УДК 620.187:669

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМО-КОБАЛЬТОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

¹Федоров М.В., ²Васильева М.И., ²Винокуров Г.Г.

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, e-mail: fedorov.83@mail.ru;
²Институт физико-технических проблем севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск

В статье исследованы изменения структуры и физико-механических свойств опытных буровых пластин из вольфрамо-кобальтовых сплавов с ультрадисперсными добавками шпинели магния. Основными недостатками характеристик твердосплавных буровых пластин являются подверженность к хрупкости и низкий уровень пластичности, которые приводят к недостаточной работоспособности рабочих элементов в условиях интенсивных эксплуатационных нагрузок буровой техники. Для повышения эксплуатационных свойств буровых пластин принципиально новые перспективы предоставляет возможность введения в основной состав материала ультрадисперсных добавок. Цель работы заключается в установлении влияния содержания ультрадисперсных добавок шинели магния на размеры зерен карбида вольфрама и физико-механические свойства опытных образцов вольфрамокобальтовых буровых пластин. Объектом исследования являются опытные образцы буровых пластин из вольфрамо-кобальтового твердого сплава ВК8 с ультрадисперсными добавками. Варьированы процентные содержания ультрадисперсных добавок шпинели магния от 0,1% до 1,0%. Проведены комплексные исследования, включающие электронно-микроскопические методы и механические испытания, которые позволили установить взаимосвязь между средним размером зерен карбида вольфрама и физико-механическими свойствами вольфрамо-кобальтовых буровых пластин с ультрадисперсными добавками. В результате исследований выявлен перспективный состав опытных образцов буровых пластин с определенным процентным содержанием ультрадисперсной добавки шпинели магния.

Ключевые слова: вольфрамо-кобальтовые сплавы, ультрадисперсные добавки, структура, размер зерна, плотность, твердость, микротвердость

THE EFFECT OF ULTRAFINE ADDITIVES ON THE STRUCTURAL STATE AND PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN-COBALT HARD ALLOYS 1Fedorov M.V., 2Vasileva M.I., 2Vinokurov G.G.

¹Federal State Budgetary Scientific Institution Federal Research Center «Yakutsk Scientific Center» of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, e-mail: fedorov.83@mail.ru;

²Institute of Physical and Technical Problems of the North named after V.P. Larionov

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk

The article investigates changes in the structure and physico-mechanical properties of test drilling plates made of tungsten-cobalt alloys with ultrafine magnesium spinel additives. The main lacks of the characteristic of carbide drilling plats are their susceptibility to brittleness and a low level of ductility. These lacks leads to insufficient working capacity of working elements of drilling equipment in the conditions of intensive operational loads. To increase the operational properties of drilling plates, fundamentally new prospects are provided by the possibility of introducing ultrafine additives into the main composition of the material. The purpose of the article is to establish the effect of the content of ultrafine additives of magnesium overcoat on the grain size of tungsten carbide and on physicomechanical properties of prototypes of tungsten-cobalt drilling plates. The object of the study are test drilling plates made of tungsten-cobalt hard alloy VK8 with ultrafine additives. The percentages of ultrafine magnesium spinel additives was varied from 0.1 % to 1.0 %. Complex study was carried out involving two methods of electron microscopy methods and mechanical tests. Complex study made it possible to establish a correlation between the average grain size of tungsten carbide and the physicomechanical properties of tungsten-cobalt drilling plates with ultrafine additives. As a result of research, a perspective percentage of ultrafine magnesium spinel additive in test samples of drilling plates was revealed.

Keywords: tungsten-cobalt alloys, ultrafine additives, structure, grain size, density, hardness, microhardness

В настоящее время разработаны различные методы повышения физико-механических свойств твердых сплавов для снижения их склонности хрупкому разрушению и обеспечения сопротивления ударным нагрузкам. Одним из перспективных направлений улучшения эксплуатационных характеристик рабочих элементов инструментов из твердых сплавов является целенаправ-

ленное воздействие на формирование их структурного состояния [1–3]. Другие направления улучшения качества охватывают исследования в области разработок многогранных неперетачиваемых пластин и пластин с износостойким покрытием; безвольфрамовых и маловольфрамовых твердых сплавов; керамических и оксиднокарбидных твердых сплавов. В работе [2]

установлено, что твердые сплавы с мелкодисперсной карбидной составляющей имеют высокий показатель износостойкости благодаря повышенной твердости.

