

і з більшим вмістом Со. Тоді, можливо чітко підтвердиться або скасується гіпотеза В. П. Бондаренка про те, що це первинні кристали, які виділяються з рідкого розчину атомів W і С у Со. Можна вважати, що аномально великі зерна WC виділяються з рідкої фази.

3. За дослідженої температури повторного спікання кількість і розміри аномальних зерен WC на стереологічні характеристики сплаву не впливають.

4. У сплаві при повторному спіканні не виявлено переходу від одного процесу збільшення розміру зерен WC до іншого.

#### Література.

1. Особенности формирования структуры среднезернистого твердого сплава ВКЗ при температурах існування рідкої фази/ Бондаренко В. П., Ботвинко В. П., Літошенко Н. В. та ін. // Сб. науч. тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». -2008.-Вып.11. – К. – ИСМ.- – С. 331–336.
2. Exner H. E. Physical and chemical nature of cemented carbides // Internat. metals reviews. – 1979.- № 4. – P. 149–173.
3. Каспарова Т. В., Зеликман А. Н., Бондаренко В. П. Разрушение твердых сплавов при контакте с расплавленным цинком // Порошковая металлургия. – 1987. – № 2. – С. 87–89.

Поступила 04.06.09

УДК 666.792:621.793

**В. П. Бондаренко**, член.-кор. НАН України, **А. А. Матвейчук**  
**М. Г. Лошак**, д-р. техн. наук, **Н. В. Литошенко**, канд. техн. наук

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

### ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ПРОЧНОСТЬ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ КРУПНОЗЕРНИСТОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WC, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 2200–2300 °С

*In work it is investigated influences of coverings from plastic metals of cobalt, nickel, copper, an alloy of cobalt with the titan on compression strength of individual particles of coarse-grained carbide of tungsten WC.*

*The obtained data are statistically processed. It is established, that coverings from cobalt on particles of coarse-grained carbide of tungsten WC leads to increase of their strength.*

Благодаря удачному сочетанию физико-механических свойств карбида вольфрама WC [1] (высокие модуль упругости, твердость, плотность, прочность, пластичность) он применяется в производстве каркасных компактных композиционных материалов, а также как износостойкая добавка к триботехническим материалам, матрицам бурового инструмента либо наполнитель абразивного алмазосодержащего материала [2–6].

Частицы порошка WC, полученного по классической технологии (восстановление вольфрама из WO<sub>3</sub> водородом в открытом реакторе и последующая карбидизация W до WC сажей при температуре 1900 °С), имеют блочное внутреннее строение [7]. Наши частицы карбида вольфрама WC были изготовлены способом газовой карбидизации при температуре 2200–2300 °С из крупнозернистого порошка вольфрама с соответствующим размером частиц

[9]. Этот порошок был получен И. В. Андреевым путем восстановления  $WO_3$  в водороде в закрытом реакторе по установленным режимам [9]. Спеки карбида растирали в ступке, а из полученного порошка ситовой классификацией выделили фракцию размером 80/40 мкм. Анализ структуры полученных порошков WC показал, что они также имеют блочное строение, размер блоков достигает 40 мкм. Такое строение обусловлено тем, что во время карбидизации на большой частице W образуются зародыши фаз  $W_2C$  и WC, которые растут в направлении к центру частицы до взаимного столкновения с образованием межблочных границ. При этом частицам порошка присущи внутреннее напряжение и субмикротрещины, образующиеся в процессе роста блоков вследствие разных коэффициентов термического расширения, плотности фаз W,  $W_2C$ , WC, а также размерного и ориентационного несоответствия контактирующих поверхностей их кристаллических решеток. Это может привести к повышению хрупкости и значительному уменьшению прочности частиц WC. Известно [8], что покрытие хрупких частиц пластическими металлами приводит к повышению их прочности. Поэтому основной была поставлена следующая задача: исследовать влияние покрытий из пластичных металлов – кобальта, никеля, меди и сплава кобальта с титаном – на прочность при сжатии единичных частиц крупнозернистого карбида вольфрама WC. Полученный порошок карбида вольфрама разделили на пять частей, на четыре из них с использованием микродугового ионно-плазменного метода (фирма “ЕКМА”, г. Киев, Украина) наносили покрытия. Содержание металла в покрытых порошках соответствовало: Co – 3,2 % (по массе), Ni – 3,4 % (по массе), Cu – 3,5 % (по массе), CoTi – 2,58 % (по массе). При этом толщина покрытия составляла ~0,6 мкм. В последующем из покрытых частичек была отобрана фракция размером 63/50 мкм, по которой определяли прочность при сжатии. Результаты исследования на электронном растровом микроскопе фирмы „ZEISS” покрытой поверхности показали, что закономерности осаждения покрытий во всех случаях одинаковы и соответствуют известным механизмам его образования из ионно-плазменного потока. Покрытия, которые покрывают поверхность частиц, закрывают поверхностные дефекты и микротрещины, не имеют разрывов, при этом на поверхности присутствуют микрокапли напыленного металла (рис. 1).

