

УДК 669.018.25: 621.762.5

**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України; **М. О. Юрчук**, канд. техн. наук;  
**О. В. Галков**; **С. І. Шестаков**, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ*

## **ОСОБЛИВОСТИ РОЗПОДІЛУ ЗЕРЕН WC ЗА РОЗМІРАМИ В ОБ'ЄМІ ВИРОБУ З ТВЕРДОГО СПЛАВУ VN20, СПЕЧЕНОГО ЗА ОДНООСЬОВОГО ТИСКУ**

*В результате систематических исследований установлено влияние внешнего одноосного статического давления при спекании твердого сплава VN20 на распределение зерен WC по объему изделия.*

***Ключевые слова:** твердый сплав, никелевая связка, структура, спекание, одноосное сжатие, перемещение массы сплава, размер и распределение зерен WC.*

### **Вступ**

Серед карбидовольфрамів твердих сплавів з нікелевою зв'язкою, які широко використовують у народному господарстві, твердий сплав з вмістом зв'язки 20% мас.% посідає чільне місце як матеріал конструкційного та інструментального призначення. Для підвищення його експлуатаційних характеристик використовують методи інтенсифікованого спікання, до яких належить механічна інтенсифікація, тобто використання зовнішнього навантаження при спіканні заготовок [1–6]. Нині найпоширеніше гаряче пресування при статичному та динамічному прикладанні тиску. Основна особливість цього методу полягає в тому, що твердосплавна заготовка спікається під тиском у графітовій прес-формі, що й надає заготовці відповідні форму та розміри. Разом з тим у разі використання графітової прес-форми заготовка надто навуглецьовується, що призводить до погіршення умов праці. Прогресивніше спікання під тиском у робочому об'ємі печі, коли тиск докладають тільки до торця заготовки. При цьому заготовка не обмежується з бокових сторін і може вільно розповзатися в різні боки під дією тиску. Результати дослідження такого методу спікання наведено в [7–10]. Міцнісні властивості сплаву VK15 залежать від розміщення у сплаві великих зерен, що мають форму довгих голок та шпилів [7]. Компресійне спікання, гаряче пресування, просочування розплавами металів, термічна обробка та інші способи одержання сплавів, безперечно, поліпшують структурний стан матеріалу (зменшують залишкову пористість, стримують збільшення зерна карбідної складової, змінюють склад твердого розчину на основі кобальту, напружений стан у складових фазах сплаву та ін.), однак на характер розміщення зерен карбиду по об'єму сплаву істотно не впливають.

Водночас у [7–9] стверджується, що спрямоване розміщення великих зерен карбиду вольфраму WC може забезпечити анізотропію властивостей сплаву, з використанням якої поліпшуються експлуатаційні характеристики виробу. Особливо це важливо для виробів конструкційного призначення.

Проте не здійснювалось систематичних досліджень впливу одноосьового тиску на характер розподілу зерен WC по об'єму виробу [7–9]. На нашу думку, брак таких знань не дає змоги створювати твердосплавні вироби з оптимальним розподілом карбідної складової по їх об'єму.

Тому метою цього дослідження було визначення впливу одноосьового тиску на характер розподілу зерен WC по об'єму виробу з карбидовольфрамів твердого сплаву з нікелевою зв'язкою VN20 (80% WC + 20% Ni).

### **Методика дослідження**

Для експериментів використовували вихідні порошки WC (ТУ 48-19-265-77) та карбонільного нікелю марки ПНУ (ДЗТС 9722-79). З метою очищення вихідних порошків від небажаних домішок їх просіяли крізь сито з комірками розміром 40 мкм. Середній розмір зерна карбиду вольфраму визначали методом ртутної порометрії [11]. Середній розмір зерна карбиду вольфраму  $\bar{d}_{WC}$  становив  $1,6 \pm 0,1$  мкм, вміст зерен розміром 0,6–4,0 мкм – 82%, питома площа поверхні –  $1,9 \pm 0,1$  м<sup>2</sup>/г.

