

УДК 669.25.27

ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ МЕЗОСТРУКТУР У СПЕЧЕНИХ ТВЕРДИХ СПЛАВАХ WC-Co ТА WC-Ni

О. О. МАТВІЙЧУК, І. В. АНДРЕЄВ, І. О. ГНАТЕНКО,
О. В. ЄВДОКИМОВА, С. А. ДАВИДЕНКО, М. О. ЦИСАР

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

Вперше продемонстровано, що звичайним рідкофазним спіканням за температур від 1290 до 1370°C та тривалості ізотермічної витримки 10...20 min можна отримати мезоструктурний твердий сплав WC-Co або WC-Ni. Твердість сплавів з мезоструктурою зі зменшенням вмісту кобальту від 28 до 20 mass% зростає з 77,5 до 81 HRA, при цьому мікротвердість мезоелементів може підвищитись від 4,76 до 6,3 GPa. Мезоструктурні сплави WC-Co ефективні для гірничих інструментів, де необхідні високі зносо- та ударостійкість і знакозмінність навантажень, а сплав WC-Ni – у важконавантажених парах тертя.

Ключові слова: *спечені тверді сплави WC-Co, WC-Ni, карбід вольфраму, гранула, мезоструктура, пари тертя.*

It is demonstrated for the first time that the mesostructural WC-Co or WC-Ni hard alloy can be obtained by ordinary liquid-phase sintering at temperatures from 1290°C to 1370°C and isothermal holding time of 10...20 min. The hardness of the alloys with a mesostructure with a decreasing cobalt content from 28 to 20 mass%, increases from 77.5 to 81 HRA, while the microhardness of mesoelements can change from 4.76 to 6.3 GPa. The mesostructural WC-Co alloys are effective in upsetting and stamping tool and mining tool where high wear and impact resistance and load variability are required, and WC-Ni are effective when used in heavy friction pairs.

Keywords: *sintered WC-Co, WC-Ni hard alloys, tungsten carbide, granule, mesostructure, friction pairs.*

Вступ. У спечених твердих сплавах мезоструктури – це гранули WC, які цементовані металевою зв'язкою. В подальшому ці гранули називатимемо мезоелементами. Розміри гранул варіюються в межах від 20 до 500 μm. Згідно з класифікацією [1], ці мезоструктури належать до I класу.

Мезоструктурні тверді сплави поєднують унікальні властивості, наприклад, високу зносо- та тріщиностійкість [2], саме тому вони є перспективними в машинобудуванні та гірничому інструменті.

На сьогодні мезоструктурні тверді сплави виготовляють методом твердофазного спікання за температур 1250°C, тиску 35 МПа та витримці 120 min [2, 3]. Ця технологія є енерговитратною, малопродуктивною, а тому її не можна використовувати для серійного виробництва виробів з мезоструктурних твердих сплавів.

В Інституті надтвердих матеріалів розроблена нова технологія формування мезоструктур у спечених твердих сплавах, яка використовує явище *imbibition of Metal Melt* [4, 5]. За цієї технологією гранули WC змішують з металевою зв'язкою на основі Co або Ni та здійснюють рідкофазне спікання у вакуумі за температур 1290...1370°C з витримкою 10...20 min. При цьому використовують діюче обладнання для виготовлення серійних виробів зі спечених твердих сплавів. Їх структуру наведено на рис. 1.

Контактна особа: О. О. МАТВІЙЧУК, e-mail: o.o.matviichuk@gmail.com

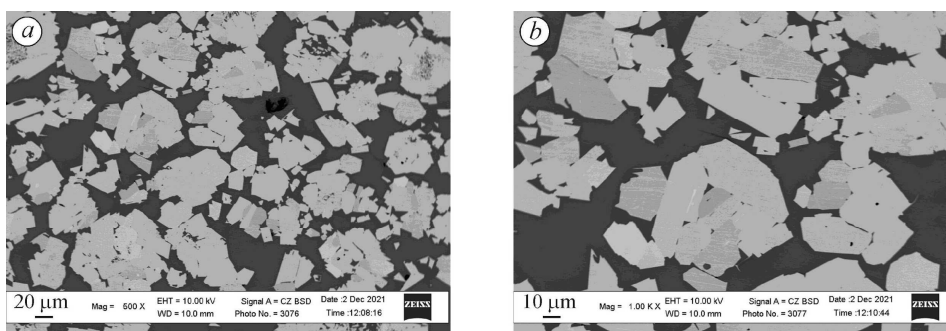


Рис. 1. Мезоструктурний сплав WC–Co, отриманий рідкофазним спіканням за температури 1370°C.

