов проводить в две стадии:
 - предварительное спекание при 900 -1150° С с прямоточной подачей водорода;
 - окончательное спекание по стандартной технологии, соответствующей конкретному твердому сплаву.

Схемы производства твердых сплавов (предложенная и действующая в промышленности) представлены на рисунке 9.

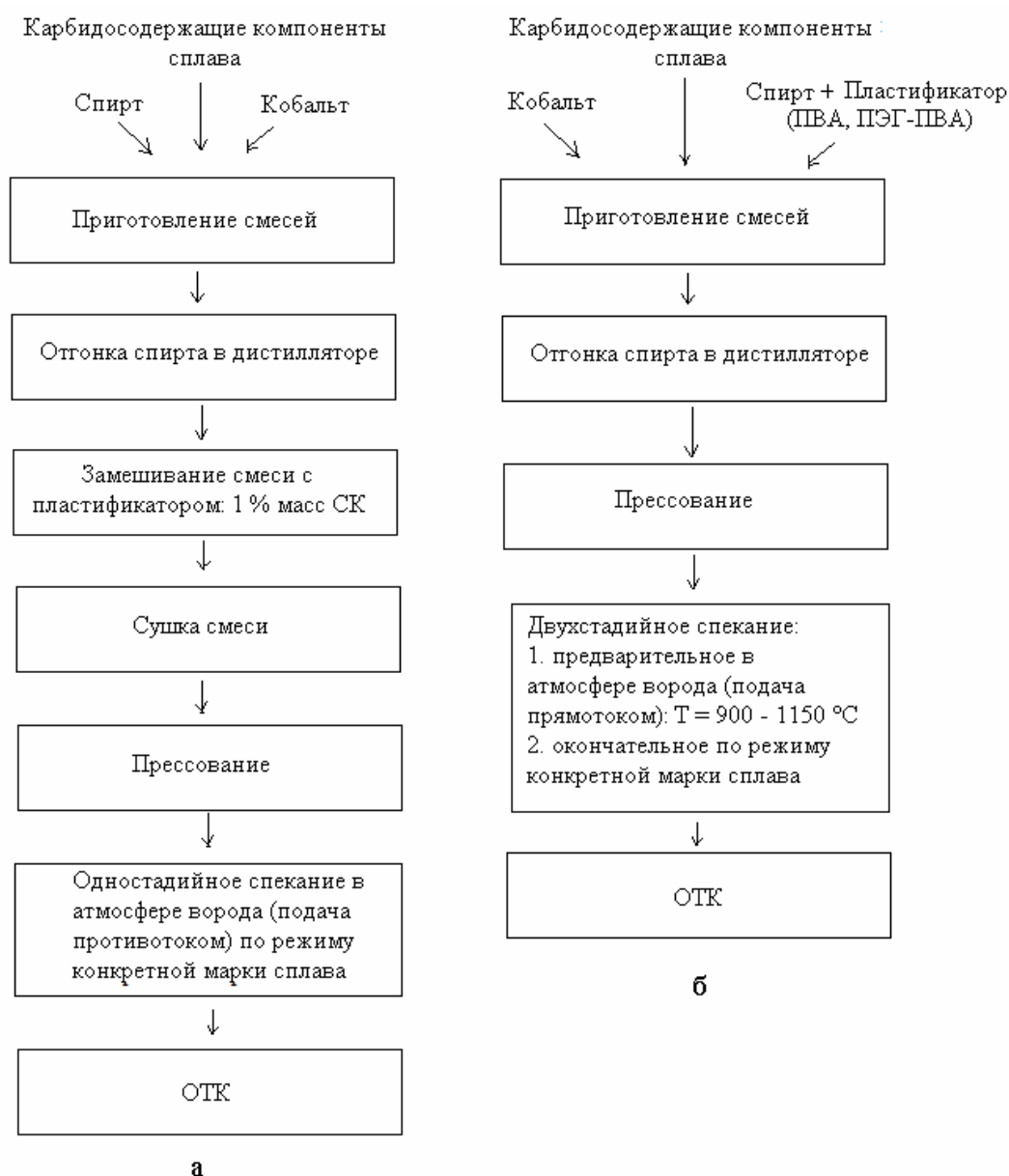


Рисунок 9. Схемы производства твердосплавной продукции: а – действующая в промышленности; б – предложенная.

