

УДК 666.798.2

*Е.М. Фёдоров, В.Н. Цеменко, В.И. Румянцев,  
Д.В. Федоров, О.В. Семёнов*

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННОГО ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК10ХОМ**

*E.M. Fyedorov, V.N. Tsemenko, V.I. Rumyantsev,  
D.V. Fyodorov, O.V. Semyonov*

## **THE INFLUENCE OF NANO-SIZED TUNGSTEN CARBIDE ADDITIVE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SINTERED CEMENTRED CARBIDE**

В статье рассматривается влияние добавки наноразмерного карбида вольфрама в исходную твердосплавную смесь на структуру и физико-механические свойства субмикронного твердого сплава ВК10ХОМ. Изложены теоретические основы модификации твердых сплавов наноразмерными карбидными частицами, описан проведенный авторами эксперимент, представлены фотографии микроструктур полученных сплавов и результаты физико-механических испытаний.

СУБМИКРОННЫЙ ТВЕРДЫЙ СПЛАВ. НАНОРАЗМЕРНЫЙ КАРБИД ВОЛЬФРАМА. РАЗМЕР ЗЕРНА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА. СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ.

The article discusses the influence of nano-sized tungsten carbide additive on the structure, physical and mechanical properties of submicron cemented carbides WC-Co. Authors state the theoretic basics of modification of cemented carbides by nano-sized carbide particles, describes their experiment, present the photos of microstructure of the gotten cemented carbides and the results of mechanical tests.

SUBMICRONIC CEMENTED CARBIDES. NANOSIZED TUNGSTEN CARBIDE. GRAIN SIZE OF TUNGSTEN CARBIDE. THE STRUCTURE OF CEMENTED CARBIDES.

В связи с ростом промышленного производства металлических изделий существует большая потребность в повышении эксплуатационных характеристик металлорежущего инструмента. Традиционные режущие материалы перестают отвечать предъявляемым требованиям. Эффективным способом повышения скорости резания, механической прочности и износстойкости твердосплавного режущего инструмента является уменьшение размера зерна карбидной фазы при сохранении однородности структуры материала [1].

Одни из самых требовательных к материалу режущего инструмента видов механической обработки — это сверление и фрезерование нержавеющих, жаропрочных и других труднообрабатываемых сталей и сплавов. Для этих целей успешно применяются субмикронные сплавы

на основе системы WC-Co марки ВК10ХОМ [2]. При этом существует целый ряд методов получения однородной мелкозернистой структуры материала, в частности легирование сплавов ингибиторами роста зерна, применение особых методов спекания, использование специальных наноразмерных добавок.

В нашей статье приведены результаты исследований по влиянию добавки в исходную твердосплавную смесь наноразмерного карбида вольфрама на структуру и физико-механические свойства субмикронного твердого сплава ВК10ХОМ.

### **Механизм модификации структуры наноразмерной добавкой**

Рассмотрим подробнее механизм измельчения и выравнивания структуры спеченного твердого сплава введением в исходную порошковую



смесь наноразмерной карбидной добавки. Жидкофазное спекание вольфрамкобальтовых твердых сплавов сопровождается процессами диффузионного растворения карбида вольфрама в кобальте и происходит с образованием жидкой фазы при температуре плавления эвтектики  $\gamma + WC$  — выше 1300 °C [3]. При этом в жидкую фазу переходит часть карбида вольфрама. Первыми в жидкой фазе растворяются мелкие частицы карбида вольфрама. Частицы, радиус которых меньше диффузионного слоя материала, переходящего в расплав, полностью исчезают; остальные частицы уменьшаются в размерах.

При охлаждении происходит распад расплава с выделением карбида вольфрама и кобальта. Оставшиеся нерастворенными частицы карбида вольфрама выполняют функцию зародышей кристаллизации. Причем кристаллизация начинается на поверхности наиболее мелких частиц, как обладающих наибольшей поверхностной энергией. Таким образом, структура материала частично выравнивается за счет ускоренного роста мелких частиц по сравнению с более крупными.

