

УДК 621.762

**В. С. Панов**, докт. техн. наук; **К. Ю. Сердюченко**, аспирант

*Московский государственный институт стали и сплавов  
(технологический университет), г. Москва, Россия*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**

*A dependency of main properties and microstructure of alloys WK8 and T15K6 from different quantities (1–5 % mass.) of lubricants (PVA, PEG, PEG-PVA mix and SC solution in benzene) at stages of forming and sintering is considered.*

Применение пластификатора обуславливает некоторые особенности технологии производства твердосплавных изделий вследствие влияния на процесс прессования, поэтому выбор вида и количества пластификатора в настоящее время представляет большой интерес.

В отечественной промышленности используют в основном синтетический каучук, который вводят в смеси в виде раствора в бензине. Исходя из опыта зарубежной промышленности, можно применять: парафин, гликоль в виде спиртового раствора, камфору в виде раствора в бензине, ацетоне или эфире, смолу (глиптал), растворенную в бензине или ацетоне. Широкое распространение в последнее время получили поливинилацетат, поливинилгликоль и полиэтиленгликоль, которые растворимы в бензине [1].

Выбор и количество вводимого пластификатора связаны со свойствами прессуемого порошка и задаваемыми свойствами будущих изделий, их формой и размерами. Органический пластификатор должен обладать необходимым сочетанием определенных свойств, из которых наиболее важной является способность смачивать частицы прессуемого порошка, легко и без остатка выгорать при спекании заготовок, не прилипать к поверхности металлических пресс-форм [2].

В настоящее время 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.

В данной работе для комплексного анализа свойств прессовок в качестве изучаемых пластификаторов были выбраны полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилацетат (ПВА) и смесь этих двух пластификаторов (ПЭГ – ПВА). Исследование провели на двух широко применяемых сплавах WK8 и T15K6 при добавлении от 1 до 5 % (по массе) каждого пластификатора. В качестве пластификатора для сравнения свойств прессовок был выбран раствор СК в бензине (данный пластификатор является наиболее широко применяемым).

Поскольку выделить отдельно роль карбида и кобальта не представляется возможным, в экспериментах рассматриваются упругие свойства и прочность смеси, которая представляет собой равномерно перемешанные частицы карбида и кобальта.

Анализ полученных результатов по прессованию смесей сплава WK8 показал, что свойства прессовок являются наилучшими при введении в твердосплавную смесь СК (рис. 1). Плотность прессовок с раствором СК в бензине имеет наивысшие показатели (примерно 7,8 г/см<sup>3</sup>). Из трех других пластификаторов самый высокий показатель плотности имеют прессовки из смеси с добавкой ПВА (примерно 7,4 г/см<sup>3</sup>).

Зависимость радиального упругого расширения от вида и количества пластификатора для прессовок из смеси сплава WK8 представлена на рис. 2.

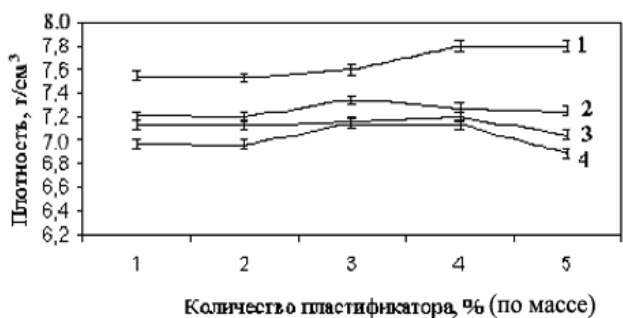


Рис. 1. Зависимость плотности прессовок из смеси сплава ВК8 от вида и количества пластификатора ( $R_{np}=1$  т): СК (1), ПВА (2), ПЭГ (3), ПЭГ-ПВА(4).

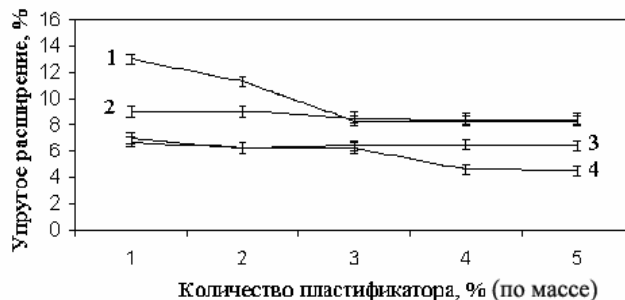


Рис. 2. Зависимость упругого расширения прессовок из смеси сплава ВК8 от вида и количества пластификатора ( $R_{np}=1$  т): ПЭГ (1), ПЭГ-ПВА (2), ПВА (3), СК (4).

