

УДК 669.017.112:669.27

**І. В. Савчук, І. В. Андрєєв**, кандидати технічних наук,  
**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України

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

### **ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ ГРУПИ ТК, ЩО МІСТЯТЬ ТВЕРДИЙ РОЗЧИН (Ti,W)C ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗУ**

*Наведено результати експериментальних досліджень одержання титановольфрамowego твердого сплаву марки Т5К10 з твердосплавної суміші, що містить твердий розчин (Ti, W)C газофазного синтезу. Показано, що застосування (Ti, W)C газофазного синтезу при виробництві сплавів групи ТК дозволяє суттєво знизити пористість і вміст вільного вуглецю та підвищити фізико-механічні характеристики сплавів.*

**Ключові слова:** титановольфрамований твердий сплав, твердий розчин (Ti,W)C, газофазний синтез.

Титановольфраміві тверді сплави в сучасній металообробній промисловості знайшли широке застосування, особливо при токарній обробці вуглецевих сталей та чавунів. Введення до складу твердих сплавів твердого розчину карбіду вольфраму в карбіді титану (Ti, W)C замість частини карбіду вольфраму забезпечує вищу зносостійкість, значно знижує швидкість утворення кратера на передній грані різця та дає можливість застосовувати більш високі швидкості різання [1]. Фізико-механічні властивості сплавів групи ТК також істотно залежать від якості складного титановольфрамowego твердого розчину (Ti, W)C.

Для одержання твердого розчину (Ti, W)C застосовують традиційні методи [2], що передбачають застосування в якості карбюризатора сажі, що призводить до погіршення якості твердого розчину через присутність у сажі шкідливих домішок, а це, в свою чергу, спричиняє зниження міцності та підвищення крихкості спечених твердих сплавів. Крім того, використання сажі вимагає проведення додаткової операції замішування шихти, забруднює приміщення, погіршує умови праці, екологічний стан навколишнього середовища та значно знижує продуктивність виробництва. До того ж такий спосіб не забезпечує стабільності одержання твердого розчину з необхідним вмістом зв'язаного вуглецю. Крім того, твердий розчин, що синтезовано сажовим методом, має значну кількість вільного вуглецю (до 1 % по масі).

Новий метод одержання високоякісного твердого розчину (Ti, W)C шляхом газофазного вуглецювання вихідної сировини розглянуто в [3–5]. У якості газофазного карбюризатора використовували метановодневе газове середовище з прецизійно контрольованим вуглецевим потенціалом. Такий спосіб синтезу дав змогу на порядок знизити вміст вільного вуглецю у твердому розчині та за рахунок заміни певної частки TiO<sub>2</sub> вихідної шихти (WC + TiO<sub>2</sub>) на порошки Ti і TiC підвищити до 0,96–0,99 % (від стехіометричного значення) кількість зв'язаного вуглецю порівняно з 0,90–0,92 % (від стехіометричного значення) з твердим розчином, який отримано за традиційною технологією. Крім того, твердий розчин (Ti, W)C, одержаний газофазним методом, містив у 10 разів менше кисню і вдвічі менше домішок азоту, ніж (Ti, W)C, одержаний сажовим методом у водневому середовищі (рис. 1). Такі зміни у складі (Ti, W)C повинні істотно впливати на структуру і властивості сплавів групи ТК, виготовлених з використанням твердого розчину газофазної карбідизації.

Зі сплавів групи ТК найбільш широке використання знаходить твердий сплав марки Т5К10, в якому використовується незначна (6 % по масі) кількість  $(Ti, W)C$ . При одержанні