Однако существуют и другие представления, что измельчение зерна в металлах и сплавах до ультрамелкозернистого и наносостояния может привести как к повышению прочности материала, так и к его разупрочнению [4-6]. Так, в работах [7-9] исследовано влияние размера зерен карбидной составляющей на пластические свойства вольфрамо-кобальтовых твердых сплавов. Сравнительным анализом физико-механических свойств твердых сплавов с нормальной зернистостью и особокрупнозернистых сплавов WC-Co выявлена высокая эффективность использования данных сплавов для оснащения породоразрушающего инструмента горных машин. Исходя из этого, однозначные утверждения повышения механических свойств твердосплавных материалов с мелкозернистой структурой следует считать недостаточно обоснованными [9, 10].

Дело в том, что на работоспособность и длительность эксплуатации твердосплавных материалов влияют многочисленные факторы: состав материала и размер зерен, наличие примесей и локальных напряжений, количество и размер пор, режимы технологии изготовления и др. Поэтому для каждого вида твердого сплава необходимы целенаправленные исследования влияния размера зерен на изменения физико-механических свойств. Анализ исследовательских работ показывает, что для совершенствования твердых сплавов перспективным является использование порошковых добавок из тугоплавких металлов, карбидов, оксидов, нитридов и т.д. [2-4]. Авторами работ [7–9] показано, что легирование сплавов WC-Co приводит к повышению прочности и твердости сплава, так как технология изготовления предусматривает присутствия жидкой фазы, где происходят диффузионные процессы.

Цель работы: установление влияния ультрадисперсных добавок содержания MgAl₂O₄ на размеры зерен карбида вольфрама и физико-механические свойства опытных образцов вольфрамо-кобальтовых буровых пластин.

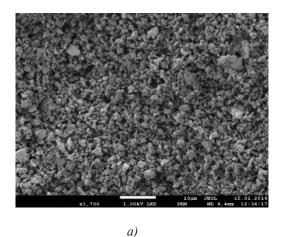
Материалы и методы исследования

Объектом исследования являются опытные образцы буровых пластин из вольфрамо-кобальтового твердого сплава ВК8 с ультрадисперсными добавками порошков шпинели магния MgAl₂O₄ [11]. Морфология порошков ВК8 и добавки MgAl, О, приведена на рис. 1. Как видно из изображений, основная масса частиц порошков имеет правильную сферическую форму (рис. 1, а, б).

В работе используется следующая нумерация составов опытных образцов буровых пластин для исследований (в составах указаны процентные содержания ультрадисперсных добавок MgAl₂O₄): контрольный образец № 0 – исходный образец без ультрадисперсных добавок; № 1 – BK8 + 0,1 % MgAl₂O₄; № 2 – MgAl₂O₄.

Механические испытания для определения физико-механических свойств опытных буровых пластин проведены в соответствии со стандартными методиками [11].

Структурное состояние и распределение элементов в опытных образцах исследовано с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ 3030 с энергодисперсионным рентгеновским спектрофотометром Quantax70, производства фирмы «НІТАСНІ» с интегрированной системой для элементного анализа. Определение среднего размера зерен карбида вольфрама проведено по методу измерения длин хорд в полученных изображениях структуры.