Наноразмерные частицы карбида вольфрама, присутствующие в исходной порошковой смеси, полностью растворяются, поскольку их радиус меньше диффузионного слоя материала,

переходящего в жидкую фазу, и тем самым препятствуют растворению частиц основного диапазона размеров. Число сохранившихся субмикронных частиц увеличивается. Соответственно, во-первых, увеличивается количество зародышей кристаллизации, во-вторых, уменьшается их средний размер.

Вышеописанные явления хорошо иллюстрирует схема, приведенная на рис. 1.

Подобные схемы приводятся в работах [4] и [5]. Схема иллюстрирует частичное растворение карбида вольфрама в эвтектике  $\gamma + WC$  в процессе жидкофазного спекания и его кристаллизацию при охлаждении. Если радиус частицы оказывается меньше диффузионного слоя  $\delta$ , то частица полностью переходит в жидкую фазу. При наличии наноразмерных частиц толщина диффузионного слоя уменьшается ( $\delta_2 < \delta_1$ ), и частицы с диаметром  $D$ , полностью растворившиеся при отсутствии наноразмерных добавок, сохраняются, становясь зародышами кристаллизации. При охлаждении эти зерна, обладая наибольшей поверхностной энергией, растут наиболее интенсивно. И, напротив, наблюдается менее интенсивный рост субмикронных зерен ( $d_2 < d_1$ ). Зернистость сплава выравнивается, средний размер зерна уменьшается.

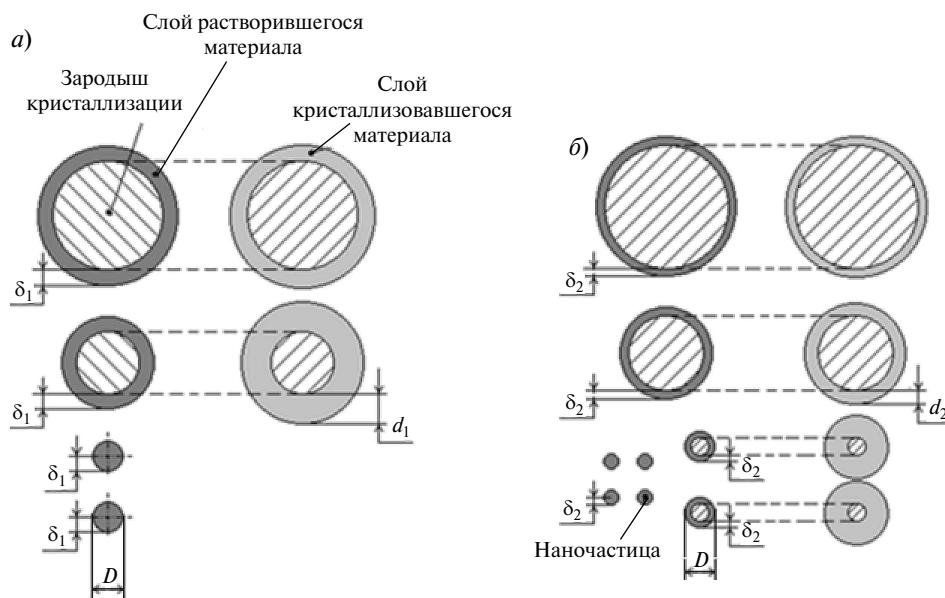


Рис. 1. Структурообразование в вольфрам-кобальтовом твердом сплаве при жидкофазном спекании:

*a* — без добавки наноразмерногокарбида вольфрама;  
*б* — с добавкой наноразмерногокарбида вольфрама

## Описание эксперимента и его результаты

Состав, %, исследуемого сплава:

WC — 89,3;

Co — 10;

Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—0,7.

Были приготовлены пять твердосплавных смесей с различным содержанием наноразмерного карбида вольфрама — 0,5, 1, 2, 4 % (от общей массы смеси), а также смесь без наноразмерной добавки. Характеристики исходных компонентов для приготовления смесей сведены в табл. 1.