Fig. 1. Mesostructural WC–Co alloy obtained by liquid-phase sintering at a temperature of 1370°C.

Твердість за Роквеллом сплавів з мезоструктурою за вмісту кобальту від 28 до 20 mass% змінюється з 77,5 до 81 HRA. Мікротвердість мезоелементів за Вікерсом у цьому сплаві за навантаження 1,2 kg становить 4,76...5 GPa; мікротвердість сплаву за навантаження 50 kg – 5,7 GPa (рис. 2). Зменшення вмісту зв'язувального з 28 до 20 mass% призводить до збільшення мікротвердості до 6,3 GPa.

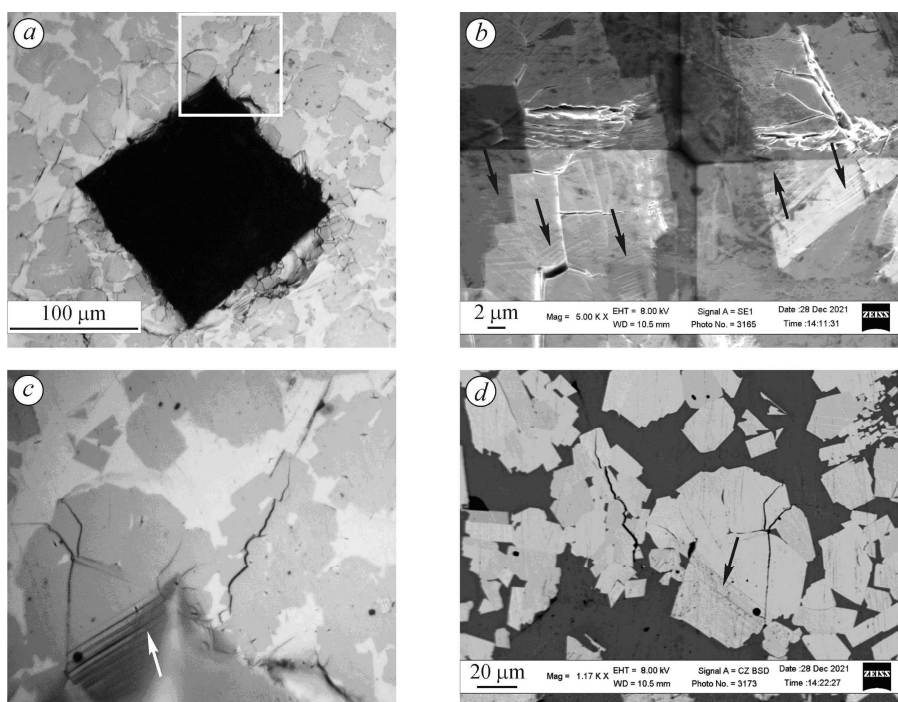


Рис. 2. Відбиток індентора під час вимірювання твердості мезоструктурного сплаву WC–Co за Вікерсом за навантаження 50 kg (мікроструктура не травлена): *a, c* – оптичний мікроскоп; *b, d* – РЕМ у первинних та вторинних електронах: стрілки – лінії ковзання.

Fig. 2. Imprint of the indenter during measuring hardness of the mesostructural WC–Co alloy by Vickers at a load of 50 kg (unetched microstructure): *a, c* – optical microscope; *b, d* – SEM for primary and secondary electrons: arrows indicate sliding lines.

Мікротвердість окремих зерен карбіду вольфраму в мезоелементах за вимірами [6] внаслідок випадкової орієнтації їх площин в перетині шліфа зростає з $18 \pm 3,6$ до $22,5 \pm 3$ GPa, при цьому для різних типів меж зерен WC–WC вона змі-

нюється від 18,9 до 20,3 GPa [7]. Середній розмір зерен карбіду вольфраму у мезоелементах становить 25 μm , а коефіцієнт варіації – від 0,47 до 0,53 залежно від температури спікання сплаву.