По измененной технологии выпущены на ЗАО «Твёрдосплавная Компания» и ООО «Завод Технической Керамики» опытные партии твердых сплавов ВК8 и Т15К6. В таблице 5 представлены свойства спеченных твердосплавных образцов, полученных по измененной технологии.

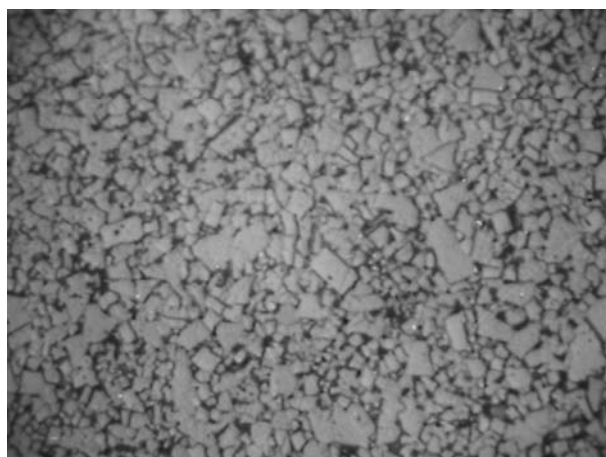
Таблица 5 - Свойства твердых сплавов, выпущенных по измененной технологии

Марка сплава	Предел прочности при изгибе, МПа	Плотность, $(\text{кг/м}^3) \cdot 10^{-3}$	Твердость, HRA
ВК8	1650 $\pm$ 10	14,6–14,8	88,0 $\pm$ 0,2
Т15К6	1170 $\pm$ 10	11,3–11,5	90,5 $\pm$ 0,2

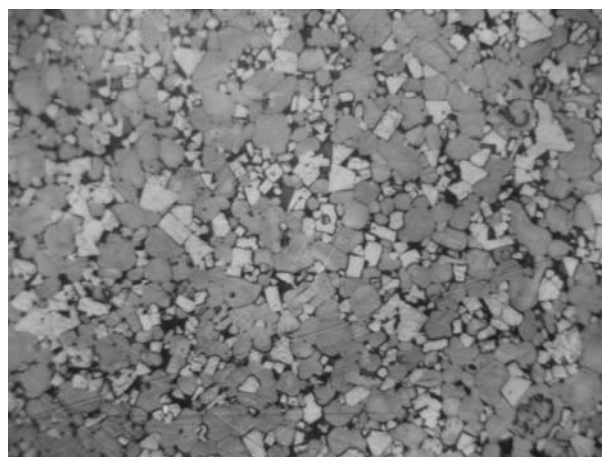
Необходимо отметить низкий разброс свойств твердосплавных образцов, пластифицированных выбранными пластификаторами. Структура полученных твердых сплавов приведена в таблице 6 и рисунке 10.

Таблица 6 - Структура твердых сплавов, выпущенных по измененной технологии

Марка сплава	Объемное содержание пор размером до 50 мкм	Размер пор в мкм	Содержание свободного углерода, % об	Наличие фазы η	Форма и характер распределения фазы η
ВК8	Шкала А 0,04	До 10	-	-	-
Т15К6	Шкала А 0,08	До 10	0,1	-	-



а



б

Рисунок 10. Микроструктура твердых сплавов: а – ВК8, б - Т15К6, полученных по предложенной технологии (увеличение 1200).

Выводы

1. На основании комплексного исследования влияния пластификаторов (синтетического каучука и спирторастворимых пластификаторов (полиэтиленгликоля, поливинилацетата, их смеси в соотношении 1:1)) в количестве от 1 до 5 % масс на свойства спрессованных и спеченных образцов из двух марок твердых сплавов ВК8 и Т15К6 установлены закономерности физических и химических процессов, наблюдаемых на этих операциях. Предложен механизм действия полимерных пластификаторов, основанный на свойствах и структуре полимерных материалов.