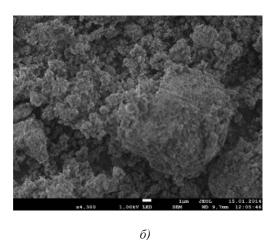


Рис. 1. Морфология порошков ВК8 (a, x 1700) и MgAl₂O₄ (б, x4300)

Результаты исследования и их обсуждение

Для получения материалов с заданными физико-механическими свойствами в порошковой металлургии практикуется введение в основной состав матрицы модифицирующих порошковых добавок. В работах [2, 5, 9] показаны изменения физико-механических свойств металлических материалов при легировании основного состава ультрадисперсными и наноразмерными порошковыми добавками. Как показывает практика, в отечественной промышленности в качестве буровых пластин используются вольфрамо-кобальтовые среднезернистые сплавы с размером зерна $\approx 4,0-5,5$ мкм. По результатам многочисленных исследований установлено, что преждевременный выход из строя рабочего элемента инструмента из твердосплавного материала происходит из-за скола и интенсивного износа [3, 4, 6]. Как отмечено выше, задачи повышения качества твердых сплавов могут быть эффективно решены за счет изменения структурного состояния путем введения добавок порошков карбидов, оксидов, нитридов, некоторые из которых играют роль ингибиторов роста зерна основной фазы – карбида вольфрама [1, 7, 8]. Данный эффект связан с тем, что в присутствии ингибитора снижается скорость растворения и перекристаллизации в расплаве зерен карбида вольфрама и рост их существенно замедляется [12–14].

ультра-Особенность применения дисперсных добавок заключается также в получении практически теоретической плотности при более низких температурах спекания благодаря повышенной дисперсности. В работе в качестве добавок использован ультрадисперсный порошок шпинели магния MgAl₂O₄ (средний размер ~20 нм) (рис. 1, б). Преимущество малого размера добавки заключается в том, что при спекании они создают благоприятные условия для консолидации более крупных частиц основной матрицы. Ультрадисперсный порошок шпинели MgAl₂O₄ имеет основной химический состав с содержанием (в % мас.): МgO -28,2; Al₂O₃ – 71,8; также присутствуют примеси железа, хрома, цинка, марганца.

В процессе спекания композиции возможны физико-химические взаимодействия между компонентами вольфрамокобальтового сплава и компонентами введенных добавок [7, 9, 15]. На рис. 2 представлены фрагменты структуры исходного образца из ВК8 и образца пластины с ультрадисперсной добавкой шпинели магния 0,8% мас., а также спектры отражений, снятые в участках кобальтовой связки и карбидной частицы.

В спектрах отражений со снятых участков присутствуют линии основных элементов Со и W, а также элементы введенной добавки. Структуру исследуемых опытных образцов буровых пластин составляют частицы карбида вольфрама и кобальтовые прослойки, что тоже подтверждается проведенным элементным анализом. Проведена идентификация элементного состава участков поверхности опытных буровых пластин с ультрадисперсными добавками и исходного образца из ВК8. Исследование распределения элементов проводится микрорентгеноспектральным анализом в качественном, полуколичественном и количественном виде [3, 4]:

- качественный вид определяет тип элементов в составе исследуемой области (обычно проводят по площади шлифа);
- количественный вид в отдельно выбранной точке (фаза);
- полуколичественный вид исследования проводится вдоль линии, методом шагового сканирования.

Исследованиями распределения элементов по объему в структуре опытных образцов при варьировании массового содержания ультрадисперсной добавки показано равномерное их распределение, не выявлено существенного скопления одного элемента и пор. По результатам проведенного анализа установлены основные элементы — W, Co, C, O и выявлены вкрапления добавок Mg, Al.

Для оценки размеров карбидных частиц съемки проводились при больших увеличениях (х2000), используя более 20 полей зрения для каждого образца буровой пластины. При этом поля зрения выбраны для получения полного изображения частицы карбида. Известно, что существует классификация класса зернистости по размеру сечения зерен карбидных фаз, соответственно: 1 - 0,5-1,5 мкм; 2 - cв. 1,5 до 2,5 мкм; 3 - cв. 2,5-3,5 мкм; 4 - cв. 3,5 мкм и т.д. [1]. Анализ результатов показал, что при увеличении содержания добавки шпинели магния уменьшается средний размер зерен карбида вольфрама. Так, в составах 0,8% и 1,0% мас. шпинели магния уменьшение составляет 20% от размера зерен образца из ВК8 без добавок. Класс зернистости карбидных зерен опытных образцов буровых пластин, включая исходный образец из ВК8, соответствует 2 классу. Зависимость среднего значения размеров зерен WC от содержания ультрадисперсных порошковых добавок приведена на рис. 3. Как видно из графика, наибольшее уменьшение размера зерна наблюдаются у образцов с ультрадисперсной добавкой шпинели магния № 4 и № 5.