Порошки WC і нікелю перемішували у сталевому кульковому млині, футерованому твердим сплавом, у середовищі 96%-го розчину етилового спирту C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (ГОСТ 5962-67). Витрати спирту становили 0,2 л на 1 кг суміші. Як тіла для перемішування порошків у млинах брали твердосплавні

(твердый сплав марки ВК3) кулі діаметром 10–12 мм. Відношення твердосплавних куль до суміші становило 5:1. Тривалість перемішування – 10 год. Вивантажену з млинів перемішану суміш просушували в паровій шафі за температури ~120 °С протягом 24–30 год. Просушену суміш відокремлювали від твердосплавних куль за допомогою вібростата з комірками сітки розміром 100 мкм. З метою виключення можливості винесення потоком повітря з вібростата частинок суміші відокремлювання від куль здійснювали за вимкненої місцевої витяжки. Готували суміш до пресування згідно з вимогами технологічних інструкцій ІНМ НАН України [12; 13]. Перед замішуванням на пластифікаторі суміш повторно просіювали крізь сито з комірками розміром 0,1 мм. Просіяну суміш замішували на 5%-ному розчині синтетичного каучуку в бензині, додаючи до 1 кг суміші 150 мл розчину.

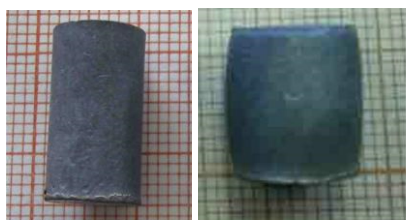
Для дослідження використовували заготовки у вигляді циліндрів діаметром 10 мм і висотою  $H = 20$  мм. Пресували циліндри з підготовленої до пресування суміші на гідравлічному пресі у сталевих прес-формах. Масу наважки на один циліндр розраховували за загальноприйнятою методикою. Пористість пресовок становила ~50%. Пресовки сушили в сушильній шафі за температури ~150 °С протягом 24 год. Каучук випалювали в контрольованому метановодневому середовищі в горизонтальній тризонній трубчастій печі безперервної дії з молібденовими нагрівачами конструкції ІНМ НАН України (ГП-130). Температуру нагрівання вимірювали вольфрамрениєвою термопарою. Характерна особливість такого способу спікання полягає в тому, що шляхом регулювання вуглецевого потенціалу газового середовища при спіканні вдавалось досягти необхідного вмісту загального вуглецю у сплаві та зберегти його до завершення спікання.

Остаточне спікання здійснювали в електричній вакуумній печі моделі ОКБ-8086 (ТУ 16-531.302-75). Залишковий тиск у камері спікання печі становив 0,13 Па. Температуру нагрівання вимірювали вольфрамрениєвою термопарою. Зовнішнє одноосьове напруження стискання здійснювали через графітові прокладки. З метою виключення контакту експериментального зразка з графітовим оснащенням, в якому здійснювали спікання, що призвело б до зміни його хімічного складу внаслідок дифузії вуглецю за високої температури спікання, на торці заготовок наносили тонким шаром дрібнозернистий чистий корунд ( $Al_2O_3$ ). Температура спікання становила 1400 °С, тривалість витримання за такої температури – 30 хв, одноосьовий тиск – 0,6 МПа.

Вміст загального вуглецю  $C_{заг}$  у вихідній суміші та спеченому сплаві визначали абсорбційно-газооб'ємним методом [14]. Для визначення вмісту загального вуглецю у зразках – свідках спеченого сплаву (шліфованих штапиках) останні подрібнювали у твердосплавній ступці після визначення їх необхідних властивостей. Одержану крупку просіювали крізь сито з комірками розміром 0,1 мм. Вміст загального вуглецю у вихідній суміші та спеченому сплаві наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Вміст загального вуглецю у вихідній суміші та спеченому сплаві ВН20

Марка сплаву	Вміст загального вуглецю $C_{заг}$ , мас.%		
	при стехіометричному складі суміші	фактично в порошковій суміші	фактично в експериментальних зразках сплаву
ВН20	4,9	4,8–5,0	4,7–5,1



а

б

Рис. 1. Зовнішній вигляд зразків твердого сплаву ВН20, спечених у вакуумі без прикладання (а) та з прикладанням (б) одноосьового тиску

Зовнішній вигляд зразків, спечених без прикладання одноосьового тиску у вакуумі, показано на рис. 1, а. Зовнішній вигляд зразків, спечених у вакуумі за одноосьового тиску 0,6 МПа, температури 1400 °С та тривалості витримання 30 хв, показано на рис. 1, б.

Усадку заготовок визначали шляхом вимірювання лінійних розмірів – діаметра і висоти.

Густина спечених заготовок  $\rho$  ( $г/см^3$ ) та твердість за Роквеллом (шкала

А)  $HRA$  визначали за стандартною методикою. Пористість, характер розподілу нікелевої фази, наявність  $\eta_1$ -фази та розміри зерен WC визначали згідно зі стандартними вимогами.