2. Выведены зависимости коэффициентов усадки от размеров твердосплавных изделий и предложена методика расчета размеров изделий при проектировании пресс-инструмента, что позволяет повысить точность расчета профиля сложной формы и уменьшить брак при производстве твердосплавных изделий.

3. На основании сравнительных данных термогравиметрического анализа деструкции спирторастворимых пластификаторов (полиэтиленгликоля, поливинилацетата, их смеси) и синтетического каучука вне и в составе твердосплавных смесей установлено, что деструкция синтетического каучука происходит в более широком, чем для спирторастворимых пластификаторов, временном и температурном интервале. Поэтому рекомендовано при использовании спирторастворимых пластификаторов проводить спекание твердых сплавов в две стадии: предварительное и окончательное.

4. Изучена деструкция спирторастворимых пластификаторов (полиэтиленгликоля, поливинилацетата, их смеси) и синтетического каучука в процессе предварительного спекания твердых сплавов при различных методах подачи водорода (прямоток, противоток) при разных температурах. Выявлен круговорот продуктов деструкции пластификаторов и конверсия метана на поверхности образцов с образованием свободного углерода при противоточной подаче водорода, что приводит к дестабилизации углеродного баланса в атмосфере спекания и является основной причиной нестабильности эксплуатационных свойств изделий из твердых сплавов. Показано, что для получения твердосплавных изделий со стабильными свойствами рекомендовано применять в качестве пластификаторов материалы, при разложении которых количество метанобразующих и окисляющих продуктов минимальное, то есть спирторастворимые пластификаторы (поливинилацетат и смесь полиэтиленгликоля и поливинилацетата).

5. На основании экспериментальных исследований в качестве пластификаторов выбраны поливинилацетат и смесь полиэтиленгликоля и поливинилацетата (в соотношении 1:1), которые опробованы на опытно-промышленных партиях при

производстве сплавов ВК8 и Т15К6. Структура и свойства полученных сплавов соответствуют ГОСТ 3882-74 и ГОСТ 9391-805. Полученные твердые сплавы имеют низкий разброс свойств по сравнению со сплавами, изготовленными по стандартной технологии.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Панов В.С., Сердюченко К.Ю. Роль пластификатора в производстве твердых сплавов.//Изв. Вузов. Цв. Metallургия. 2004. №5. С. 55.
2. Panov V.S., Serdyuchenko K. Yu. Role of plasticizer in the production of hard alloys.//Allerton Press, Inc., New York, Russian Journal of non-ferrous metals, 2004. vol.45. №9. p. 40.
3. Панов В.С., Гаврилин Р.И., Сердюченко К.Ю. Режущий инструмент для скоростного резания без охлаждения.//Сб. научных трудов «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применение». Киев. 2004. № 7. С. 21.
4. Панов В.С., Вепринцев К.В., Глинкин В.А., Сердюченко К.Ю.. Исследование влияния различных пластификаторов на процесс прессования и свойства изделий из керамики на основе оксида алюминия.// Изв. Вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2004. Приложение № 8. С.9.
5. Панов В.С., Сердюченко К.Ю.. Исследование закономерностей прессования твердосплавных смесей с различными пластификаторами. //Изв. Вузов. Цв. Metallургия. 2006. №6. в печати.
6. Панов В.С., Сердюченко К.Ю. Исследование влияния различных видов пластификаторов на основные свойства и структуру твердых сплавов.//Сб. научных трудов 9-ой Международной конференции «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применение». Киев. 2006. № 9. С.318 - 324.
7. Панов В.С., Сердюченко К.Ю. Свойства прессовок из твердых сплавов с различными пластификаторами.//Сб. научных трудов «Конструкции из композиционных материалов». Пермь. 2006. № 4. С.140-143.