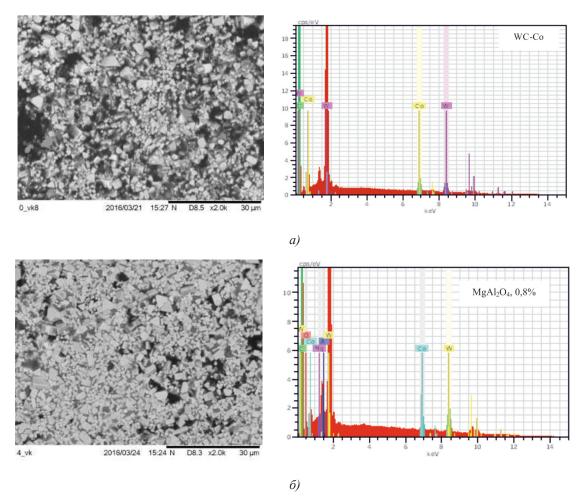


Рис. 2. Структура образцов буровых пластин и спектры отражения: а) контрольный состав без ультрадисперсной добавки; б) состав с ультрадисперсной добавкой 0.8% мас. MgAl,O_s; x2000

В процессе изготовления порошковых заготовок под влиянием тепловой обработки происходит процесс уплотнения, сопровождающийся увеличением истинной плотности.

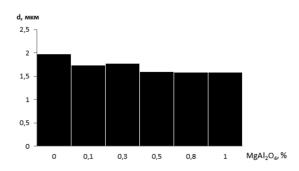


Рис. 3. Зависимость среднего значения размеров зерен WC от содержания ультрадисперсных порошковых добавок MgAl,Q,

Измерением плотности выявлено, что наблюдается повышение плотности у опыт-

ных образцов буровых пластин при введении добавки 0,1 и 0,3 % мас.; при 0,5 % плотность остается на уровне контрольного образца; при 0,8 и 1,0 % мас. наблюдается снижение значений плотности (рис. 4, а). Как и предполагалось, у образцов буровых пластин с малым содержанием шпинели магния плотность выше, чем у образца без добавок, это объясняется высокой дисперсностью порошка шпинели магния. В работе исследовалась твердость опытных образцов буровых пластин, которые находятся на уровне твердости контрольного образца (рис. 4, б).

Обнаружено заметное увеличение значения твердости у опытного образца буровой пластины состава № 1 — с 1,0% мас. шпинели магния. Дальнейшее увеличение содержания добавок не повышает твердость, несмотря на монотонное уменьшение зерна (рис. 3). Для опытного образца буровой пластины состава № 4 наблюдается снижение твердости, это объясняется обнаружением пор в структуре.

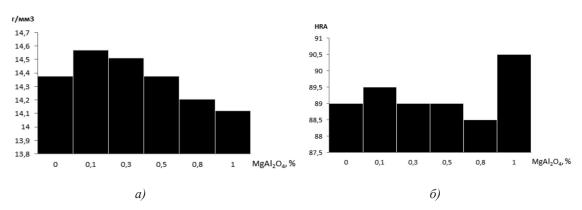


Рис. 4. Изменение плотности (а) и твердости (б) в зависимости от процентного содержания ультрадисперсных добавок

Заключение

1. Установлено, что введение ультрадисперсных добавок шпинели магния $\mathrm{MgAl_2O_4}$ в состав твердосплавных вольфрамо-кобальтовых буровых пластин способствует уменьшению размера зерен карбида вольфрама. Это объясняется свойствами ультрадисперсных добавок как ингибиторов роста зерен.

2. Микроренттеноспектральным анализом опытных буровых пластин с ультрадисперсными добавками шпинели магния MgAl₂O₄ установлено равномерное распределение химических элементов. Не выявлено существенных неоднородностей и пор; установлены основные элементы — W, Co, C, O и вкрапления элементов Mg, Al.