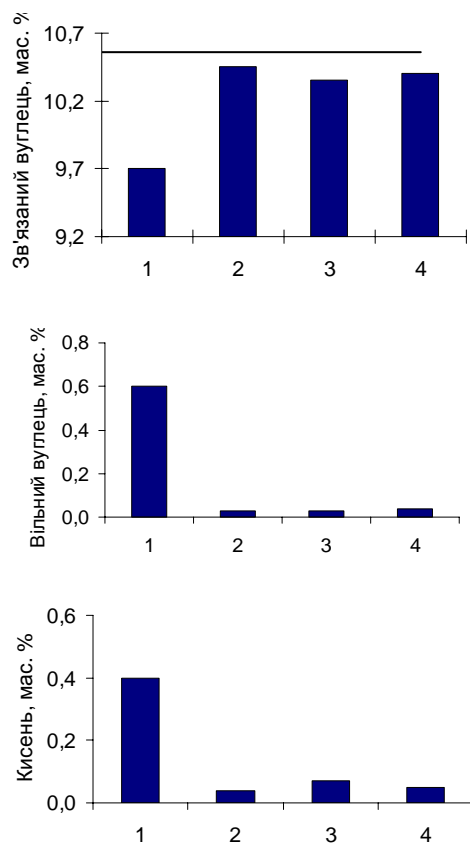


Рис. 1. Склад твердого розчину  $(Ti, W)C$ , одержаного різними способами: 1 – синтез в середовищі водню; 2–4 – синтез у метановодневому середовищі, при заміні в шихті 70 – 80 % (по масі)  $TiO_2$  на наступні: 2 –  $Ti$ ; 3 –  $TiC$ ; 4 –  $(Ti + TiC)$

позитивного результату від застосування  $(Ti, W)C$  газофазного синтезу у сплаві марки Т5К10 дасть можливість очікувати ефективно його застосування і в сплавах з більшим вмістом  $(Ti, W)C$ , а саме марок Т14К8, Т15К6 та ін. Тому метою даного дослідження було визначення впливу твердого розчину  $(Ti, W)C$  газофазного синтезу на структуру і властивості твердого сплаву марки Т5К10.

#### Методика експерименту

На основі твердого розчину  $(Ti, W)C$  і карбиду  $WC$ , одержаних шляхом газофазного синтезу (табл. 1), виготовили твердосплавну суміш  $WC-(Ti, W)C-Co$  з розрахунку вмісту компонентів такого ж, як у твердому сплаві марки Т5К10. З одержаної суміші спресовано та спечено дослідні зразки сплаву, який позначили Т5К10ГС, тобто в ньому використано карбідні складові газофазного синтезу. Для одержання порівняльних результатів разом із досліджуваними зразками в одному і тому ж контейнері спікали зразки-свідки із серійної твердосплавної суміші марки Т5К10 (табл. 2) виробництва ВАТ «Кіровоградський завод твердих сплавів» (Росія). Дослідні зразки спікали у водневому захисному середовищі та вакуумі. На спечених зразках вивчали структуру та фізико-механічні властивості: густину, твердість HRA, коефіцієнт

інтенсивності напружень  $K_{IC}$ , границі міцності під час згину  $R_{bm}$  та стиску  $R_{cm}$ . Металографічні дослідження проводили за допомогою оптичного мікроскопу МИМ-10. Дослідження внутрішньої будови карбідних складових спечених сплавів проводили за допомогою растрового електронного мікроскопу ZEISS EVO-50-XVP.

Таблиця 1. Хімічний склад карбідних складових сплаву Т5К10ГС

Компонент	Вміст загального вуглецю $C_{заг}$ , % (по масі)	Вміст вільного вуглецю $C_{віль}$ , % (по масі)	Вміст кисню O, % (по масі)
WC	6,10	–	–
$(Ti, W)C$	10,32	0,03	0,04

Таблиця 2. Вміст компонентів досліджуваних твердосплавних сумішей

Марка суміші	Co	Ti	$C_{заг}$	$C_{віль}$	O
Т5К10	9,3	5,07	6,21	0,05	0,24
Т5К10ГС	9,0	4,80	6,35	0,01	–
Суміш Т5К10 стехіометричного складу	9,0	4,80	6,43	–	–

З табл. 2 видно, що суміш сплаву Т5К10ГС, порівняно з серійною сумішшю, має вміст зв'язаного вуглецю ближчий до стехіометричного складу і значно менший вміст вільного вуглецю. Крім того, вона не містить кисню.

#### Результати експерименту

Результати металографічних досліджень та визначення фізико-механічних властивостей досліджуваних зразків сплавів марки Т5К10ГС та зразків-свідків зі сплаву марки Т5К10 наведено в табл. 3, 4 та на рис. 2.