Смеси измельчались в шаровой мельнице шарами из сплава ВК8 в течение 54 часов в среде этилового спирта. После помола этиловый спирт отгонялся в среде азота. Твердосплавная смесь пластифицировалась раствором синтетического каучука в бензине. Из готового пресс-порошка прессовались заготовки осевого инструмента — стержни Ø20×200 мм, которые спекались в вакуумно-компрессионной печи при  $T = 1370$  °C и давлении аргона 60 атм. Из спеченных стержней вырезались образцы-свидетели для проведения физико-механических испытаний и изучения микроструктуры.

Физико-механические испытания образцов-свидетелей проводились в испытательной лаборатории ООО «Вириал». Исследовались важные для режущего инструмента свойства сплавов: предел прочности при поперечном изгибе (по ГОСТ 20019–74), твердость (по ГОСТ 20017–74),

плотность (по ГОСТ 20018–74). Для косвенной сравнительной оценки среднего размера зерна в сплавах измерялась коэрцитивная сила (по ГОСТ 24916–81). Из обломков образцов-свидетелей после физико-механических испытаний готовились шлифы для изучения микроструктуры (по ГОСТ 9391–80) с помощью растрового электронного микроскопа «JSM 7001 F» фирмы JEOL. Результаты физико-механических испытаний и характеристики микроструктуры сведены в табл. 2:

Плотность всех произведенных сплавов близка к теоретической, которая для данного состава равна 14,45 г/см<sup>3</sup>. Твердость сплавов существенно не различается. Сравнивая полученные значения предела прочности, можно заметить закономерность: с увеличением содержания наноразмерной карбидной добавки от 0,5 до 4 % предел прочности уменьшается, причем прочность сплава, содержащего 0,5 % наноразмерного карбида вольфрама, существенно выше прочности немодифицированного сплава. Сравнение результатов измерения коэрцитивной силы позволяет сделать следующий предварительный вывод: размер зерна в сплавах, содержащих наноразмерную составляющую, меньше, чем в обычном сплаве; при этом наименьший размер зерна — в сплаве с содержанием наноразмерного карбида 4 %.

Фотографии микроструктур представлены на рис. 2.

Таблица 1

Характеристики исходных компонентов, использованных для приготовления смесей

Компонент	Производитель	Средний размер частиц $d_{cp}^1$ , мкм
Карбид вольфрама WC (марка C1)	Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools (Китай)	1,73
Кобальт	Zhuzhou Ding Li Industrial Company Ltd. (Китай)	5,45
Карбидхрома Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Zigong Cemented Carbide Corp. Ltd	1,59
Наноразмерный карбид вольфрама	ООО «Вириал» (Россия)	0,072

<sup>1</sup> Средний размер частиц определен седиментационным методом на лазерном анализаторе частиц «Хориба» в испытательной лаборатории ООО «Вириал».

<sup>2</sup> Средний размер частиц определен по удельной поверхности согласно  $d_{cp} = 6/dS$ , где  $d$  — плотность, г/см<sup>3</sup>,  $S$  — удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г.



Таблица 2

**Физико-механические свойства и характеристики микроструктуры сплавов  
с различным содержанием наноразмерной составляющей**

Наименование сплава	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, HRA	Предел прочности при поперечном изгибе, МПа	Коэрцитивная сила, Э	Характеристики микроструктуры
BK10XOM	14,43	92,5	1879	254	Пористость А — 0,02. Размер пор — менее 10 мкм. Свободный углерод отсутствует. $\eta$ -фаза отсутствует
BK10XOM + + 0,5 % WC <sub>нано</sub>	14,40	92,5	2449	274	Пористость А — 0,00. Размер пор — менее 10 мкм. Свободный углерод отсутствует. $\eta$ -фаза отсутствует.
BK10XOM + + 1 % WC <sub>нано</sub>	14,43	92,5	2010	321	Пористость А — 0,04. Размер пор — менее 10 мкм. Свободный углерод отсутствует. $\eta$ -фаза отсутствует
BK10XOM + + 2 % WC <sub>нано</sub>	14,38	92,5	1950	320	Пористость А — 0,04. Размер пор — менее 10 мкм. Свободный углерод отсутствует. $\eta$ -фаза отсутствует
BK10XOM + + 4 % WC <sub>нано</sub>	14,39	93,0	1550	327	Пористость А 0,04. Размер пор менее 10 мкм. Свободный углерод отсутствует. $\eta$ -фаза отсутствует