Из графика на рис. 2 видно, что наименьшие значения показателей упругого расширения имеют прессовки из твердосплавной смеси с добавкой раствора СК в бензине и ПВА. Полученные результаты могут быть объяснены с учетом строения и свойств каждого пластификатора. На рис. 3 приведены формулы соединений.

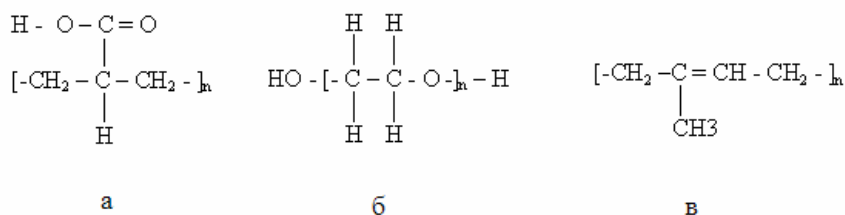


Рис. 3. Поливинилацетат (а);полиэтиленгликоль (б);каучук (в).

Гибкость полимеров (которая, по-видимому, обеспечивает более легкую уплотняемость материала в процессе прессования) связана со способностью атомов цепи вращаться вокруг соединяющих одинарных связей (образование цис- и транс-изомеров) рис. 4.

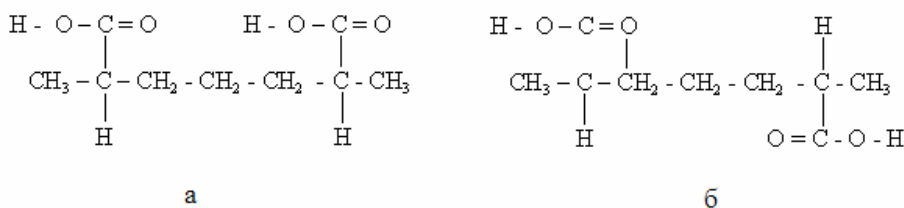


Рис. 4. Цис-изомер (а); транс-изомер (б).

При этом внутреннее вращение несвободно, оно связано с преодолением энергетических барьеров, например, когда осуществляются 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  $\text{COOH}$  в случае ПВА) и внутримолекулярные водородные связи (группы  $\text{OH}$  в ПЭГ) [3].

С этой точки зрения более высокую плотность прессовок с СК можно объяснить большей пластичностью 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 обуславливается взаимным влиянием групп атомов ОН и СООН соответственно, которое носит сложный характер.

Зависимость прочности (на сжатие) образцов от вида и количества пластификатора для смесей сплава ВК8 показана на рис. 5.

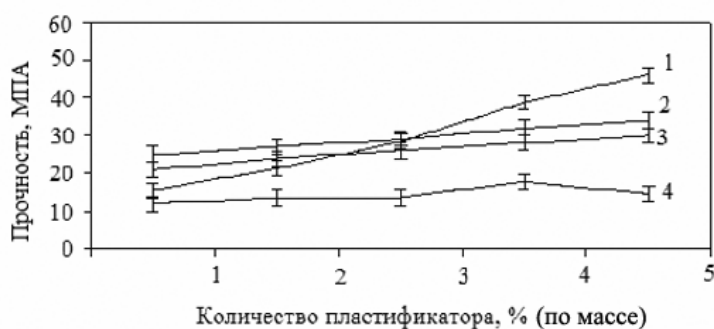


Рис. 5. Зависимость прочности (на сжатие) прессовок из смеси сплава ВК8 от вида и количества пластификатора ( $P_{np}=1 \text{ т}$ ): ПВА (1), ПЭГ (2), ПВА-ПВА (3), СК (4).

При рассмотрении вопроса формирования прочности на сжатие прессовок в данном случае, помимо гибкости полимеров, необходимо также учитывать влияние силы сцепления атомов в цепи для различных групп атомов. В табл. 1 представлены значения силы сцепления атомов для некоторых групп. Наиболее прочная связь между молекулами достигается в тех случаях, когда они содержат группы, способные образовывать водородную связь или обладающие большей полярностью [3].

Таблица 1. Сила сцепления атомов в группе

Группа	Сила сцепления, кал/моль	Группа	Сила сцепления, кал/моль
-- CH <sub>2</sub> --	990	-- ОН	7250
= CH <sub>2</sub>	1780	-- СООН	8970
-- C = O	4270	-- СООСН <sub>3</sub>	5600

На основе данных табл. 1 можно предположить, что наименьшие показатели прочности для образцов, спрессованных из смесей с СК (примерно 12 МПа), объясняются невысокой прочностью сцепления частиц смеси независимо от количества пластификаторов.

На прочность образцов, спрессованных из смесей с ПВА, ПЭГ и смеси ПЭГ – ПВА, вероятно, влияют как химическое строение самих высокомолекулярных соединений, так и сила сцепления атомов внутри молекул.