### Результати дослідження та їх обговорення

Як випливає з даних рис. 1 і табл. 2, з прикладанням одноосового тиску при спіканні сплаву ВН20 істотно змінюється коефіцієнт усадки сплаву як по висоті, так і діаметру: по висоті збільшується, а по діаметру зменшується й навіть не досягає одиниці. Значно змінюються також фізико-механічні властивості сплаву (табл. 2): густина та твердість підвищуються.

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості твердого сплаву ВН20, спеченого у вакуумі без одноосового тиску та за одноосового тиску

Напруження одноосового тиску за остаточної спікання, МПа	Температура, °С		Тривалість витримки, хв	Коефіцієнт усадки зразка		Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердість <i>HRA</i>
	випалювання каучуку у метановодневому середовищі	остаточного спікання у вакуумі		за діаметром	за висотою		
0	1000	1400	30	1,19±0,03	1,19±0,03	12,60	81,3
0,6	1000	1400	30	0,72±0,03	3,35±0,03	13,58	82,5

Таблиця 3. Структурний стан твердого сплаву ВН20, спеченого у вакуумі без одноосового тиску та за одноосового тиску

Напруження одноосового тиску за остаточної спікання, МПа	Температура, °С		Тривалість витримки, хв	Вміст пор розміром до 50 мкм, %	Кількість пор розміром 50–100 мкм	Середній розмір зерна WC по перерізу $d_{ср}$ , мкм	Розподіл перерізів зерен WC%, за розмірами			
	випалювання каучуку у метановодневому середовищі	остаточного спікання у вакуумі					1 мкм	2 мкм	3 мкм	4-5 мкм
0	1000	1400	30	B-2; 0,04	54	1,78	55	24	13	8
0,6	1000	1400	30	A-1; 0,02	–	1,61	56	30	12	2

У зразках – свідках сплавів  $\eta_1$ -фази не виявили.

Структурний стан твердого сплаву ВН20, спеченого у вакуумі без прикладання одноосового тиску та під дією зовнішнього напруження тиску, наведено в табл. 3. Як бачимо, пористість сплаву, спеченого під дією одноосового тиску, зменшилась. Вміст пор розміром до 50 мкм зменшився з 0,04% B-2 до 0,02% A-1; розміром 50–100 мкм – від виявленої на шліфі зразка однієї пори розміром 54 мкм до відсутності пор такого розміру. Середній розмір перерізів зерен WC зменшився з 1,78 до 1,61 мкм. При цьому збільшилась кількість перерізів зерен WC розміром 1–2 мкм і зменшилась кількість перерізів зерен WC розміром 3–5 мкм. Причина зменшення розміру перерізів зерен WC у тому, що при спіканні маса сплаву під дією напруження тиску інтенсивно переміщується. Це не дає можливості на початкових стадіях спікання створюватись у сплаві конгломератам зерен карбиду, а в подальшому зрощуватись один з одним та коалесціувати.

Результати дослідження структурного стану сплаву в дев'яти точках шліфа зразка (рис. 2) засвідчили, що середній розмір зерен WC у точках, розміщених на осі симетрії зразка (2, 5, 8), на 9,6% перевищує середній розмір зерен, розміщених у периферійних точках зразка (1, 3, 4, 6, 7, 9).

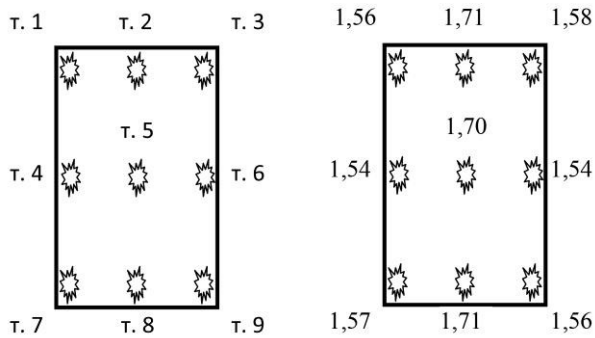


Рис. 2. Схема розміщення точок на шліфу спеченого зразка при дослідженні структурного стану твердого сплаву ВН20 (а) та встановлений середній розмір зерна WC (мкм) (б)

симетрії (2, 8), середній розмір зерен (відповідно 1,71 мкм і 1,73 мкм) на 8,9% і 10,2% перевищує середній розмір зерен, розміщених у периферійних точках на торцях зразка (1, 3 – 1,57 мкм, 7, 9 – 1,57 мкм). Менший середній розмір зерен у периферійних точках зразка забезпечується значнішим переміщенням маси сплаву при спіканні. Аналогічна ситуація, але різючіша на половині висоти зразка. Так, у точці 5, розміщеній на осі симетрії зразка, середній розмір зерен становить 1,70 мкм, але внаслідок найбільшого переміщення маси сплаву у радіальному напрямку в точках 4 та 6 середній розмір зерен становить лише 1,54 мкм. Отже, щодо точок 4 і 6 перевищення середнього розміру в точці 5 досягло 10,4%. Порівнюючи розміри зерен у периферійних точках 1, 4, 7 з одного боку шліфа і в точках 3, 6, 9 з іншого, доходимо висновку, що на обох боках шліфа ситуація однакова.