По фотографиям структуры путем измерения линейных размеров зерен (измерялась длины секущих зерен из разных областей снимка) было рассчитано распределение зерен карбида вольфрама по размерам. Гистограммы распределения представлены ниже.

Рассчитаны статистические характеристики распределения зерен по размерам — средние значения (математические ожидания), выборочные дисперсии и среднеквадратические отклонения. Эти величины позволили судить о самых важных в рамках данного исследования свойствах сплава — среднем размере зерна и однородности структуры.

Таким образом, наименьший средний размер зерна наблюдается в сплаве с содержанием наноразмерной добавки 1 %. При этом сплавы с наноразмерной добавкой различаются по средне-

му размеру зерна не более чем на 0,1 мкм, но все — существенно более мелкозернистые по отношению к стандартному сплаву. Наиболее равномерное распределение зерен по размеру имеет место в сплаве с содержанием наноразмерной добавки 0,5 %. Среднеквадратическое отклонение для данного сплава существенно ниже, чем для всех остальных. Стандартный сплав обладает наименее равномерным распределением зерен по размерам.

#### **Выводы по результатам работы**

Введение наноразмерной карбидной добавки в вольфрамкобальтовую твердосплавную смесь способствует измельчению и выравниванию структуры спеченного сплава.

Наиболее высокие механические свойства зафиксированы в сплаве BK10XOM + 0,5 % WC<sub>нано</sub>.