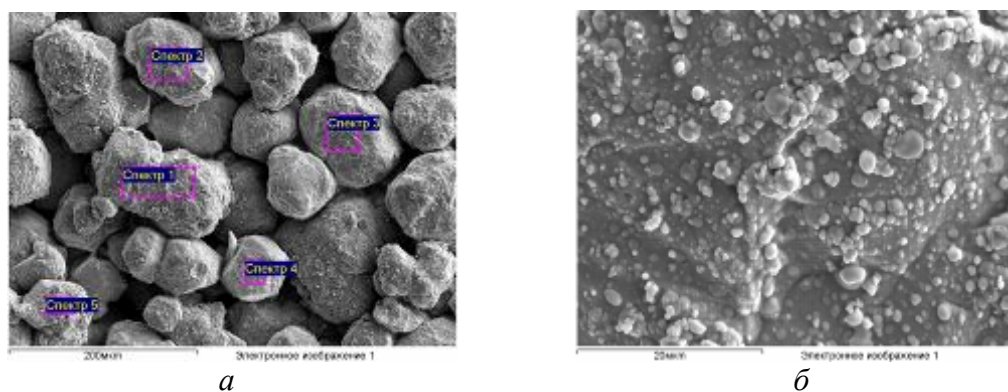


Рис. 1. Общий вид частиц WC фракции размером 80/40 мкм с напыленным на их поверхность покрытием из Co: а – общий вид частиц; б – поверхность микродугового-ионно-плазменного кобальтового покрытия

В связи с тем, что в материале присутствует неоднородность состава и внутреннего строения (размеры микро- и субмикроструктурных элементов зерен, блоков, их ориентация в частицах порошков, наличие микротрещин), приходим к выводу, что факторы, определяющие состав и строение материала, случайно влияют на его прочность. Вследствие этого испытания на прочность при сжатии проводили статистически, при этом были испытаны по 50 частиц каждого из шести порошков [10, 11]. Результаты испытания приведены в таблице. 1.

Статистическую обработку данных таблицы. 1 осуществляли с помощью программного пакета “Statistical Package for the Social Sciences” (SPSS).

Таблица 1. Результаты испытания отдельных частиц порошков на основе крупнозернистого карбида WC размером 63/50 мкм на прочность при сжатии

№ п/п	Частицы порошков размером 63/50 мкм				
	WC	WC(Co)	WC(Ni)	WC(Cu)	WC(Co,Ti)
	Разрушающая нагрузка, Н				
1	0,86	1,42	0,74	0,55	0,74
2	0,96	1,46	1,18	0,70	1,30
3	1,06	1,87	1,25	1,22	1,68
4	1,13	1,92	1,61	1,32	1,68
5	1,13	1,99	1,63	1,44	1,70
6	1,18	1,99	1,66	1,46	1,70
7	1,20	2,04	1,70	1,49	1,82
8	1,22	2,14	1,80	1,56	1,87
9	1,30	2,18	1,85	1,68	1,87
10	1,37	2,21	1,85	1,73	1,87
11	1,39	2,26	1,87	1,75	1,99
12	1,58	2,35	1,99	1,80	2,04
13	1,63	2,38	1,99	1,85	2,04
14	1,66	2,47	2,02	1,87	2,09
15	1,68	2,52	2,02	1,90	2,14
16	1,70	2,52	2,04	1,94	2,16
17	1,90	2,59	2,06	1,94	2,21
18	1,92	2,62	2,11	1,94	2,35
19	1,94	2,69	2,14	2,14	2,40
20	1,99	2,78	2,21	2,23	2,50
21	2,02	2,81	2,23	2,28	2,52
22	2,21	2,90	2,28	2,47	2,57
23	2,30	2,98	2,38	2,62	2,62
24	2,33	3,00	2,42	2,69	2,62
25	2,35	3,10	2,45	2,78	2,81
26	2,45	3,12	2,47	2,81	2,86
27	2,47	3,26	2,50	2,83	2,98
28	2,54	3,36	2,59	2,98	3,00
29	2,54	3,43	2,69	3,00	3,05
30	2,57	3,46	2,71	3,02	3,10
31	2,62	3,48	2,71	3,05	3,12
32	2,64	3,53	2,98	3,10	3,14
33	2,69	3,55	3,05	3,14	3,17
34	2,69	3,60	3,10	3,22	3,29
35	2,69	3,72	3,14	3,22	3,34
36	2,71	3,74	3,31	3,24	3,38
37	2,74	3,86	3,50	3,31	3,53
38	2,88	3,91	3,60	3,46	3,62
39	2,90	4,20	3,70	3,53	3,65
40	3,19	4,46	3,79	3,65	3,77
41	3,24	4,87	3,94	3,82	3,86
42	3,24	4,99	4,01	4,10	3,91
43	3,34	5,14	4,08	4,20	3,94
44	3,58	5,21	4,20	4,44	3,94