Таблиця 3. Результати металографічних досліджень спечених зразків сплавів

Тип спікання	Марка сплаву	Пористість, % об.	Вміст вільного вуглецю, % об.	Середній розмір зерен WC, мкм
Водневе	Т5К10	0,2	0,2	2,60
	Т5К10ГС	0,02	Відсутній	2,55
Вакуумне	Т5К10	0,1	0,1	2,40
	Т5К10ГС	0,02	Відсутній	2,40
За ГОСТ 3882-74		До 0,2	До 0,2	–

Таблиця 4. Фізико-механічні властивості спечених зразків сплавів

Тип спікання	Марка сплаву	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердість HRA	Коефіцієнт інтенсивності напружень $K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Границя міцності при стиску $R_{cm}$ , МПа	Границя міцності при згині $R_{bm}$ , МПа
Водневе	Т5К10	12,84	89,3	14,4	3640	1700
	Т5К10ГС	12,90	89,5	14,7	4100	1800
Вакуумне	Т5К10	12,95	90,0	13,5	3440	1650
	Т5К10ГС	13,10	90,0	14,9	4200	1950
За ГОСТ 2882-74		12,4–13,1	Не менш 88,5	–	–	Не менш 1420

Як видно із наведених результатів, застосування твердого розчину (Ti, W)C газофазного синтезу дозволяє суттєво знизити мікропористість та зменшити вміст вільного вуглецю при практично однаковому середньому розмірі зерна WC у сплаві, спеченому як в середовищі водню, так і у вакуумі. Такий значний вплив на мікропористість обумовлений відсутністю в (Ti, W)C газофазного синтезу кисню, який в результаті взаємодії з вуглецем твердого розчину буде призводити до утворення CO, яке після закриття пор не може виходити на зовні зі спеченого виробу. Відсутність у сплаві марки Т5К10ГС вільного вуглецю обумовлена його відсутністю в (Ti, W)C газофазного синтезу. Фізико-механічні властивості сплаву марки Т5К10ГС також покращилися: границі міцності під час згину та стиску збільшилися на 18 та 22 % відповідно, а  $K_{1C}$  – до 10 %. Густина і твердість HRA також підвищилися, але незначно.