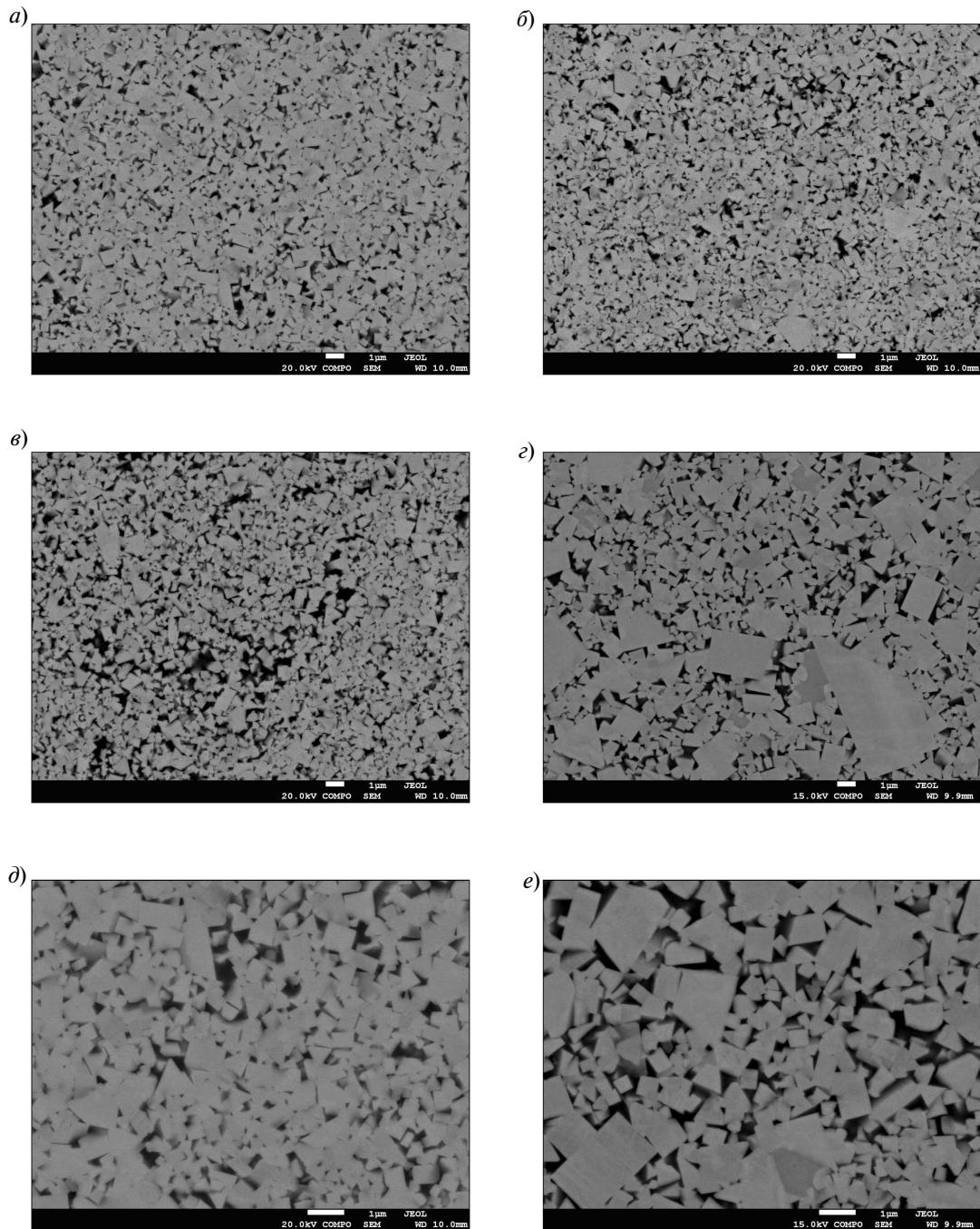


Рис. 2. Фотографии микроструктур сплавов:

**а** — BK10XOM+0,5 %WC<sub>нано</sub> (увеличение ×5000); **б** — BK10XOM+1 %WC<sub>нано</sub> (увеличение ×5000);  
**в** — BK10XOM+4 %WC<sub>нано</sub> (увеличение ×5000); **г** — BK10XOM (увеличение ×5000);  
**д** — BK10XOM+0,5 %WC<sub>нано</sub> (увеличение 10000); **е** — BK10XOM (увеличение ×10000)