Образцы, спрессованные из смеси с ПЭГ и смеси ПЭГ – ПВА при количестве пластификатора 1 – 2,5 % (по массе) имеют более высокие показатели прочности по сравнению с образцами, спрессованными из смеси с ПВА. Возможно, что при содержании ПВА менее 2,5–3 % (по массе) влияние сил сцепления меньше влияния химического строения молекул ПВА, которое обеспечивает большую пластичность материала и меньшую прочность сцепления частиц по сравнению с ПЭГ и ПЭГ – ПВА. С увеличением количества пластификаторов начинают играть роль силы сцепления атомов, которые для ПВА имеют максимальное значение согласно химической формуле и табл. 1, что и позволяет достичь, наибольшие показатели прочности образцов, спрессованных из смеси с ПВА примерно 48 МПа при 5 % (по массе).

В случае смеси сплава Т15К6 (рис. 6) наблюдаются низкие значения плотности прессовок (для всех материалов порядка  $6 \text{ г/см}^3$ ), что можно объяснить свойствами самой твердосплавной смеси (дисперсностью и твердостью компонентов).

Зависимости величины упругого расширения прессовок от количества и вида пластификатора для смеси сплавов ВК8 и Т15К6 имеют определенные различия. Для смеси сплава Т15К6 (рис. 7) величина упругого расширения имеет большее значение, чем для смеси сплава ВК8, так как смесь сплава Т15К6 является более твердой и мелкодисперсной.

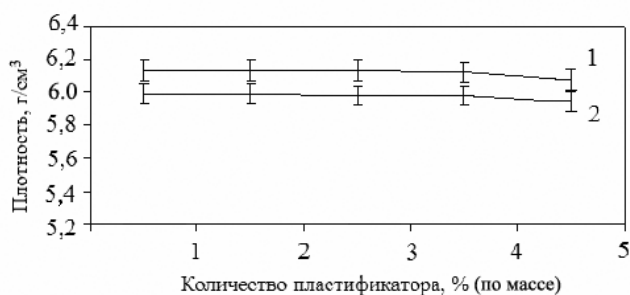


Рис. 6. Зависимость плотности прессовок из смеси сплава Т15К6 от вида и количества пластификатора ( $P_{np}=1 \text{ т}$ ): СК (1), остальные пластификаторы ПВА, ПЭГ, ПЭГ-ПВА (2).

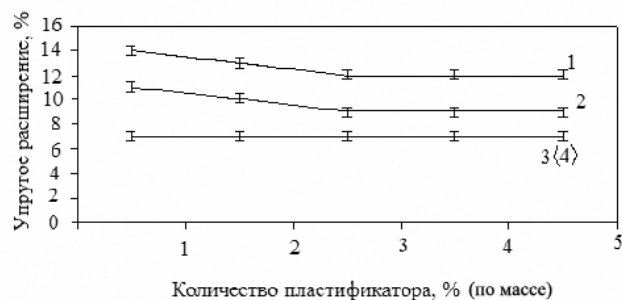


Рис. 7. Зависимость упругого расширения прессовок из смеси сплава Т15К6 от вида и количества пластификатора ( $P_{np}=1 \text{ т}$ ): ПЭГ (1), ПЭГ-ПВА (2), ПВА, СК (3,4).

Отличия величин упругого расширения от вида и количества пластификатора также объясняется химическим строением и свойствами высокомолекулярных соединений ПЭГ, ПВА – ПЭГ, ПВА. Данные о прочности прессовок из смеси сплава Т15К6 представлены на рис. 8.

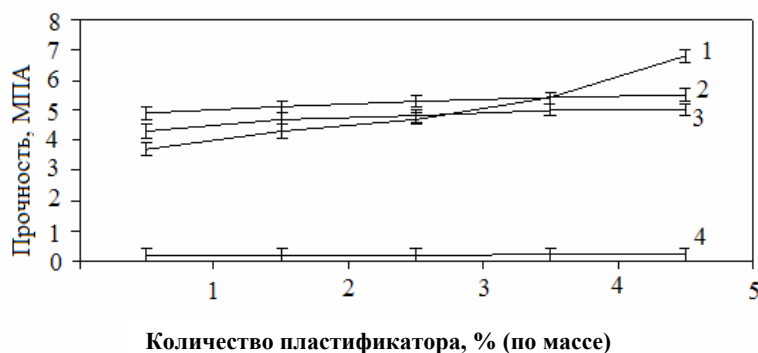


Рис. 8. Зависимость прочности (на сжатие) прессовок из смеси сплава Т15К6 от вида и количества пластификатора ( $P_{np}=1 \text{ т}$ ): 1- ПВА, 2 – ПЭГ, 3 – ПВА-ПВА, 4 – СК.