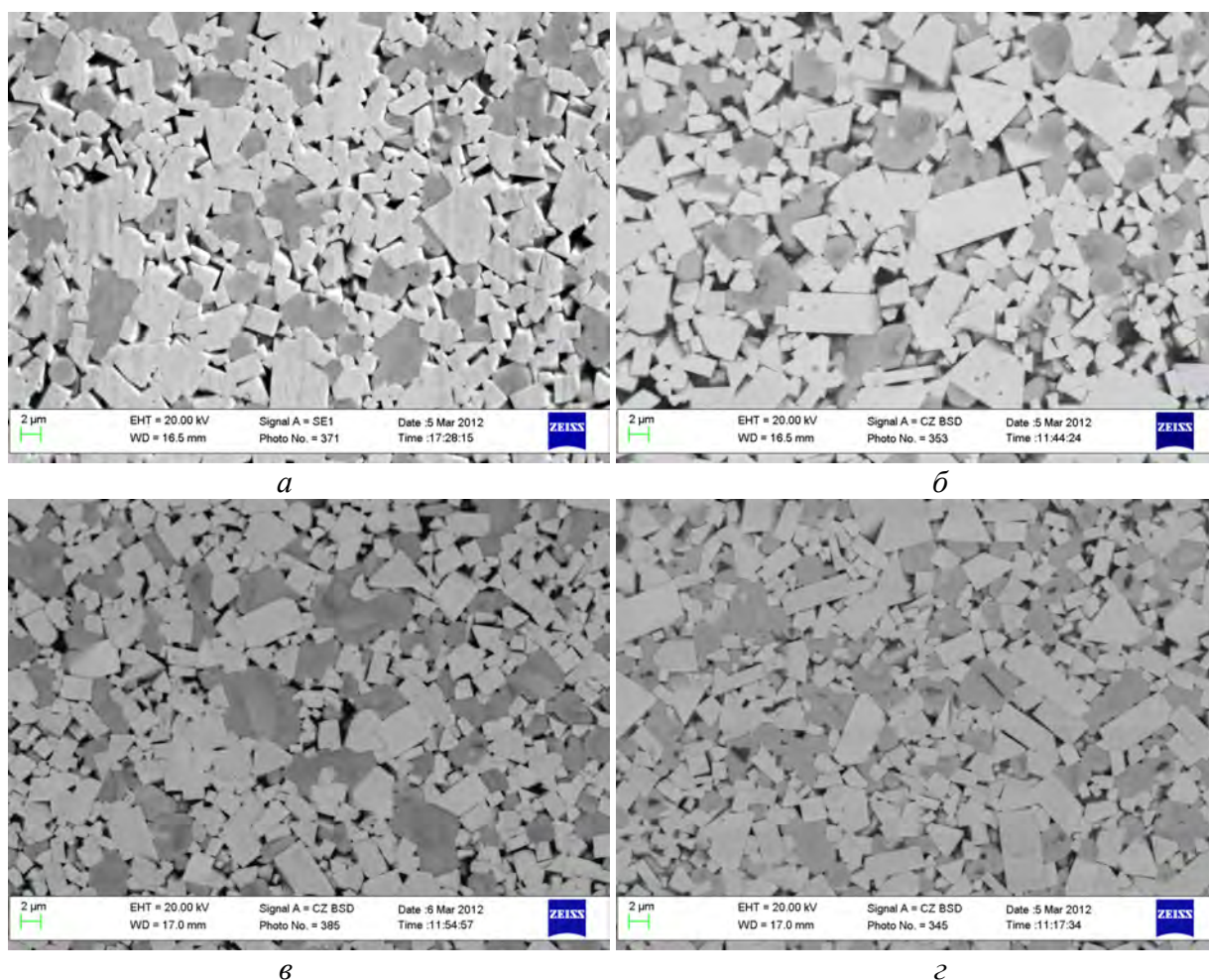


Рис. 2. Мікроструктура зразків сплавів T5K10: спечених з серійної суміші (а, в) та суміші, що містить твердий розчин (Ti, W)C газофазного синтезу (б, г); спікання у водні (а, б), у вакуумі (в, г)

Структура зерен (Ti, W)C в сплавах, виготовлених із серійної суміші та суміші з використанням (Ti, W)C газофазного синтезу також суттєво відрізняється (див. рис. 2). При цьому відчутно впливає спосіб спікання.

З рис. 2, б видно, що зерна складного карбїду титану (Ti, W)C у структурі зразку зі сплаву марки T5K10ГC, спеченого у водні, має чітко виражену кільцеву структуру. Більшість зерен складного карбїду титану (Ti, W)C в структурі зразку зі сплаву марки T5K10, спеченого у водні, також мають кільцеву структуру, але вона значно менш чітко виражена, ніж у зернах складного карбїду у сплаві марки T5K10ГC (див. рис. 2, а). При цьому в обох випадках оболонка більш світла ніж ядро. Особливістю є те, що у сплаві, виготовленого з використанням (Ti, W)C газофазного синтезу, світлу оболонку мають практично всі зерна (Ti, W)C і вона має більшу товщину ніж оболонка зерен (Ti, W)C у сплаві, який спечено з серійної суміші. Наявність світлої оболонки вказує на те, що в ній міститься більше вольфраму, ніж в ядрі, бо атоми вольфраму мають значно більшу атомну масу ніж атоми титану. Рентгеноспектральний аналіз підтвердив цей висновок (табл. 5). Така будова кільцевої структури може зумовлювати більш високі фізико-механічні властивості сплаву, тому що карбїд WC має більш високі пружні властивості, ніж карбїд TiC, а високий вміст W в оболонці зерен (Ti, W)C забезпечує більш якісне їх змочування розплавом кобальту. Менша товщина світлої оболонки, менша кількість зерен (Ti, W)C зі світлою оболонкою в сплаві, спеченого з серійної суміші, призводить до додаткового зниження фізико-механічних характеристик сплаву марки T5K10 (див. табл. 4).

Таблица 5. Анализ розподілу Ti та W по перерізу зерна (Ti, W)C досліджуваних сплавів при водневому спіканні

Марка сплаву	Місце аналізу зерна (Ti, W)C	Співвідношення вмісту Ti/W у зерні (Ti, W)C	Абсолютний вміст Ti та W у структурних складових зерна, % (по масі)	
			Ti	W
T5K10	Ядро	0,68	36,28	53,35
	Оболонка	0,38	25,07	65,89
T5K10ГC	Ядро	0,88	41,52	47,33
	Оболонка	0,52	30,41	58,71

У сплаві марки T5K10, спеченого із серійної суміші, значна кількість зерен (Ti, W)C має трьохшарову структуру: ядро, внутрішня та зовнішня оболонки. Більша величина відношення Ti/W у внутрішній оболонці свідчить про те, що вона збагачена титаном. У зовнішній оболонці співвідношення Ti/W навіть дещо більше, ніж в ядрі. Абсолютні значення вмісту Ti і W у світлому ядрі різних зерен сплаву T5K10 досить близькі і в середньому складають 22,33 % для Ti і 67,46 % для W. Внутрішня, більш темна, оболонка має більший вміст Ti та менший вміст W. Вміст Ti та W у зовнішній оболонці наближається до вмісту у ядрі. Незначна кількість зерен (Ti, W)C сплаву T5K10 має структуру, близьку до однорідної і таку, що має кільцеву будову, збагачену титаном у ядрі. Такі зерна складають меншу частку (10–15 %) зерен (Ti, W)C на поверхні шліфа сплаву T5K10. При застосуванні вакуумного спікання характер розподілу хімічного складу в зернах твердого розчину (Ti, W)C змінюється (табл. 6).