45	4,06	5,33	4,30	4,51	4,22
46	4,20	5,42	4,32	4,90	4,75
47	4,39	6,17	4,49	5,06	5,57
48	4,63	6,55	4,56	5,38	5,83
49	5,30	8,88	4,80	5,52	5,98
50	7,18	15,20	6,94	6,12	6,31

На первом этапе исследования была выдвинута гипотеза о том, что случайная величина, которой является сила разрушающая частицу может соответствовать нормальному или логарифмическому нормальному закону распределения. Для проверки гипотезы использовали как один из наиболее наглядных графический метод. Сопоставление кривой накопленных частот и гипотетической кривой в системе координат, в которой график последней является прямой, показано на рис. 2 и 3. Так, на рис. 2 полученные данные сравниваются с нормальным распределением, на рис. 3 – с логарифмическим нормальным. Как видно, наиболее близкое размещение точек возле прямой линии наблюдается на рис. 3. Это позволяет сделать вывод о соответствии распределения данной случайной величины логарифмическому нормальному закону. Однако полученное графическим способом качественное представление о близости к такому распределению является ориентировочным и не дает достаточных оснований для окончательного вывода о виде генерального распределения рассматриваемой случайной величины [12].

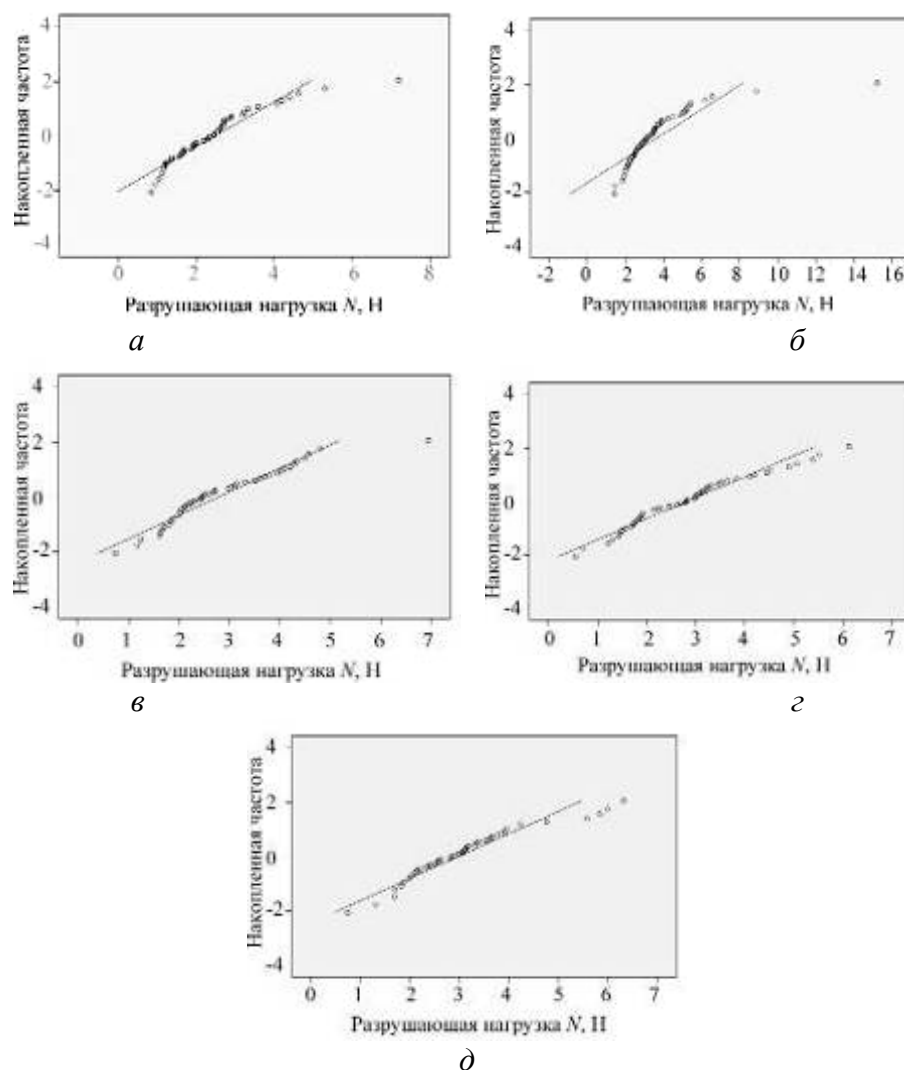


Рис. 2. Нормальное распределение разрушающей нагрузки отдельных частиц: а – WC; б – WC(Co); в – WC(Ni); г – WC(Cu); д – WC(CoTi)

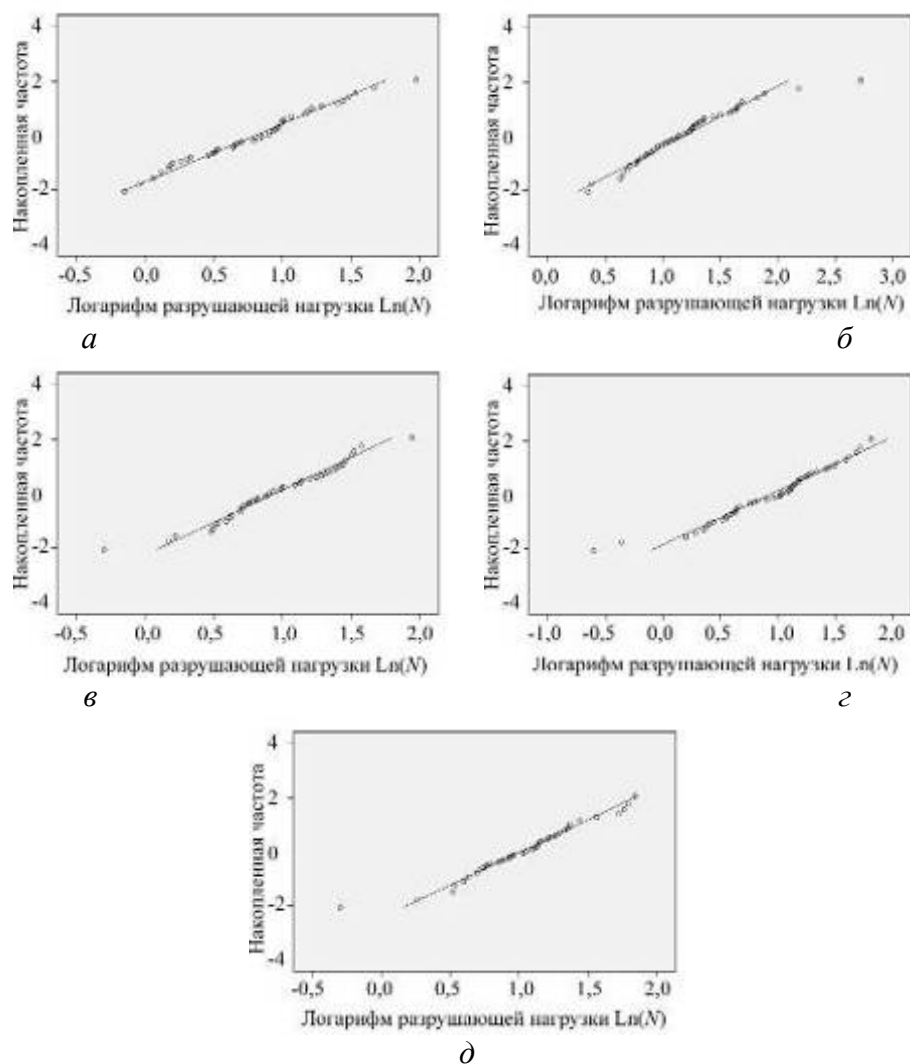


Рис. 3. Логарифмическое нормальное распределение разрушающей нагрузки отдельных частиц: а – WC; б – WC(Co); в – WC(Ni); г – WC(Cu); д – WC(CoTi)