При осадженні пластичної речовини (твердий сплав ВН20 за зазначеної температури стає доволі пластичним, тому що зв'язка перебуває в рідкому стані) у різних периферійних точках зразка переміщення маси сплаву різне (отже, можливі різні структурні зміни). Оскільки в точках 1, 3 і 7, 9 зразок безпосередньо контактує з графітовими прокладками, на які нанесений необхідний прошарок чистого корунду, переміщення маси сплаву за рахунок тертя дещо стримується на відміну від можливості переміщення сплаву в точках 4 і 6. Це й забезпечило зменшення розмірів зерен в точках 4 і 6 щодо точок 1, 3 і 7, 9 на 1,9% (1,54 мкм порівняно з 1,57 мкм).

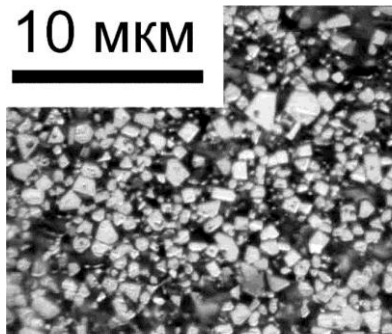


Рис. 3. Структура твердого сплаву ВН20, спеченого в вакуумі під дією одноосьового тиску

Під впливом одноосьового тиску при спіканні структура сплаву значно текстується. Це зумовлюється тим, що у структурі спочатку утворюються одиничні орієнтовані ланцюжки переважно з великих зерен WC (зерна розвертаються вздовж напрямку переміщення маси сплаву), а в подальшому – спрямовані «гряди» із зерен WC (рис. 3). З огляду на виявлені особливості зміни структури сплаву в різних точках при виготовленні сплаву можна планувати умови бажаної зміни структури в потрібних місцях виробу, що спікається.

### Висновки

1. Хімічний склад сплаву (насамперед вміст у ньому вуглецю) при спіканні під дією зовнішнього одноосьового статичного стискання практично не змінюється.
2. Спіканням у вакуумі твердого сплаву ВН20 під дією одноосьового тиску можна істотно знизити пористість та збільшити густину і твердість *HRA* сплаву.

3. Внаслідок перетікання сплаву від осі до периферії виробу він істотно текстурується, і в результаті в об'ємі виробу із зерен WC формуються «гряди», спрямовані від центра до периферії.

4. Середні розміри зерен WC на осі зразка незначно, але систематично перевищують середні розміри зерен WC на периферії зразка, що свідчить про активнішу коалесценцію зерен WC на осі зразка.

5. Метод спікання твердих сплавів під дією зовнішнього одноосевого статичного стиснення доволі перспективний для виготовлення твердосплавних виробів конструкційного призначення, основа або серцевина яких повинна бути доволі пластичною, а периферійна частина зносостійкою (бандажі прокатних валків, дискові ножі, фрези, пили та інший інструмент, що працює переважно периферійною частиною) внаслідок збільшення розміру зерен WC на осі.

*У результаті систематичних досліджень встановлено вплив зовнішнього одноосевого статичного тиску при спіканні твердого сплаву ВН20 на розподіл зерен WC по об'єму виробу.*

**Ключові слова:** твердий сплав, нікелева зв'язка, структура, спікання, одноосеве стиснення, переміщення маси сплаву, розмір і розподіл зерен WC.

*As a result of systematic studies the effect of the external uniaxial static pressure during sintering of ВН20 (80% WC + 20% Ni) hard alloy on the changes in WC grain distribution in the volume of product was determined.*

**Key words:** hard alloy, nickel binder, structure, sintering, uniaxial compression, displacement of the alloy mass, WC grain size and distribution.

