УДК 669.018.252.3

ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ СО СВЯЗУЮЩЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ, ЛЕГИРОВАННОЙ РЕНИЕМ, ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТРУДНООБРАБАТЫВАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

CEMENTED CARBIDES WITH A BINDER METAL PHASE ALLOYED WITH RHENIUM FOR MACHINING DIFFICULT-TO-MACHINE MATERIALS

Широков Александр Александрович
старший преподаватель кафедры композиционных материалов,
Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
a.shirokov@stankin.ru

Shirokov Aleksandr Aleksandrovich
Senior Lecturer, Department of Composite Materials,
Moscow State Technological University «STANKIN»
a.shirokov@stankin.ru

Аннотация. Рассмотрены причины падения теплостойкости твердых сплавов «WC+Co» при обработке труднообрабатываемых материалов. Исследован путь повышения теплостойкости твердых сплавов путем легирования металлической связующей фазы рением Re. Обосновано оптимальное содержание рения в связующей металлической фазе и разработана методика прогнозирования (конструирования) состава твердых сплавов со связующей металлической фазой, легированной рением, для различных условий обработки.

Ключевые слова: твердый сплав, кобальт-рениевая связка, кобальт, рений.

Annotation. The causes of the decrease in heat resistance of WC+Co cemented carbides during machining of difficult-to-machine materials are examined. A method for increasing the heat resistance of cemented carbides by alloying the metallic binder phase with rhenium (Re) is investigated. The optimal rhenium content in the metallic binder phase is substantiated, and a method for predicting (designing) the composition of cemented carbides with a rhenium-alloyed metallic binder phase for various machining conditions is developed.

Keywords: cemented carbide, cobalt-rhenium binder, cobalt, rhenium.

Используемые в настоящее время буровые штанги изготавливаются из различных марок сталей, включая высоколегированные конструкционные стали для тяжелонагруженных деталей: 18Х2Н4МА, 18Х2Н4ВА, 20Х2Н4А, 28ХН3М, 35ХГСА и 38ХН3МФА [1]. Такие стали трудно поддаются механической обработке. Используется твердосплавный инструмент групп ВК8, Т5К10, Т15К6 (или их импортные аналоги «Р20»-«Р30» по ГОСТР ИСО 513–2019) с покрытием для повышения износостойкости, эффективное охлаждение и контроль для избежания прижогов. Однако обработка вышеуказанных сталей таким инструментом затруднена и требует соблюдения жестких режимов резания. С этой точки зрения применение твёрдых сплавов повышенной теплостойкости, предназначенных для обработки труднообрабатываемых материалов (группы «M», «S», «H» по ГОСТР ИСО 513–2019), представляет собой актуальную техническую задачу.

Твёрдые сплавы в настоящее время являются самым распространённым инструментальным материалом [2], представляющим из себя порошки твёрдой и теплостойкой керамической фазы (карбидов, нитридов, оксидов), смешанной со связующей металлической фазой, и спечённые при высокой температуре. Теплостойкость твёрдых сплавов ограничивается теплостойкостью связующей металлической фазы: если связка при нагреве теряет свою прочность, она перестаёт удерживать частицы твёрдой и теплостойкой керамической фазы даже в случае, если ещё не наступил их износ.

Теплостойкость связующей металлической фазы определяется температурой её разупрочнения $T_{разупр}$, которая зависит от температуры плавления $T_{пл}$ [3]. Однако это справедливо только для металлов и сплавов, не испытывающих полиморфных превращений. При повышении температур до значений, близких к температурам полиморфного превращения $T_{полиморф}$, повышается диффузионная подвижность атомов, понижаются силы межатомного взаимодействия и, как следствие, понижаются механические свойства. Таким образом, температура разупрочнения связующей металлической фазы $T_{разупр}$, испытывающей полиморфные превращения, определяется не температурой её плавления $T_{пл}$, а значительно более низкой температурой полиморфного превращения $T_{полиморф}$ [3].