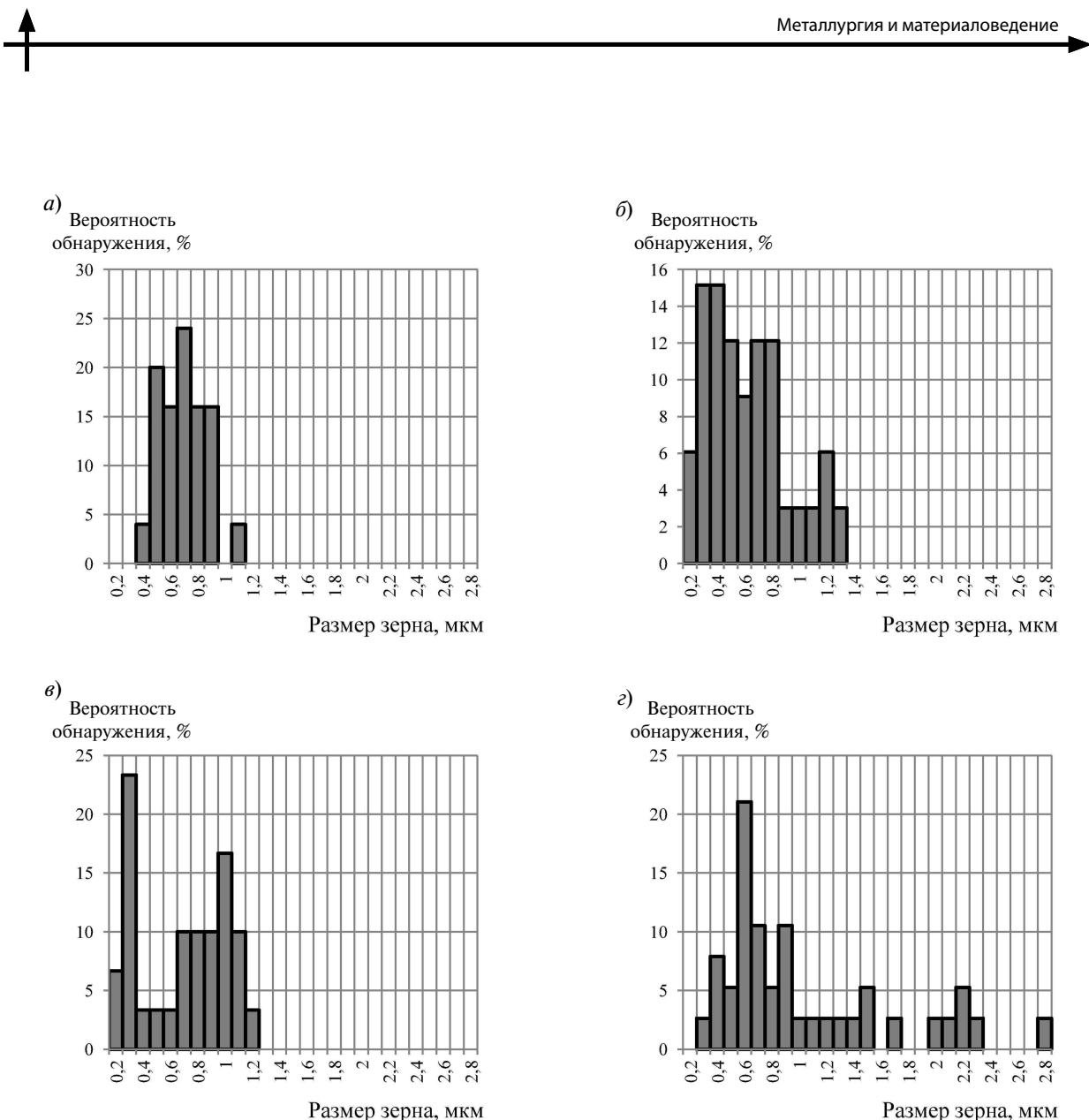


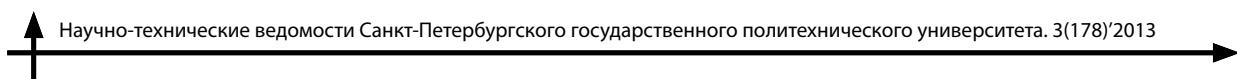
Рис. 3. Гистограммы распределения зерен по размерам:

а — BK10XOM+0,5 %WC<sub>нано</sub>; б — BK10XOM+1 %WC<sub>нано</sub>; в — BK10XOM+4 %WC<sub>нано</sub>; г — BK10XOM

Таблица 3

**Статистические характеристики распределения зерен по размерам**

Наименование сплава	Средний размер зерна, мкм	Выборочная дисперсия, мкм <sup>2</sup>	Среднеквадратическое отклонение, мкм
BK10XOM	1,09	0,473	0,688
BK10XOM + 0,5 % WC <sub>нано</sub>	0,78	0,042	0,205
BK10XOM + 1 % WC <sub>нано</sub>	0,68	0,111	0,333
BK10XOM + 4 % WC <sub>нано</sub>	0,73	0,115	0,339



Наименьший размер зерна получен для сплава ВК10ХОМ + 1 % WC<sub>нано</sub>. При этом все модифицированные наноразмерной добавкой сплавы более мелкозернистые по сравнению со стандартным сплавом.

Наиболее однородное распределение зерен по размерам наблюдается в сплаве ВК10ХОМ + + 0,5 % WC<sub>нано</sub>. Стандартный сплав существенно уступает модифицированным в однородности распределения зерен по размерам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экенер, Х. Современные представления о прочности и вязкости твердых сплавов [Текст] / Х. Экенер // Конгресс «Евро-96». — Стокгольм. Швеция. — 1996.