Таблица 6. Анализ вмісту та розподілу Ti і W по перерізу зерна (Ti,W)C при вакуумному спіканні сплаву

Тип суміші	Місце аналізу зерна (Ti,W)C	Співвідношення вмісту Ti/W	Абсолютний вміст Ti і W у структурних складових зерна, % (по масі)	
			Ti	W
T5K10	Ядро	0,33	22,33	67,46
	Внутрішня оболонка	0,43	26,53	62,06
	Зовнішня оболонка	0,35	23,76	65,98
T5K10ГC	Ядро	0,30	20,12	67,96
	Внутрішня оболонка	0,33	20,86	62,32
	Зовнішня оболонка	–	–	–

Сплав T5K10ГC, який спечено у вакуумі, має зерна (Ti, W)C без кільцевої структури, зерна (Ti, W)C, з кільцевою структурою, що складається з більш темного ядра та світлої оболонки та зерна (Ti, W)C з світлим ядром, світлою зовнішньою оболонкою та темнішою внутрішньою оболонкою. Кільцева структура зерна (Ti, W)C будь якого складу виражена не чітко. Аналіз всієї поверхні шліфа показав, що всі три види будови зерна (Ti, W)C присутні у сплаві T5K10ГC приблизно в рівній кількості. В світлих ядрах окремих зерен сплаву T5K10ГC, виготовленого з (Ti, W)C газофазного синтезу, з подвійною оболонкою відношення Ti/W становить 0,30, що не значно менше, ніж в світлих ядрах зерен сплаву

T5K10, спеченого у вакуумі із серійної суміші (0,33). У внутрішній оболонці сплаву T5K10ГС, це відношення значно менше, ніж у внутрішній оболонці сплаву T5K10 (табл. 6). Дані по зовнішній оболонці практично відсутні, бо оболонка у структурі сплаву T5K10ГС проявляється слабо. Абсолютні значення Ti і W у ядрі становлять 20,12 та 67,96 %, а у внутрішній оболонці 20,86 та 62,32 %. Ці дані свідчать про більшу насиченість вольфрамом зерен (Ti, W)C у сплавах, спечених у вакуумі, ніж у сплавах, спечених у водні. В той же час у обох сплавів, спечених у вакуумі, вони близькі.

За результатами дослідження (див. табл. 4), можна зробити висновок, що зміна типу спікання у водню на спікання у вакуумі покращує фізико-механічні властивості тільки сплаву марки T5K10ГС, виготовленого з (Ti, W)C газофазного синтезу, але не значно. Для сплаву марки T5K10, виготовленого з серійної суміші, перехід на вакуум підвищує тільки густину і твердість, а  $K_{1C}$ ,  $R_{cm}$ ,  $R_{bm}$  знижуються. З цього можна зробити висновок, що при вакуумному спіканні негативний вплив погіршення структури зерен (Ti, W)C в сплаві марки T5K10 не перекривається позитивним впливом зменшення вмісту вільного вуглецю (домішкової фази) та мікропористості в цьому сплаві. В той же час в сплаві марки T5K10ГС погіршення структури зерен (Ti, W)C, яке менш значне, ніж у сплаві T5K10, перекривається позитивним впливом більш значного зменшення пористості і вмісту вільного вуглецю у сплаві. Зміна будови кільцевої структури в зернах (Ti, W)C після вакуумного спікання, імовірно, обумовлена деяким обезвуглецюванням як сплаву в цілому, так і карбідної фази сплаву окремо. Це може призводити до зміни хімічного складу шарів кільцевої структури сплаву: спочатку видаляється вільний вуглець, а потім вуглець зв'язаний в (Ti, W)C. Для компенсації зменшення вуглецю в зернах (Ti, W)C, з поверхневих шарів цих зерен дифузійним шляхом виділяється вольфрам. Тому більш насиченою титаном стає зовнішня оболонка зерна (Ti, W)C (рис. 2, в) у сплаві з серійної суміші, в якій (Ti, W)C у вихідному стані мав менше зв'язаного вуглецю, ніж в (Ti, W)C газофазного синтезу. В сплаві T5K10ГС, в якому (Ti, W)C газофазного синтезу більш насичений вуглецем, при вакуумному спіканні обезвуглецювання привело лише до зменшення кількості зерен (Ti, W)C з кільцевою структурою зі світлою оболонкою. Про це свідчать і дані по співвідношенню Ti/W в ядрі і оболонці (див. табл. 6).