В широко распространённых твёрдых сплавах с карбидом вольфрама WC в качестве керамической фазы и кобальтом в качестве связующей металлической фазы скорость снижения механических свойств при повышении температуры не зависит от количественного соотношения между керамической фазой и связующей металлической фазой (рис. 1). Теплостойкость связующей металлической фазы значительно выше температуры полиморфного превращения кобальта $T_{полиморф}$ $\varepsilon \leftrightarrow \alpha$ = 422 °C,

так как металлическая фаза представляет собой не кобальт, а твёрдый раствор керамической фазы WC в кобальте. При повышении концентрации WC в данном твёрдом растворе до 9% температура полиморфного превращения связующей металлической фазы повышается до $T_{полиморф}$ = 950 °C [5]. Соответственно растёт и температура разупрочнения связующей металлической фазы и теплостойкость твёрдых сплавов до значений, необходимых для обработки с высокими скоростями резания сталей и чугунов (группы «P» и «K»). Однако при обработке труднообрабатываемых материалов (таких, как группы «M», «S», «H» по ГОСТР ИСО 513-2019) наблюдается низкая стойкость такого инструмента.

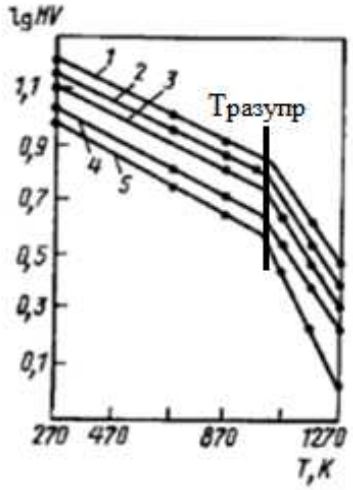

Рисунок 1 – Твердость сплавов «WC+Co» в зависимости от температуры:
1 – 4%Co, 2 – 6%Co, 3 – 8%Co, 4 – 15%Co, 5 – 20%Co [4]

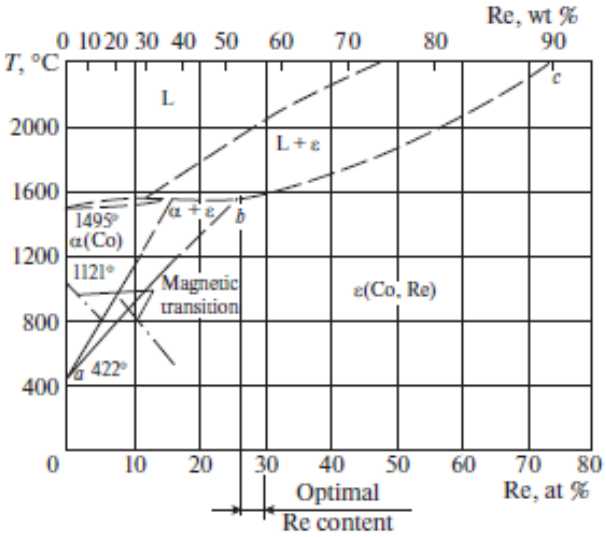

Рисунок 2 – Диаграмма состояния сплавов Co – Re

Одним из путей повышения теплостойкости твёрдых сплавов и повышения стойкости инструмента является применение твёрдых сплавов со связующей металлической фазой является легирование связки не карбидообразующими тугоплавкими металлами, образующими с кобальтом твёрдые растворы. Таковым является рений Re – тугоплавкий металл с температурой плавления $T_{пл}$ = 3450 °C. Он образует с рением непрерывный ряд твёрдых растворов (рис. 2). Легирование рением Re повышает температуру полиморфного превращения связки, а при содержании рения Re более 52 % мас. полиморфного превращения уже не происходит, то есть температура разупрочнения $T_{разупр}$ определяется уже не температурой полиморфного превращения $T_{полиморф}$, а температурой плавления $T_{пл,}$, повышающейся с ростом содержания рения Re. Это определяет высокую теплостойкость связки и, следовательно, высокую теплостойкость ренийсодержащих твёрдых сплавов. Например, при 800ºC твердость сплава ВК8 (92%WC+8%Co) ~ 500 HV, а ренийсодержащего сплава ВРК15 (85%WC+6%Co+9%Re) 800HV, несмотря на меньшее количество керамической фазы [6].