### Література

1. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
2. Бабич М.М. Неоднородность твердых сплавов по содержанию углерода и ее устранение. – К.: Наук. думка, 1975. – 174 с.
3. Бондаренко В.П., Павлоцкая Э.Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 202 с.
4. Бондаренко В.П. Спечені тверді сплави – високоефективні інструментальні та конструкційні матеріали // Прогресивні матеріали і технології: зб. наук. пр.: у 2 т. – К.: Академперіодика, 2003. – Т. 2. – С. 219–251.
5. Бондаренко В.П. Условия обеспечения максимальной прочности и пластичности зернистых композитов // Высоконаполненные зернистые композиты: сб. науч. тр. – К., 1991. – С. 4–14.
6. Лошак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – К.: Наук. думка, 1984. – 328 с.
7. Бондаренко В.П., Юрчук Н.А. Спекание твердого сплава ВК15 под действием сжимающего напряжения // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – Вып. 8. – С. 249–255.
8. Бондаренко В.П., Юрчук М.О. Структурный стан та властивості твердих сплавів ВК6 і ВК15, спечених під зовнішнім одноосевим тиском // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 393–400.
9. Бондаренко В.П., Юрчук М.О., Галков О.В. Особливості структури та властивості карбидовольфрамового твердого сплаву з нікелевою зв'язкою ВН 20 (80% WC + 20% Ni), спеченого у вакуумі під зовнішнім одноосевим тиском // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – Вып. 17. – С. 437–444.
10. Ковальченко М.С., Лаптев А.В., Жидков А.Б., Юрчук Н.А. Связь количественных характеристик структуры с механическими свойствами горячепрессованных керметов // Материалы на основе карбидов: сб. науч. тр. – К.: ИПМ АН УССР, 1986. – С. 174–180.
11. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры оксидных адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1971. – 285 с.

12. Технологическая инструкция 25000.20063. Приготовление раствора синтетического каучука в бензине. – К.: ИСМ АН УССР, 1979. – 11 с.
13. Технологическая инструкция 25000.20072. Замешивание твердосплавных смесей. – К.: ИСМ АН УССР, 1980. – 10 с.
14. Дымов А.М. Технический анализ (методы определения содержания элементов). – М.: Металлургия, 1964. – С. 31–51.

Надійшла 09.06.15

УДК 669.017.112:669.27

**И. В. Андреев**, канд. техн. наук, **И. А. Гнатенко**, **А. А. Матвейчук**;  
**В. П. Бондаренко**, член-корр. НАН Украины

*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ**

*Исследовано совмещенное восстановление смесей оксидов вольфрама, кобальта, никеля и меди. Показано, что добавки оксидов кобальта, никеля и меди при восстановлении оксида вольфрама, оказывают различное влияние на процесс роста частиц вольфрама в закрытом реакторе.*

**Ключевые слова:** вольфрам, восстановление, закрытый реактор.

Как известно, композиционные материалы на основе вольфрама с кобальтом, никелем, медью, а также и другими металлами, широко используются в современной технике: в твердых сплавах типа WC-Co, WC-Ni; тяжелых сплавах типа W-Ni-Fe, W-Ni-Cu и других композиционных материалах [1–4].

В Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины в последние годы выполнялись работы по совершенствованию процессов получения порошков вольфрама W различной зернистости (2–1000 мкм) [5–7]. При этом основное внимание уделялось исследованиям процессов получения особо крупных порошков W. Необходимым условием для обеспечения роста частиц вольфрама являлось применением в качестве активатора роста частиц вольфрама водородной газовой среды, насыщенной паром воды в закрытом реакционном пространстве [5].

В настоящей работе исследованы процессы совмещенного получения смесей порошков W с Co, Ni и Cu, с применением закрытого реакционного пространства.

#### **Методика эксперимента**

Для исследования совмещенного восстановления тугоплавких металлов в двойных и тройных системах были использованы порошки оксидов вольфрама (WO<sub>3</sub>), никеля (NiO), кобальта (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и меди (Cu<sub>2</sub>O). Из этих порошков приготовлены смеси следующих составов: 94%W + 6%Ni, 94%W + 6%Co, 93%W + 6%Ni + 1%Cu, 93%W + 6%Co + 1%Cu. Восстановление смесей оксидов осуществляли с использованием закрытого реакционного пространства и водородной газовой среды, насыщенной парами воды. Наиболее полно принцип работы "закрытого реактора" описан в работе [5]. Процесс восстановления проводили при температуре 1100 °С и выдержке при указанной температуре 4 ч. На полученных продуктах определяли степень восстановления путем взвешивания контейнера с порошком до эксперимента и после его проведения. Морфологию полученных смесей тугоплавких металлов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа.

#### **Результаты эксперимента и их обсуждение**

Потеря массы при восстановлении смесей оксидов и степень восстановления их в закрытом реакторе приведены в таблице.