Зависимости прочности на сжатие для прессовок из смеси сплава Т15К6 аналогичны с зависимостями для сплава ВК8 при маленьких численных значениях.

На основании результатов прессования были выбраны образцы с одинаковым количеством пластификатора для проведения спекания и исследования микроструктуры и свойств спеченных образцов с целью сравнения влияния одинакового количества различных пластификаторов на свойства твердых сплавов. Характеристики спеченного сплава ВК8, замещенного с различными пластификаторами в количестве 2 и 3 % (по массе) представлены в табл. 2 и 3, соответственно.

**Таблица 2. Характеристики сплава ВК8, замешенного с 2 % (по массе) различных пластификаторов**

Пластификатор	Количество пор			Содержание свободного углерода, % об	Твердость, HRA
	размеры, мкм				
	50-75	75-100	Свыше 100		
СК	70, 60	80, 80, 100	120, 130, 140	0,1	88
ПЭГ	60	100	–	–	89
ПВА	–	–	–	–	90
ПЭГ-ПВА	–	–	140	–	90

**Таблица 3. Характеристики сплава ВК8 замешенного с 3 % (по массе) различных пластификаторов**

Пластификатор	Количество пор			Содержание свободного углерода, % об	Твердость, HRA
	размеры, мкм				
	50-75	75-100	Свыше 100		
СК	70, 70, 60	90, 80, 100, 100	150, 180, 260, 270	0,1	88
ПЭГ	60, 60	–	–	–	89
ПВА	60, 70	80, 90	150	–	90
ПЭГ-ПВА	60, 60	–	120	–	90

На основе представленных в таблицах данных можно сделать вывод о том, что свойства образцов, замешенных с 2 и 3 % (по массе) СК, наихудшие, по сравнению с тем же количеством других пластификаторов.

По-видимому, зависимость свойств пластификаторов на свойства конечного сплава носит сложный характер и объясняется химическим строением данных высокомолекулярных соединений и процессом их деструкции во время спекания. Детальное изучение этого вопроса проводится в настоящее время.

Характеристики спеченного сплава Т15К6, замешенного с различными пластификаторами в количестве 2 и 3 % (по массе), представлены в табл. 4 и 5, соответственно.

**Таблица 4. Характеристики сплава Т15К6 замешенного с 2 % (по массе) различных пластификаторов**

Пластификатор	Количество пор			Содержание свободного углерода, % об	Твердость, HRA
	размеры, мкм				
	50-75	75-100	Свыше 100		
СК	70, 70	80, 90, 100, 100	200, 360	0,2	88
ПЭГ	–	100	–	0,1	91
ПВА	–	–	–	0,2	90
ПЭГ-ПВА	–	–	140	0,2	91

Таблица 5. Характеристики сплава Т15К6 замешенного с 3 % (по массе) различных пластификаторов

Пластификатор	Количество пор			Содержание свободного углерода, % об	Твердость, HRA
	размеры, мкм				
	50-75	75-100	Свыше 100		
СК	60, 70, 70	80, 80, 90, 100, 100	200, 280, 340, 370	0,2	88
ПЭГ	70	-	160	0,2	91
ПВА	60, 70	-	140, 170	0,2	89
ПЭГ-ПВА	60	-	-	0,2	91

На основе изучения спеченного сплава Т15К также можно сделать вывод о том, что наихудшими свойствами обладают образцы, замешенные с СК, что также объясняется химическим строением полимера.

В дальнейшем планируется детальное исследование влияния пластификаторов на процесс спекания и свойства твердых сплавов (углеродный баланс).

#### **Выводы.**

Для получения прессовок с лучшими показателями по плотности и упругому расширению предпочтительны пластификаторы СК и ПВА, а по прочности – ПВА при содержании более 2,5 % (по массе) как для смеси сплава ВК8, так и для смеси сплава Т15К6. Влияние пластификаторов на свойства прессовок из смеси сплава Т15К6 снижается по сравнению с влиянием выбранных пластификаторов на свойства прессовок из смеси сплава группы ВК.

Данные анализа результатов спекания представляют большой интерес, потому что выявлено влияние пластификатора, несмотря на то, что выбранные пластификаторы подвергаются деструкции и удаляются из образцов на ранней стадии спекания.

#### **Литература**

1. Панов В.С., Чувиллин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСиС, 2001. – 428 с.
2. Гаврилин А. П. Керамика для машиностроения. – М.: Металлургия, 2003 – 246 с.
3. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. – Изд. 2-е, переработ. и доп. Учебн. пособие для университетов. – М.: Высш. школа, 1971 – 520 с.

*Поступила 20.04.2006 г.*