#### **Висновки**

1. Застосування (Ti, W)C газофазного синтезу призводить до зменшення пористості і вільного вуглецю в спеченому сплаві, як при спіканні у вакуумі, так і при спіканні у водні, що дозволяє значно підвищити фізико-механічні властивості сплаву.

2. Зміни кільцевої структури зерен (Ti, W)C та вмісту Ti і W в окремих шарах мало впливають на властивості сплавів T5K10 і T5K10ГС.

3. Більший вміст зв'язаного вуглецю в (Ti, W)C газофазного синтезу призводить до виникнення в зернах (Ti, W)C оболонки з більшим вмістом вольфраму, що призводить до подальшого покращення властивостей сплаву.

4. Для забезпечення максимальних властивостей сплаву T5K10ГС необхідно уникнути обезвуглецювання (Ti, W)C газофазного синтезу при спіканні у вакуумі за умови спікання безпористого матеріалу та відсутності в структурі вільного вуглецю.

5. Використання (Ti, W)C газофазного синтезу в сплавах з більшим вмістом (Ti, W)C, таких як T14K8 і T15K6, повинно привести до ще більшого покращення їх властивостей.

*Приведены результаты экспериментальных исследований получения титановольфрамового твердого сплава марки T5K10 из твердосплавной смеси, содержащей твердый раствор (Ti, W)C газофазного синтеза. Показано, что применение (Ti, W)C газофазного синтеза при изготовлении сплавов группы ТК позволяет существенно снизить пористость и содержание свободного углерода при повышении физико-механических характеристики сплавов*

**Ключевые слова:** титановольфрамовый твердый сплав, твердый раствор (Ti, W)C, газофазный синтез.

*Experimental researches results of reception WC-(Ti, W)C-Co cemented carbides from a mix of cemented carbides, which contains a solid solution (Ti, W)C of gas-phase synthesis are presented. Application (Ti, W)C of gas-phase synthesis at manufacturing of WC-(Ti, W)C-Co cemented carbides to raise physicomechanical characteristics of cemented carbides is shown.*

**Key words:** WC-(Ti, W)C-Co cemented carbides, solid solution (Ti, W)C, gas-phase synthesis.

### Література

1. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 414 с.
2. Рыбальченко Р. В., Нечаева Н. П. Сопоставление способов и выбор оптимального варианта изготовления высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C для производства твердых сплавов // Сб. науч. тр. ВНИИТС. – М.: Металлургия, 1975. – № 15. – С. 190–200.
3. Бондаренко В. П., Савчук И. В., Беляева А. Г. Синтез высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C // 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. 471–478.
4. Новые технологии синтеза вольфрамсодержащих составляющих твердых сплавов групп ВК и ТК / В. П. Бондаренко, И. В. Андреев, И. В. Савчук, А. А. Матвейчук // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 353–361.
5. Бондаренко В. П., Матвейчук А. А., Савчук И. В. Газофазная карбидизация в производстве твердых сплавов / Под общ. ред. Н. В. Новикова // Современные спеченные твердые сплавы. Сб. науч. тр. / – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – С. 226–242.

*Надійшла 21. 06. 12*

УДК 536.421.5

**В. И. Бугаков**, д-р техн. наук; **В. Д. Бербенцев**

*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верецагина РАН, г. Троицк*

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСОЛИДАЦИИ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

*В работе исследованы процессы консолидации нанопорошков никеля и железа. Данные материалы могут быть деформированы с большими степенями пластической деформации (92% и выше) методом высокотемпературной газовой экструзии с получением изделий в виде тонких стержней. Относительная плотность никелевого наноматериала в результате его обработки может быть повышена с 93% до 99% от теоретической, а предел прочности до 520 МПа. Относительная плотность железного наноматериала, при данных параметрах, не меняется и составляет 87% при прочности на изгиб 630 МПа.*

**Ключевые слова:** *экструзия, нанопорошок, никель, железо, удлинение, высокие давления, матрица.*

Известно [1–4], что нанопорошковые металлические материалы и выполненные из них изделия существенно отличаются от их крупнозернистых аналогов. С уменьшением размера зерна ниже 100 нм наблюдается изменение качества материалов, а именно: