

**В. С. Панов**, д-р техн. наук

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ  
МИСиС), Ленинский пр-т, д. 4, 119049 г. Москва, E-mail: zeinalova@rambler.ru*

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СВЯЗУЮЩЕЙ ФАЗЫ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

*Дан обзор статей по влиянию состава и структуры связующей фазы на свойства твердых сплавов. Отмечена роль связующей фазы, влияющей на свойства твердых сплавов по данным отечественных и зарубежных ученых.*

*Приведены имеющиеся и новые данные по опробованию элементов периодической системы в качестве связующей фазы и их влиянию на свойства твердого сплава. С целью получения более высоких свойств и удешевления сплава рассмотрены имеющиеся и новые предложения по замене основного элемента (кобальта) на железо, никель, рений, молибден, хром и др. Показано, что для достижения наилучших эксплуатационных свойств в каждом конкретном случае применения сплава необходимо оптимальное сочетание размера зерна и содержания кобальта.*

*Приведены твердосплавные изделия для различных областей применения.*

*Рассмотрены приемы упрочнения связки твердых сплавов за счет введения различных видов упрочнителей. На примере различных ингибиторов роста зерна показано их влияние на средний размер зерна и свойства твердого сплава.*

*Приведены пути дальнейшего развития субмикронных, ультратонких, нанофазных сплавов с наноструктурированной связкой, упрочненной наночастицами.*

***Ключевые слова:** твердый сплав, порошковая металлургия, металлы группы железа, марки сплавов, структура, свойства, технология, связка, изделия*

### **Введение**

Основные работы у нас и за рубежом с целью повышения уровня свойств в основном направлены на изменение состава и структуры твердых сплавов, совершенствование технологии, удешевление их путем замены дефицитных и дорогих составляющих твердого сплава. При этом решающая роль отводится связующей фазе, в качестве которой применяются обычно кобальт, железо, никель и твердые растворы на их основе. Получают их методом порошковой металлургии спеканием в присутствии жидкой фазы их тугоплавких соединений (более 50% по объему) и добавок металлов железной группы для снижения хрупкости сплава.

Опробовано большинство металлов периодической системы элементов, но попытки полностью заменить кобальт пока безуспешны. Прочность таких сплавов обычно – 50-60%, в лучшем случае 80% от сплавов марок ВК (WC–Co).

С целью обеспечения более высоких свойств сплава и его удешевления проводились проводятся исследования по замене кобальта другими металлами, чаще железом и никелем, которые более пластичны, но менее твердые.

Подробно марки сплавов, их структура, составы, технология изготовления изделий и области применения, производители у нас и за рубежом приведены в работах [1–7].

Различные марки твердых сплавов, отличающиеся свойствами и структурой, изготавливаются путем варьирования содержания кобальта и среднего размера зерна. Влияние этих факторов обобщено в работах [2–7].

Физико-механические свойства и микроструктуры сплавов с разным содержанием кобальта и среднего зерна фаз приведены в [2, 5, 6]. Согласно работе [2] трещиностойкость

увеличивается, а твердость падает за исключением некоторых особых случаев. Прочность на изгиб проходит через максимум при 3–4% кобальта и размере зерна 2 мкм, а прочность на сжатие имеет максимум при 5–6% Со и размере зерна 1–2 мкм [5]. Ключевую роль с точки зрения нахождения максимума играет толщина прослоек кобальтовой фазы, зависящая от его содержания.

Для достижения наилучших эксплуатационных свойств в каждом конкретном случае применения сплава должно быть оптимальное сочетание размера зерна и содержания кобальта.

Свойства твердых растворов связующей фазы на основе кобальта изменяются в зависимости от концентрации в ней вольфрама и углерода [7–10, 11].

Благодаря уникальному сочетанию различных свойств твердые сплавы в настоящее время используются в различных областях промышленности, включая обработку металлов и композиционных материалов резанием, горнодобывающую промышленность, деревообработку, бесстружковую обработку материалов давлением, горячую прокатку металлов и др. На рис. 1 приведены твердосплавные изделия для различных областей применения.



Рис. 1. Твердосплавные изделия для различных областей применения

В большинстве современных твердых сплавов в качестве связки используют кобальт, но он имеет низкую твердость, что приводит к ее быстрому износу во время работы изделия. Реже применяют железо и никель. В связи с этим для получения более высоких свойств существующих марок твердых сплавов велись и ведутся работы по изменению состава и структуры связки

различными методами [1–3, 8].

Большинство работ посвящено замене кобальта на железо или никель, но в этом случае возрастает хрупкость, что связано со свойствами самих металлов [1, 2].

Положительные результаты были получены при легировании кобальта авторами работ [1, 2, 7, 11–13, 14] хромом, танталом, молибденом, рением или замене кобальта на связку железо-никель-хром, никельалюминиевую связку (или титан-алюминий).

Небольшие добавки к кобальту хрома, молибдена, тантала, ниобия несколько повышают прочностные свойства сплава при повышенных температурах.

Однако до настоящего времени сплавы WC–Со при одинаковом объемном содержании кобальта по свойствам в целом превосходят предложенные сплавы.

В формировании свойств твердых сплавов, особенно крупнозернистых, важную роль играет химический и фазовый состав связующей фазы, а также толщина кобальтовых прослоек между зернами фазы–WC, влияющая на твердость согласно работам [2, 6, 9–16].

Другие приемы упрочнения связки твердых сплавов за счет введения частиц оксида алюминия [2], наночастиц карбидов или карбонитридов тугоплавких металлов [6], алмаза или кубического нитрида бора [2, 9], углеродных нано-трубок [17] и других типов нано-частиц описаны в работах [10–17]. Такие технологические приемы не нашли широкого применения в промышленности по причине усложнения технологии.

В последние годы были предприняты многочисленные попытки улучшения свойств связок на основе кобальта за счет наноструктурирования (упрочнения наночастицами). Первой работой, в которой описывалась попытка наноструктурирования связки, была работа [15]. В ней описаны результаты экспериментов по термообработке твердых сплавов с различным содержанием углерода. Установлено, что при низком содержании углерода происходит выделение твердых наночастиц в связке, приводящее к некоторому повышению ее твердости и снижению предела прочности при изгибе. Результаты экспериментов по

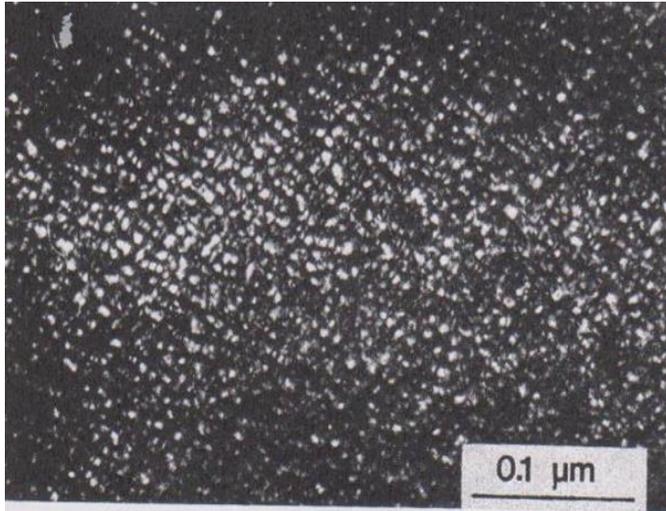


Рис. 2. Нановыделения в связке твердого сплава с 25% Co после старения при 650°C в течении 100 часов

дисперсному упрочнению связки описаны также в работах [1, 2, 3, 18–26]. В них показано образование наночастиц, состоящих из η-фазы и интерметаллидов системы WC–Co (рис. 2), что приводило к повышению ее микротвердости и снижению трещиностойкости и прочности.

По этой причине дисперсионное упрочнение связки за счет старения до последнего времени не нашло применение в промышленности, как и ряд других попыток упрочнения связки.

На свойства твердых сплавов оказывают влияние также характер связанности зерен WC и размер зерна карбидной фазы (ингибиторы роста), о чем сообщается в работах [2, 6, 10, 20–

23, 27–31].

Как правило, твердые сплавы WC–Co состоят из монокристаллов WC, имеющих форму усеченных тригональных призм с острыми краями. Считается, что острые края соседних зерен WC приводят к концентрации напряжений при эксплуатации твердых сплавов, тем самым способствуя инициированию и распространению трещин. Согласно результатам работ [3, 32],

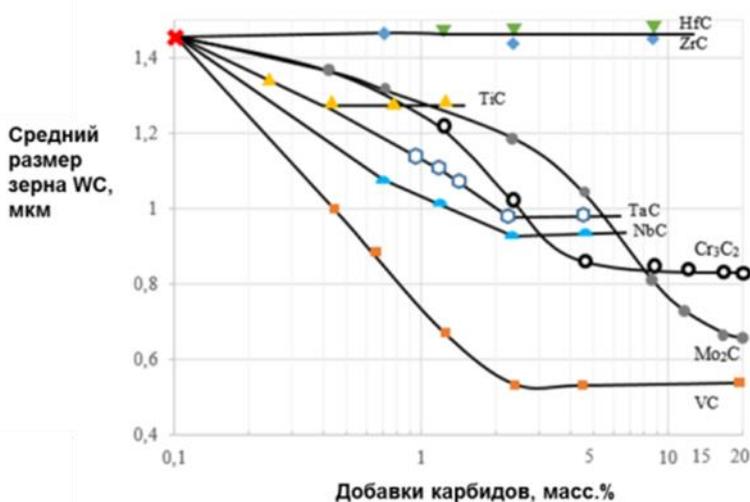


Рис. 3. Влияние добавок различных карбидов на средний размер зерна мелкозернистых твердых сплавов с 20% Co

твердые сплавы с округлыми зернами WC, не содержащими острых краев, имеют повышенную трещиностойкость и теплопроводность.

Сильное влияние на микроструктуру твердого сплава оказывают ингибиторы роста зерна карбида вольфрама, подробно описанные в обзорных статьях, на которые даются ссылки в работах [1, 2, 6, 10, 21–23, 33–36].

Кривые, характеризующие влияние добавок различных карбидов на средний размер зерна мелкозернистых твердых сплавов, показаны на рис. 3, из

которого видно, что ингибиторы роста зерна могут быть ранжированы с точки зрения их влияния на торможения роста зерна в следующем порядке: VC>NbC>TaC / TiC>Mo<sub>2</sub>C / Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>>ZrC / HfC.

Современные представления о механизме влияния ингибиторов роста зерна на микроструктуру твердых сплавов [2, 24–27, 35, 36] связаны с экспериментально установленным фактом образования на поверхности зерен WC тонкого карбидного слоя (порядка нескольких атомных монослоев), представляющего собой сложный карбид системы ингибитор роста зерна – карбид вольфрама.

Считается, что тонкие карбидные слои на основе ингибиторов роста зерна присутствуют на поверхности зерен карбида вольфрама во время жидкофазного спекания, подавляя растворение их в жидкой фазе, и стабилизируют таким образом мелкозернистую структуру твердых сплавов.

Впервые влияние на микроструктуру сплава введения Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и VC в 60-е годы XX столетия упоминается в работе [14], а позже подробно описывается в [2, 7, 24].

Одним из достижений твердосплавной промышленности согласно работам авторов [2, 6, 18-27] является разработка особомелкозернистых сплавов для обработки резанием особотвердых и абразивных материалов.

Дальнейшим развитием особомелкозернистых сплавов являются сплавы с индексом «ХОМ» с ультрадисперсной и наноразмерной структурой с индексом «СМ», «ВХ», «НС», «НСТ» [2, 6, 18, 25, 27].

Заслуживают внимания интересные данные по влиянию на структуру и свойства твердых сплавов предлагаемых технологических приемов, приведенные в работах [23, 31, 32], а также во многих работах, выполненных в ИСМ им. В. Н. Бакуля, чл.-корр. НАН Украины В. П. Бондаренко.

В табл. 1 приведена характеристика субмикронных, ультратонких, нанофазных сплавов.

Таблица 1. Характеристика твердых сплавов

| Марка сплава | Тип           | Легирующие добавки                                      | $\sigma_{изг}^x$ , МПа | HRA (ГПА) | Микроструктура, $d$ мкм % до 1 мкм | Страна изготовитель | $K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup> |
|--------------|---------------|---|------------------------|-----------|------------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| 1            | 2             | 3   | 4                      | 5         | 6                                  | 7                   | 8                               |
| ВК6М         | Суб-микронные | Нет   | 1300 <sup>x)</sup>     | 90        | 70                                 | Россия              | 12,0                            |
| ВК6ОМ        |               | TaC, VC   | 1530 <sup>x)</sup>     | 92,5      | 75 (0,8)                           | Россия              | 12,5                            |
| ВК10ОМ       |               | TaC, VC   | 1845                   | 89,5      | 60 (0,8)                           | Россия              | 13,5                            |
| ВК6ХОМ       |               | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>                          | 2285                   | 91        | 60 (0,7)                           | Россия              | 11,5                            |
| ВК8ХОМ       |               | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>                          | 2455                   | 92        | 85 (0,6)                           | Россия              | 12,5                            |
| ВК10ХОМ      |               | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>                          | 2585                   | 91,5      | 80 (0,7)                           | Россия              | 12,5                            |
| ВК10-ВХ      |               | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , VC                     | 2005                   | 91        | 80 (0,6)                           | Россия              | 12,0                            |
| ВК10-ТХ      |               | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , TaC                    | 2450                   | 90        | 75 (0,7)                           | Россия              | 12,0                            |
| ВК10-ХТМ     |               | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C, TiC | 2230                   | 91,5      | 85 (0,8)                           | Россия              | 12,5                            |

Окончание табл. 1

| 1                                      | 2                               | 3  | 4                            | 5                                    | 6                        | 7                        | 8                          |
|--|---------------------------------|--|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| ВК6 «СМ»<br>ВК10 «СМ»                  | Ульт-<br>радис-<br>перс-<br>ные | WC<br>WC, TaC  | 1770<br>1860                 | 93,5 (20)<br>92,5(17,5)              | 0,4<br>0,4               | Россия<br>Россия         | 13,5<br>16,0               |
| Mg6<br>Mg12<br>Mg20<br>Mg30            | Ульт-<br>радис-<br>перс-<br>ные | (3% Co)<br>(6% Co)<br>2,5(10%Co)<br>2,0(15%Co)       | 1700<br>-<br>2700<br>3000    | (20,5)<br>(17,8)<br>(16,0)<br>(13,5) | 0,4<br>0,4<br>0,4<br>0,4 | США<br>США<br>США<br>США | 12,0<br>-<br>17,0<br>-     |
| KF1                                    | Ульт-<br>радис-<br>перс-<br>ные | 1,0 (6% Co)  | 2200                         | (17,2)                               | 0,4                      | Герма-<br>ния            | -                          |
| Krupp Widia,<br>ТНМ-F                  | Ульт-<br>радис-<br>перс-<br>ные | - (6% Co)  | 2200                         | (18,0)                               | 0,4                      | Герма-<br>ния            | -                          |
| Нано-6<br>Нано-8<br>Нано-10<br>Нано-15 | Нано-<br>фаз-<br>ные            | Нет данных<br>Нет данных<br>Нет данных<br>Нет данных | 2200<br>2300<br>2400<br>2500 | (21,8)<br>(18,0)<br>(17,2)<br>(15,0) | 0,2<br>0,2<br>0,2<br>0,2 | Фирма<br>Boart Int       | 9,3<br>9,5<br>10,4<br>12,6 |

Примечание 1. <sup>x)</sup> на нешлифованных образцах.

Ряд фирм выпускает сплавы WC–Co с размером фазы WC менее 0,3 мкм со свойствами при содержании кобальта 3-15%; HRA – 90,5-94,0;  $\sigma_{изг}$  – 3300-3900 МПа;  $K_{IC}$  – 7-16 МПа·м<sup>1/2</sup>, некоторые из них вызывают сомнения.

Разработанные твердые сплавы с ультрадисперсной структурой обладают более высокими твердостью и прочностью при изгибе (табл. 2).

Как считают авторы, приведенные величины: твердость сплава 6% Co по HV – 2200 МПа, предел прочности при изгибе до 4000 МПа при 15% Co – это не предел.

В табл. 2 приведены характеристики твердых сплавов, выпускаемых рядом зарубежных фирм.

Таблица 2. Состав и свойства ультратонких твердых сплавов [3, 20]

| Фирма                          | Марка сплава | Состав |                       |       | $\sigma_{изг}$ , МПа | HV, МПа |
|--------------------------------|--------------|--------|-----------------------|-------|----------------------|---------|
|                                |              | WC     | Легирующие добавки, % | Co    |                      |         |
| Carbide Alloy Corp., США       | MG6          | 97,0   | +                     | 3,0   | 1200                 | 93-94   |
|                                | MG12         | 94,0   | +                     | 6,0   | 1500                 | 91,0    |
|                                | MG20         | 87,5   | 2,5                   | 10,0  | 1600                 | 89,5    |
|                                | MG30         | 85,0   | +                     | 15,0  | 1800                 | 88,5    |
| Hertel Kennametal AG, Германия | KF1          | 93,0   | 1,0                   | 6,0   | 1500                 | 91      |
| Krupp Widia, Германия          | ТНМ-F        | 94,0   | +                     | - 6,0 | 1450                 | 90,5    |

+ Наличие легирующих добавок

В работах [2, 3, 28–34] приводятся результаты по дисперсному упрочнению связки твердых сплавов за счет термообработки в результате длительного отжига (старения).

Первые промышленные твердые сплавы с наноструктурированной связкой, упрочненной твердыми наночастицами, имеющие торговую марку «Master Grades», были разработаны и внедрены на фирме Element Six GmbH (Германия) более 10 лет назад [3].

Сплавы производятся фирмой по технологии, включающей получение твердосплавных изделий с низким содержанием углерода с последующей специальной термообработкой, приводящей к выделению упрочняющих наночастиц.

Другое влияние состава и структуры связки сплава, описанное авторами в [2, 12], происходит за счет трансформации структуры кубической модификации кобальта в гексагональную под воздействием циклических нагрузок или усталости.

В работах, описанных в [1, 2], приведены причины, почему сплавы на основе никеля уступают «кобальтовым», от чего они и меньше применяются.

В изготовлении деталей, работающих при абразивном износе в коррозионных и окислительных средах, находят применение сплавы со связкой Ni, Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Co-Cr, описанные в работах [1, 2].

Фирма Element Six (Германия) выпускает сплав марки № 6 с никелевой связкой; сплав № 12 со связкой Ni-Cr; NK 07 со связкой Co-Ni-VC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Сплавы на основе железной связки из-за особенностей их приготовления характеризуются значительными технологическими трудностями, в связи с чем они не находят широкого применения в промышленности.