Для количественной проверки гипотезы о виде распределения была выбрана мера расхождения между гипотетическим и эмпирическим распределениями и критерий соответствия, который базируется на этой мере. В данном случае применяется критерий Шапиро–Уилка, при котором допускается ошибка I рода, составляющая 1 %. Таким образом, гипотеза принимается, если вероятность ее справедливости больше 1%. Для исследуемых порошков вероятность справедливости гипотезы о логарифмическом нормальном распределении прочности частиц составляет: WC – 68 %, WC(Co) – 5 %, WC(Ni) – 45 %, WC(Cu) – 9 %, WC(CoTi) – 30 %. В то же время вероятность справедливости гипотезы о нормальности этого распределения составляет менее 1% для всех порошков, за исключением WC(Cu), для которого она составляет около 9 %.

Следующий этап исследований – сравнительный анализ прочности рассмотренных порошков. Поскольку наборы полученных нами данных не распределены нормально, в качестве показателя центральной тенденции (значения, вокруг которого группируются данные выборки) была выбрана медиана. Сравнение медиан для всех выборок показано на рис. 4.

На основании анализа рис. 4 сформулированы следующие гипотезы:

- порошок WC(Co), возможно, имеет наибольшую прочность по сравнению с другими порошками.
- все другие порошки имеют приблизительно одинаковую прочность.

Проверку гипотез согласно последним работам в области статистики выполнено с помощью дисперсионного анализа в рангах [13]. Для оценки величины существенности различий между уровнями прочности приведенных порошков применяется критерий множественных сравнений Тьюки.

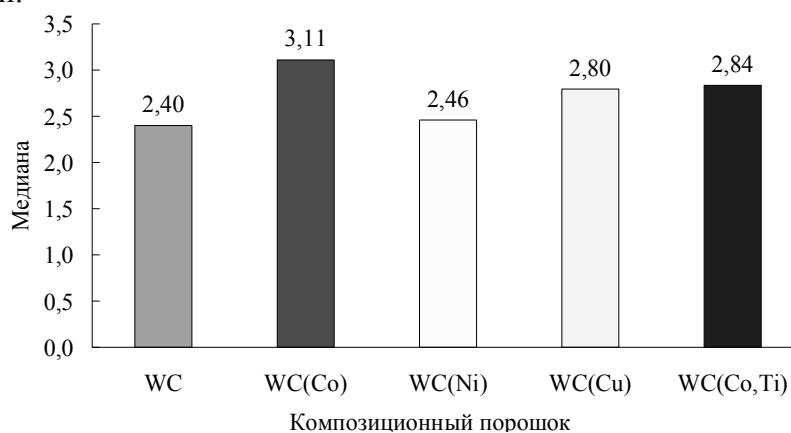


Рис. 4. Диаграмма сравнения значений медиан для всех порошков

На основании результатов исследования были сделаны следующие выводы.

1. Порошок WC(Co) является статистически более прочным, чем порошок WC.
2. Прочности всех остальных порошков, кроме WC(Co), отличаются между собой статистически несущественно.

Полученные данные указывают на то, что покрытие из высокопластичных металлов (Ni, Cu) с кубической решеткой не приводит к повышению прочности крупных частиц WC, что может обуславливаться тем, что легкое скольжение по кристаллографическим плоскостям в металлах с кубической решеткой, не увеличивает сопротивление частиц разрушению.

Гексагональная решетка Co значительно меньше склонна к пластической деформации, поскольку в ней в несколько раз меньше плоскостей легкого скольжения. Это создает дополнительное сопротивление покрытия достижению напряжений разрушения в объеме частицы. Наличие гексагональной решетки в кобальтовом покрытии было подтверждено рентгенофазовым анализом (рис.5). В диапазоне углов существования гексагональной модификации кобальта было выявлено три пика с интенсивностями 10, 22 и 100 %, в то же время интенсивности эталона на соответствующих углах соответствуют 20, 60 и 100 %.