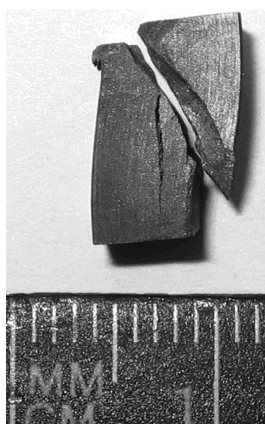


Рис. 3. Характер руйнування сплавів з мезоструктурою після стиску.

Fig. 3. Fracture character of the alloys with a mesostructure after compression.

З рис. 2с, d видно, що в цих сплавах тріщина одразу гальмується кобальтовим зв'язувальним, причому за великих навантажень навколо відбитка утворюються мікротріщини і водночас відбувається пластична деформація зв'язувального та мезоелементів, що підтверджується лініями ковзання. Такий сплав має міцність за згину 1600 МПа, а за стиску 2400 МПа, що не суперечить загальній тенденції зміни властивостей твердих сплавів залежно від вмісту зв'язувального та розміру зерна, описані Креймером, який наводить дані лише для розміру частинок максимум 5 μm та вмісту зв'язувального 20 mass% [8]. Прояв пластичної деформації сплаву продемонстровано на рис. 3, де показано зруйнований зразок за одновісного стиску. Зразок зруйнувався під кутом близьким до 45°, що вказує на значні пластичні деформації. Прояв пластичності під час руйнування зерен карбіду вольфраму також підтверджується фрактограмою (рис. 4), де чітко спостерігаємо лінії ковзання. Вони обумовлені частковою релаксацією напружень за локального навантаження [9]. Суттєва пластичність за стиску зумовлює застосування таких сплавів у вузлах деталей машин, які працюють в умовах знакозмінних та циклічних навантажень.

За вищеописаною технологією сформовані мезоструктури в спечених твердих сплавах WC–Ni, які ідентичні до структури на рис. 1.

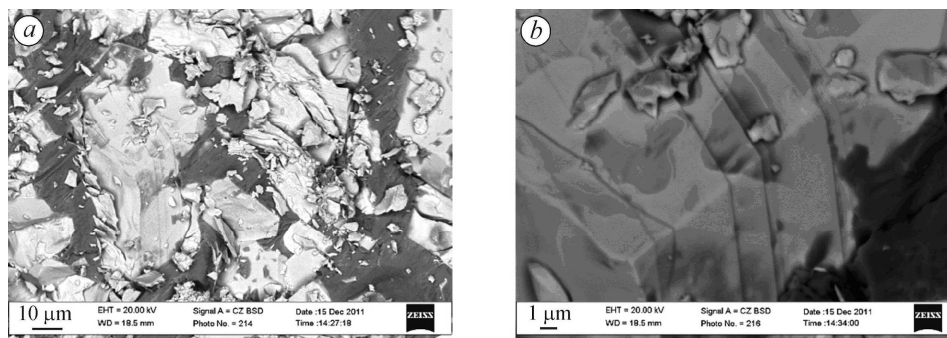


Рис. 4. Фрактограма сплаву WC–28,4 mass% Co (фазовий контраст), спеченого при 1290°C.

Fig. 4. Fractogram of WC–28.4 mass% Co alloy (phase contrast) sintered at 1290°C.

Пари тертя з мезоструктурних сплавів WC–Ni належать до трибокомполітивів III типу, наукове обґрунтування яких висвітлено в монографії [10]. Лабораторні дослідження пар тертя, виготовлених із мезоструктурних сплавів WC–Ni, показали, що коефіцієнт граничного тертя у воді по контртілу з середньозернистого сплаву ВН20 становить 0,2 і не змінюється за навантажень від 25 до 180 МПа, причому після припрацювання цього матеріалу упродовж 1280 s у зоні тертя мікротріщин не спостерігали, що свідчить про вдвічі більший ресурс роботи порівняно з парами тертя, виготовленими зі серійних твердих сплавів. Це пояснюють тим, що втомні тріщини в мезоструктурних сплавах WC–Ni гальмуються в товстих прошарках зв'язувального [11]. Механізм утворення втомних мікротріщин на