Одним из немногочисленных примеров использования твердых сплавов со связкой Fe-Co-Ni является марка STU30/SNK30 (точный состав фирмой не раскрывается) производства фирмы Ceratizit (Люксембург), используемая для изготовления износостойких деталей.

Положительные результаты по свойствам твердых сплавов получены за счет небольших добавок к кобальту хрома, молибдена, тантала, ниобия, рения и др. [2].

Однако до настоящего времени сплавы WC-Co по свойствам в целом превосходят предложенные сплавы. Наилучшие результаты получены для сплавов, не уступающих зарубежным, со связкой железо-никель (хром) и кобальт-рений, которые приближаются по свойствам к сплавам WC-TiC-Co [2]. Промышленный выпуск их отсутствует.

Имеются сведения по замене кобальтовой связки никелевой, легированной Mo, W, TiC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Концентрация их должна быть ниже предельной растворимости в никеле, чтобы не было новых фаз [2].

В табл. 3 приведены свойства сплавов WC-Fe-Ni, а в табл. 4 твердых растворов для них.

Таблица 3. Физико-механические свойства сплавов WC-Fe-Ni

| Марка сплава | Fe : Ni | До термообработки    |                                 |      | После термообработки |                                 |      |
|--------------|---------|----------------------|---------------------------------|------|----------------------|---------------------------------|------|
|              |         | $\sigma_{изг}$ , МПа | $\alpha_k$ , кДж/м <sup>2</sup> | HRA  | $\sigma_{изг}$ , МПа | $\alpha_k$ , кДж/м <sup>2</sup> | HRA  |
| ВЖН 20       | 80 : 20 | 2300                 | 5,0                             | 85,0 | 2870                 | 5,0                             | 88,0 |
| ВЖН 20       | 85 : 15 | 2250                 | 4,2                             | 84,5 | 2740                 | 4,2                             | 88,5 |
| ВЖН 15       | 80 : 20 | 2170                 | 4,1                             | 87,0 | 2650                 | 4,0                             | 89,0 |
| ВЖН 15       | 85 : 15 | 2050                 | 4,0                             | 87,0 | 2600                 | 4,0                             | 89,5 |
| ВЖН 11       | 80 : 20 | 1900                 | 3,9                             | 88,0 | 2470                 | 3,9                             | 90,0 |
| ВЖН 11       | 85 : 15 | 1940                 | 3,7                             | 88,5 | 2400                 | 3,8                             | 90,0 |

Таблица 4. Свойства твердых растворов на основе никеля и кобальта

| Сплав  | $\sigma_{\text{изг}}$ , МПа | $\delta$ , % | HV, МПа |
|--|-----------------------------|--------------|---------|
| Ni–WC–HfC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> –Mo | 770                         | 19           | 4600    |
| Ni–WC–HfC–NbC–Mo                             | 690                         | 15           | 3850    |
| Ni–10% WC                                    | 535                         | 26           | 2420    |
| Co–10% WC                                    | 710                         | 9            | 4250    |

На ежегодном Международном семинаре в Планзее, в Ройтте (Австрия) фирмой Fridrich Krupp GMBH (Германия) был представлен доклад об изучении систем Fe–Co–Ni, Co–Ni и Fe–Ni. Фирма FORD (США), Anderson Strathclode PLC (Англия), ряд японских фирм привели данные по легированию и замене кобальтовой связки.

Новым перспективным способом увеличения эксплуатационных свойств твердых сплавов является введение в связку наномодифицированных добавок, состоящих из карбида тантала и функциональных композиций, за счет которых формируется новая структура с выделением нанодисперсных включений в связующей фазе, приводящих к увеличению износостойкости и трещиностойкости [33].

### Заключение

Приведенный анализ зарубежных и отечественных источников указывает на достаточно большое количество работ, посвященных исследованию структуры и свойств твердых сплавов, влияющих на их свойства, особенно новым связкам.