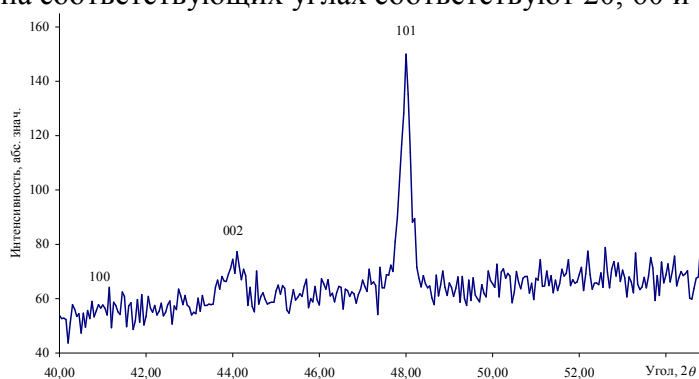


Рис. 5. Участок рентгенограммы соответствующий гексагональной модификации кобальта с параметрами решетки  $R\bar{6}_3/m\bar{m}c$ ,  $a=2,503$ ,  $b=4,06$

### Литература

1. Скороход В. В. Порошковые материалы на основе тугоплавких металлов и соединений. – К.: Техника, 1982. – 168 с.
2. Дмитривич А. А., Шипица Н. А. Исследование влияния керамических включений на триботехнические свойства фрикционных материалов // Порошковая металлургия: Республ. межвед. сб. науч. тр. – Минск. – 2005.– Вып. 28. – С. 61–65.

3. Петросянц А. А., Белоусов В. Я., Саркисов В. С. Повышение долговечности деталей газонефтепромыслового оборудования. – М.: Недра, 1976. – 212 с.
4. Тучинский Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. – М.: Металлургия, 1986. – 208 с.
5. А. с. 1346753 СССР, МКУ<sup>4</sup> Е 21 В 10/46. Алмазный импрегнированный инструмент / Л. Л. Волков. – № 3997751/22-03. Заявл. 23.12.85; Опубл. 23.10.87, Бюл. № 39.
6. Степанчук А. Н. Прочностные и абразивные свойства плавленных тугоплавких соединений и инструментальных материалов на их основе // Современные спеченные твердые сплавы: Сб. науч. тр. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – К. – 2008. – 344 с.
7. Nara A., Miyake M. Planseeber Pulvermet. – 1970. – Bd 3. – № 2. – S. 91–110.
8. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах / Под общей ред. Н. В. Новикова. Том 3: Композиционные инструментальные материалы / Отв. Ред. А. Е. Шило. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАНУ, 2005. – 280 с.
9. Новые технологии синтеза вольфрамсодержащих составляющих твердых сплавов группы ВК и ТК В. П. Бондаренко, И. В. Андреев, И. В. Савчук, А. А. Матвейчук // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технологии его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – 2008. – Вып. – 11. – К. – 418 с.
10. Методы контроля качества алмазных порошков Ю. А. Никитин // Синтет. алмазы. – 1970. – Вып. 6. – С. 17–22.
11. Лошак М. Г., Шульженко А. А. Влияние морфологии порошков кубического нитрида бора на свойства спекаемых на их основе при высоких давлении и температуре поликристаллов и композитов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технологии его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – 2008. – Вып. – 11. – К. – 418 с.
12. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. 3-е изд., перераб. и доп.: В 2ч. Ч. 1. Деформация и разрушение. – М.: Машиностроение, 1974. – 472 с.
13. Conover W. I., Iman R. L. Rank transformations as a bridge between parametric and non-parametric statistics // American Statistician. – 1981. 35. – P. 124–129.

Поступила 14.05.09

УДК 669.017.112:669.27

**В. П. Бондаренко<sup>1</sup>**, член-кор. НАН України; **І. В. Андрєєв<sup>1</sup>**, **О. М. Барановський<sup>2</sup>**,  
**В. В. Щербань<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Державне науково-виробниче підприємство "Алкон-твердосплав", м. Київ, Україна

<sup>3</sup>Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів, м. Шостка, Україна

### **ВПЛИВ ВМІСТУ ЗВ'ЯЗКИ НА ФОРМОЗМІНУ ВИРОБІВ З ВОЛЬФРАМОВИХ СПЛАВІВ В ПРОЦЕСІ РІДКОФАЗНОГО СПІКАННЯ**

*Process of an is viscous-plastic current of the tungsten alloys in the high contents of a sheaf is investigated*

У процесі рідкофазного спікання важких вольфрамкових сплавів з вмістом зв'язки на основі нікелю понад 3 % (по масі) спостерігається значна формозміна виробів, навіть при використанні зразків діаметром 12 мм та висотою 18 мм. Особливо формозмінюються зразки