3. Выявлен перспективный состав опытных буровых пластин с ультрадисперсными добавками шпинели магния — № 1 — $BK8 + 0.1\% MgAl_2O_4$. Введение ультрадисперсной добавки $MgAl_2O_4$ в состав основного материала BK8 способствует повышению твердости и плотности материала.

Таким образом, использование ультрадисперсных добавок шпинели магния $(MgAl_2O_4)$ в основной состав матрицы вольфрамо-кобальтовых пластин в определенных концентрациях способствует повышению твердости — основной эксплуатационной характеристики рабочих элементов бурового инструмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере («СТАРТ» проект № 6508p/9183).

Список литературы

1. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий: уч. пособие для вузов. МИСИС, 2004. 464 с.

2. Gille G., Szesny B., Dreyer K., H. Van Den Berg, Schmidt J., Gestrich T., Leitner G. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts.

International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2002. № 20. P. 3–22.

- 3. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М., Лепешев А.А. Влияние добавок легирующих керамических наночастиц на структурные параметры и свойства твердых сплавов // Вестник СибГАУ. 2013. № 3 (49). С. 174–181.
- 4. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Миронова А.Г., Одейчук М.А. Эволюция структурной организации наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели при размоле и прессовании // Физика и техника высоких давлений. 2010. Т. 20. № 1. С. 33–46.
- 5. González Oliver C.J.R., Álvarez E.A., García J.L. Kinetics of densification and grain growth in ultrafineWC-Co composites. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2016. Vol. 59. P. 121–131.
- 6. Корягин Ю.Д., Карева Н.Т., Мурашов В.В. Исследование структуры и свойств твердосплавных вставок породорежущих резцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2015. Т. 15. № 3. С. 110–115.
- 7. Boccarusso L., Scherillo F., Prisco U. Effects of Cr3C2 Addition on Wear Behaviour of WC-Co Based Cemented Carbides. Metals. 2018. Vol. 8 (895). P. 1–9.
- 8. Cao R.J., Lin C.G., Xie X.C., Lin Z.K. Determination of the average WC grain size of cemented carbides for hardness and coercivity. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2017. № 64. P. 160–167.
- 9. Kui Liua, Zhenhua Wanga, Zengbin Yina, Liyan Caoa, Juntang Yuana. Effect of Co content on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC-Co cemented carbide sintered by spark plasma sintering. Ceramics International. 2018. No 44. P. 18711–18718.
- 10. Мультанов А.С. Особокрупнозернистые сплавы WC-Со для оснащения породоразрушающего инструмента горных машин // Физическая мезомеханика. 2002. № 5. С. 113–116.
- 11. Лебедев М.П., Винокуров Г.Г., Кычкин А.К., Васильева М.И., Махарова С.Н., Сивцева А.В., Федоров М.В., Довгаль О.В. Влияние ультрадисперсных добавок на микроструктуру и свойства вольфрамокобальтовых сплавов рабочих элементов буровой техники // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12. № 1–2. С. 427–431.
- 12. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Лопатин Ю.Г., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И. Спекание нанопорошков WC и WC-Co с различными ингибирующими добавками методом электроимпульсного плазменного спекания // Доклады академии наук. 2011. Т. 436. № 5. С. 623–626.
- 13. Николенко С.В., Верхотуров А.Д., Дворник М.И., Власова Н.М., Путачевский М.А., Михайлов М.М., Крестьяникова Н.С. Использование нанопорошка Аl₂O₃ в качестве ингибитора роста зерна в сплаве ВК8 // Вопросы материаловедения. 2008. № 2 (34) С. 100–105.
- 14. Лисовский А.Ф. Особенности формирования мезоструктуры в WC-Со твердых сплавах // Сверхтвердые материалы. 2011. № 2. С. 96–98.
- 15. Тюрин А.Г., Смирнов А.И., Резанов И.Ю., Разумаков А.А., Терентьев Д.С. Исследование особенностей структурообразования вольфрамокобальтовых покрытий, полученных оплавлением высокоэнергетическими источниками // Обработка металлов. 2012. № 1 (54). С. 100–106.