прикладі твердих сплавів для гірничого інструменту добре описаний та проілюстрований раніше [12]. Корозійні властивості звичайних середньозернистих твердих сплавів групи VN20, а також сплавів, які модифіковані додатками графіту або карбідами хрому та ванадію, детально висвітлені в працях [13, 14]. Згідно зі спостереженнями, за використання протикорозійних додатків таких, як карбіди хрому та молібдену, під час виготовлення мезоструктурних твердих сплавів слід очікувати зменшення частки меж WC–WC, тобто через краще змочування зерен розплав проникатиме на межах WC–WC, що призведе до збільшення прошарків зв'язувального між зернами карбіду вольфраму в мезоелементах, а це, своєю чергою, спричинить зменшення напружень у місцях зрощення карбідних зерен [15], що повинно позитивно вплинути як на антифрикційні, так і на корозійні властивості. Такі трибокомпозиції ефективні для використання в потужних насосах та турбінах [16], якими оснащують, наприклад, атомні реактори, для яких ресурс агрегатів є надзвичайно важливий; такими ж насосами можна обладнати підводні човни.

1. *Lisovsky A. F.* Theory and practice of mesostructure formation in composite materials: A Review // *J. Superhard Mater.* – 2020. – **42**, № 3. – P. 129–144. <https://doi.org/10.3103/S1063457620030065>
2. *Mechanical properties of a hybrid cemented carbide composite / X. Deng, D. R. Patterson, K. K. Chawla, M. Koopman, Z. F. Zhigang, G. Lockwood, and A. Griffo // Int. J. Refractory Met. and Hard Mater.* – 2001. – **19**. – P. 547–552. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00060-9](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00060-9)
3. *US Patent, N 5880382.* Double cemented carbide composites / Z. Fang and J. A. Sue. – Publ. 1999.
4. *Lisovsky A. F.* On the imbibition of metal melts by sintered carbides // *Powder Met. Intern.* – 1987. – № 5. – P. 18–21.
5. *Lisovsky A. F.* The migration of metal melts in sintered composite materials // *Int. J. Refract. Hard Metals.* – 1990. – **33**, № 8. – P. 1599–1603.
6. *Дослідження взаємозв'язку між формою перетину зерен високотемпературного WC та їх мікротвердістю / В. П. Бондаренко, І. О. Гнатенко, О. О. Матвійчук, М. М. Прокопів, В. Г. Заволокин // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения.* – 2017. – Вип. 20. – С. 415–421. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/135048>
7. *Гнатенко І. О.* Удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелата вольфрамівих твердих сплавів і визначення впливу технологічних факторів на нього: Автореф. ... дис. к. т. н. – Київ, 2017. – 22 с.
8. *Креймер Г. С.* Прочность твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1971. – 248 с.
9. *Milman Y. V.* The effect of structural state and temperature on mechanical properties and deformation mechanisms of WC–Co hard alloy // *J. Superhard Mater.* – 2014. – **36**. – P. 65–81. <https://doi.org/10.3103/S1063457614020014>
10. *Бондаренко В. П.* Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями. – К.: Наук. думка, 1987. – 232 с.
11. *The contiguity of carbide crystals of different shapes in cemented carbides / A. V. Shatov, S. S. Ponomarev, S. A. Firstov, and R. Warren // Int. J. of Refractory Met. and Hard Mater.* – 2006. – **24**, № 1–2. – P. 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.03.003>
12. *Lisovsky A. F.* Role of materials science in increasing the efficiency of a rock-crushing tool equipped with WC–Co cemented carbide inserts: A Review // *J. Superhard Mater.* – 2020. – **42**. – P. 203–222. <https://doi.org/10.3103/S106345762004005X>
13. *Effect of alloying components on the tribocorrosion properties of tungsten-carbide cermets / V. I. Pokhmurs'kyi, Kh. B. Vasylyv, V. A. Vynar, V. M. Dovhnyuk, I. V. Koval'chuk, and O. P. Khlopyk // Materials Science.* – 2016. – **51**, № 5. – P. 869–876. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9915-3>
14. *Vynar V. A.* Corrosion behavior of VN20 alloy doped with graphite or chromium and vanadium carbides // *Materials Science.* – 2015. – **50**, № 5. – P. 721–725. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9777-0>
15. *Дворник М. И., Михайленко Е. А.* Исследование прочности твердого сплава ВК8 методом конечных элементов // *Хим. физика и мезоскопия.* – 2009. – **11**, № 4. – С. 433–440.
16. *Барановский А. М., Безручко А. Г.* Антифрикционные материалы на основе твердого сплава типа ВН и опыт их применения в тяжело нагруженных парах трения скольжения // *Инструментальный світ.* – 2013. – № 1 (57). – С. 12–15.

Одержано 08.10.2021