Как видно из рисунка 2, содержание рения Re в связующей металлической фазе 52–55 % мас. является оптимальным [7]. Несмотря на то, что дальнейшее повышение содержания Re в связующей металлической фазе повышает её температуру плавления $T_{пл}$ (и, следовательно, $T_{разупр}$), оно приводит к повышению температуры спекания твёрдого сплава с 1500 °С до 1700...1900 °С (при содержании 70 % мас. рения Re), что вызывает рост среднего размера частиц керамической фазы с 1,5 до 2,5 мкм [8].

Твёрдые сплавы со связующей металлической фазой, легированной рением Re, реализованы в современной технике. Однако эти сплавы разработаны недостаточно. Согласно ГОСТ 3882-74, основными регламентируемыми и приведёнными эксплуатационными свойствами твердых сплавов являются предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) и твердость (Н). Для твёрдых сплавов со связующей металлической фазой, легированной рением Re, данные по указанным свойствам приведены лишь для небольшого количества сплавов, к тому же не всегда это сплавы с оптимальным содержанием Re. Это не позволяет эффективно использовать даные твёрдые сплавы при обработке разных материалов, и устанавливать рациональные режимы резания.

Таким образом, важной задачей является установить взаимосвязь между составом твёрдых сплавов с металлической связующей фазой, легированной рением Re, и их эксплуатационными свойствами по ГОСТ 3882-74 – пределом прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) и твердостью (Н). Это позволит разрабатывать (конструировать) твёрдые сплавы со связующей металлической фазой, легированной рением Re, с заранее заданными эксплуатационными свойствами, что позволит эффективно использовать даные твёрдые сплавы при обработке разных материалов и устанавливать рациональные режимы резания.

Значения эксплуатационных свойств - предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) (ГОСТ 290019-74) и твердости по Роквеллу (ГОСТ 9013-59, ИСО 6508-86) определяли для опытных образцов со связующей металлической фазой оптимального состава (табл. 1). На основании корреляционного анализа данных табл. 1, выполненного с помощью приложения Microsoft Office Excel, 2016, были получены следующие зависимости эксплуатационных свойств - предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) и твердости (Н) - от объемного содержания металлической связующей фазы, с высокой достоверностью (коэффициентом корреляции R^2):

$$\sigma_{изг} = 53{,}0V_{св}[\%объемн]+936{,}3 = 53{,}0(100-V_к)[\%объемн]+936{,}3\ [МПа];\ R^2 = 0{,}997; \quad (1)$$

$$H = -0{,}419V_{св}[\%объемн]+93{,}67 = -0{,}419V_{св}\ (100-V_к)\ [\%объемн]+93{,}67\ [HRA];\ R^2 = 0{,}976. \quad (2)$$

Таблица 1– Состав и свойства исследуемых сплавов

Состав сплава, % масс			Re в связке, % масс	Плотность связки ($\rho_{св}$), г/см^3	$V_{св}$, % объемн	$\sigma_{изг}$, МПа	Твердость, HRA
WC	Re	Co					
94	3,2	2,8	0,53	15,36	6,1	1260	91
92	4,2	3,8	0,525	15,263	8,2	1372	90
90	5,2	4,8	0,52	15,197	10,2	1485	89,5
87	7	6	0,54	15,426	13,2	1635	88
86	7,5	6,5	0,54	15,426	14,2	1680	88
84	8,5	7,5	0,53	15,36	16,3	1800	87
82	9,5	8,5	0,53	15,36	18,1	1990	86

Примечания: 1. Плотность, г/см^3: WC –15,7; Re – 21,02; Co – 8,9. 2. $\rho_{св}$ = c×21,02+d×8,9 (для твердых растворов по правилу аддитивности); c – доля Re в связке, % мас.; d – доля Co в связке, % мас.

Объёмные количества связующей металлической фазы $V_{св}$ и керамической фазы $V_к$ зависят от плотности связующей металлической фазы $\rho_{св}$ и керамической фазы $\rho_к$ и их массового содержания, то есть являются обобщёнными показателями состава и структуры твёрдых сплавов и определяют их свойства.

Пусть «m» – масса твёрдого сплава; «a» и «b» – содержание (% мас.) керамической фазы и связующей металлической фазы соответственно; «$\rho_к$» и «$\rho_{св}$» – плотность (г/см^3) керамической фазы и связующей металлической фазы соответственно, тогда:

$$V_к = \frac{ma}{\rho_к};\ V_{св} = \frac{mb}{\rho_{св}},\ \text{т.е.}\ \frac{V_{св}}{V_к} = \frac{mb}{\rho_{св}}:\frac{ma}{\rho_к} = \frac{b\rho_к}{a\rho_{св}}.$$

При известном составе твёрдого сплава $V_{св}$ и $V_к$ определяются решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{V_{св}}{V_к} = \frac{b\rho_к}{a\rho_{св}}; \\ V_{св}+V_к = 1, \end{cases}$$

следовательно:

$$V_к = \frac{a\rho_{св}}{b\rho_к} : \left(\frac{a\rho_{св}}{b\rho_к} + 1\right), \quad (3)$$

$$V_{св} = 1 : \left(\frac{a\rho_{св}}{b\rho_к} + 1\right). \quad (4)$$

Их решение позволяет прогнозировать твердость и прочность сплавов.

При разработке (конструировании) состава твёрдого сплава с заданными механическими свойствами - пределом прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) или твердостью (H) - необходимо решить обратную задачу: по вычисленному количеству связующей металлической фазы $V_{св}$ (формула 1) определить состав сплава. Массовое содержание карбидной фазы (a) и связки (b) определяется решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{V_{св}}{V_к} = \frac{b\rho_к}{a\rho_{св}}; \\ a+b = 1 \end{cases}$$

следовательно:

$$a_\rho = \frac{V_к\rho_к}{V_{св}\rho_{св}} : \left(\frac{V_к\rho_к}{V_{св}\rho_{св}} + 1\right), \quad (5)$$

$$b_\rho = 1 : \left(\frac{V_к\rho_к}{V_{св}\rho_{св}} + 1\right). \quad (6)$$

Установленные зависимости позволили разработать (конструировать) твёрдые сплавы со связующей металлической фазой, легированной рением Re, с заранее заданными зксплуатационными свойствами для чистовой, получистовой и черновой обработки труднообрабатываемых материалов [9], [10], [11].

Список литературы:

1. ГОСТ Р 51681-2000. Перфораторы пневматические переносные. Штанги буровые. Общие технические требования.
2. Верещака А.С., Кушнер В.С. Резание материалов. – М. : Высшая школа, 2009. – 535 с.
3. Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы. Справочник. – М. : Металлургия, 1983. – 192 с.
4. Панов В.С., Чувилихин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. – М. :МИСИС, 2001. – 428 с.
5. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М. : Металлургия, 1976. – 528 с.
6. Адаскин А.М., Бутрим В.Н., Верещака А.С. Влияние свойств твердого сплава на износостойкость твердосплавного инструмента с покрытием при обработке жаропрочного сплава на основе хром // СТИН. – 2016. – № 3. – С. 20–24.
7. Патент RU 2521747 C1. МПК C22C 29/08 (2006.01). Твердый сплав на основе карбида вольфрама для обработки резанием труднообрабатываемых материалов / Заявлено 12.01.2012, опубликовано 10.07.2014 / А.М. Адаскин, В.Н. Бутрим, В.В. Каширцев и др.
8. Лозинский М.Г. Строение и свойства металлов и сплавов при высоких температурах / Научно-техническое издательство по черной и цветной металлургии. – М., 1963. – 535 с.
9. Патент RU 2828338 C1. МПК C22C 29/08 (2024.08). Твердый сплав для чистовой обработки труднообрабатываемых материалов / Заявлено 18.01.2024. Опубликовано 09.10.2024 Бюл. № 28. / А.М. Адаскин, И.В. Кобицкой, А.А. Широков и др.
10. Патент RU 2828339 C1. МПК C22C 29/08 (2024.08). Твердый сплав для получистовой обработки труднообрабатываемых материалов / Заявлено 18.01.2024. Опубликовано 09.10.2024 Бюл. № 28. / А.М. Адаскин, И.В. Кобицкой, А.А. Широков и др.
11. Патент RU 2828336 C1. МПК C22C 29/08 (2024.08). Твердый сплав для черновой обработки труднообрабатываемых материалов / Заявлено 18.01.2024. Опубликовано 09.10.2024 Бюл. № 28. / А.М. Адаскин, И.В. Кобицкой, А.А. Широков и др.

List of References:

1. GOST R 51681-2000. Portable Pneumatic Rotary Hammers. Drill Rods. General Specifications.
2. Vereshchaka A.S., Kushner V.S. Cutting Materials. – M. : Vysshaya Shkola, 2009. – 535 p.
3. Maslenkov S.B. Heat-Resistant Steels and Alloys. Handbook. – M. : Metallurgy, 1983. – 192 p.
4. Panov V.S., Chuvilikhin A.M. Technology and Properties of Sintered Hard Alloys. – M. : MISiS, 2001. – 428 p.

5. Tretyakov V.I. Fundamentals of Metal Science and Production Technology of Sintered Hard Alloys. – M. : Metallurgy, 1976. – 528 p.

6. Adaskin A.M., Butrim V.N., Vereshchaka A.S. Influence of carbide properties on the wear resistance of a coated carbide tool when machining a heat-resistant chromium-based alloy // STIN. – 2016. – № 3. – P. 20–24.

7. Patent RU 2521747 C1. IPC C22C 29/08 (2006.01). Tungsten carbide-based carbide for cutting difficult-to-machine materials / Claimed 12.01.2012, published 10.07.2014 / A.M. Adaskin, V.N. Butrim, V.V. Kashirtsev, et al.

8. Lozinsky M.G. Structure and Properties of Metals and Alloys at High Temperatures / Scientific and Technical Publishing House on Ferrous and Non-Ferrous Metallurgy. – M., 1963. – 535 p.

9. Patent RU 2828338 C1. IPC C22C 29/08 (2024.08). Hard Alloy for Finishing Hard-to-Machine Materials / Claimed 18.01.2024. Published 09.10.2024 Bulletin No. 28. / A.M. Adaskin, I.V. Kobitskoy, A.A. Shirokov, et al.

10. Patent RU 2828339 C1. IPC C22C 29/08 (2024.08). Hard Alloy for Semi-Finishing of Hard-to-Machine Materials / Claimed 18.01.2024. Published 09.10.2024 Bulletin No. 28. / A.M. Adaskin, I.V. Kobitskoy, A.A. Shirokov et al.

11. Patent RU 2828336 C1. IPC C22C 29/08 (2024.08). Hard Alloy for Roughing of Hard-to-Machine Materials / Claimed 18.01.2024. Published 09.10.2024 Bulletin No. 28. / A.M. Adaskin, I.V. Kobitskoy, A.A. Shirokov et al.