2. Клячко, Л.И. Твердые сплавы на основе карбива вольфрама с тонкодисперсной структурой [Текст]: Обзор / Л.И. Клячко, В.А. Фальковский. — СПб: «Руда и металлы», 1999. — 49 с.

3. Третьяков, В.Н. Металлокерамические твердые сплавы [Текст] / В.Н. Третьяков. — М.: Металлургиздат, 1962. — 592 с.

4. Борисенко, Н.И. Модификация твердого сплава ВК8 присадкой нанопорошка карбива вольфрама [Текст] / Н.И. Борисенко, В.В. Пушкин, А.В. Лебедев, В.А. Молдавер // Научно-произв. журнал «Металлы». — 2003. — №4. — С. 30–31.

5. Афанасьев, А.А. Повышение надежности деталей технологической оснастки с использованием твердых сплавов, модифицированных наночастицами карбива вольфрама [Текст] / А.А. Афанасьев [и др.] // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2008. — №1. — С. 36–44.

## REFERENCES

1. Eckener H. Modern conception about strength and viscosity of cemented carbides [Text].— Congress «Euro-96».— Stokholm, 1996.

2. L.I. Klyachko, V.A. Falkovskiy. Cemented tungsted carbides with highly dispersed structure [Tekst] // Ruda i metalli.— SPb., 1999. (rus.)

3. Tretyakov, V.N. Metallokeramicheskie tverdye splavy [Tekst] / V.N. Tretyakov.— M.: «Metallurgizdat», 1962.— 592 s. (rus.)

4. Borisenko, N.I. [et all.]. Modification of WC-8Co cemented carbide by a nano-sized tungsten carbide additive [Tekst] // Nauchno-proizvod. jurnal «Metally».— 2003.— №4.— S. 30–31 (rus.)

5. Afanasyev, A.A. The increasing of reliability of details for technological equipment using cemented carbides, modified by nano-sized particles of tungsten carbide [Tekst] / A.A. Afanasyev [et all.] // Remont, vosstanovlenie, modernizatsia.— 2008.— №1.— S. 36–34. (rus.)

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ФЕДОРОВ Евгений Михайлович** — аспирант кафедры технологии и исследования материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; e-mail: fedorov-em@mail.ru.

**FYEDOROV Evgeniy M.** — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnicheskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail: fedorov-em@mail.ru.

**ЦЕМЕНКО Валерий Николаевич** — доктор технических наук, профессор заведующий кафедрой технологии и исследования материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; e-mail: plast-ftim@mail.ru.

**TSEMENKO Valeriy N.** — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnicheskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail:plast-ftim@mail.ru.

**РУМЯНЦЕВ Владимир Игоревич** — кандидат технических наук генеральный директор ООО «Вириал»; ООО «Вириал»; 194156, пр. Энгельса, д. 27, Санкт-Петербург, Россия; e-mail:info@virial.ru.

**RUMYANTSEV Vladimir I.** — Ltd. «Virial»; 194156, Engelsa, 27 (Bldg. 143A), Saint-Petersburg, Russia; e-mail: info@virial.ru.

**ФЕДОРОВ Дмитрий Викторович** — начальник технологического бюро синтеза металлокерамики, ООО «Вириал»; 194156, пр. Энгельса, д. 27, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: info@virial.ru.

**FYODOROV Dmitriy V.** — Ltd. «Virial»; 194156, Engelsa, 27 (Bldg. 143A), Saint-Petersburg, Russia; e-mail:info@virial.ru.

**СЕМЁНОВ Олег Вячеславович** — кандидат технических наук ведущий специалист технологического бюро синтеза металлокерамики ООО «Вириал»; 194156, пр. Энгельса, д. 27, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: info@virial.ru.

**SEMYONOV Oleg V.** — Ltd. «Virial»; 194156, Engelsa, 27 (Bldg. 143A), Saint-Petersburg, Russia; e-mail:info@virial.ru.