*Зроблено огляд статей по впливу складу і структури зв'язуючої фази на властивості твердих сплавів. Відзначено її роль у формуванні властивостей твердих сплавів за даними вітчизняних і зарубіжних вчених.*

*Наведено наявні і нові дані по випробуванню елементів періодичної системи в якості зв'язуючої фази і їх впливу на властивості твердого сплаву. З метою отримання більш високих властивостей і здешевлення сплаву розглянуті наявні і нові пропозиції по заміні основного елемента (кобальту) на залізо, нікель, реній, молибден, хром і ін. Показано, що для досягнення найкращих експлуатаційних властивостей в кожному конкретному випадку застосування сплаву необхідно оптимальне поєднання розміру зерна і вмісту кобальту.*

*Наведено твердосплавні вироби для різних областей застосування.*

*Розглянуто прийоми зміцнення зв'язки твердих сплавів за рахунок введення різних видів зміцнювачів. На прикладі різних інгібіторів росту зерна показано їх вплив на середній розмір зерна і властивості твердого сплаву.*

*Наведено шляхи подальшого розвитку субмікронних, ультратонких, нанофазних сплавів з наноструктурованою зв'язкою, зміцненою наночастинками.*

**Ключові слова:** *твердий сплав, порошкова металургія, метали групи заліза, марки сплавів, структура, властивості, технологія, зв'язка, вироби*

**V. S. Panov**

*National University of Science and Technology "MISIS"*

### **THE INFLUENCE OF COMPOSITION AND STRUCTURE OF BINDER PHASE ON HARD ALLOYS SERVICE PROPERTIES**

*A review of the works related to the influence of the composition, structure and technology of the binder on the properties of hard alloys is given. The data on influence of binder on the properties of hard alloys from Russian and international studies is summarized.*

*An overview on the research of applicability of various elements of periodic system as the binders and their influence on the properties of hard alloys is given. To enhance the mechanical properties and reduce the cost of hard alloys, the available and novel suggestions regarding the substitution of the main binder (cobalt)*

by iron, nickel, rhenium, molybdenum, chrome, etc. were assessed. To attain the best possible performance, an optimal combination of grains size and binder content is required. The areas of application for particular hard alloys are outlined, along with the methods for enhancing the mechanical properties of binder by introduction of various strengthening additives. The influence of grain growth inhibitors on the median grains size and properties of hard alloys are demonstrated. The ways for further development of submicron, ultrafine, nano-phase alloys with nanostructured binders strengthened by nanoadditives are outlined.

**Key words:** hardmetals, powder metallurgy, iron group metals, hardmetals grades, structure, properties, technology, binder

### Литература

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 627 с.
2. Панов В. С. Чувиллин А. М., Фальковский В. А. Технологии и свойства твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСиС, 2004. – 462 с.
3. Konyashin I. Cemented Carbides for Mining, Construction and Wear Parts, // Comprehensive Hard Materials, Elsevier Science and Technology / Editor-in-Chief V. Sarin. – 2014. – P. 425-451.
4. Konyashin I., Klyacjko L. History of Cemented Carbides in the Soviet Union // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – N 49. – P. 9–26.
5. Eхner H. Gurland J. A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloy // Powder Met. – 1970. – N 13. – P.13–31.
6. Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC–Co cemented carbides: Is it complete for all carbon contents? / I. Konyashin, A.A. Zaitsev et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – N 62. – P.134–148.
7. Фальковский В.А. Инновации в технологии твердых сплавов: нано- и ультрадисперсные структуры – М.: МИТХТ, 2008. – 69 с.
8. Herber R.-P. Shubert W.-D., Lux B. Hardmetals with “rounded” WC grains // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2006. – N 24. – P. 360–364.
9. (1997). US patent 6126709, МКИ C22C 29/08 (20060101). Cemented carbide body with improved high temperatures and thermomechanical properties / J. Akerman, T. Ericson. – Publ. 03.10.2000.
10. Na L., Zhang W., Peng Y. Effect of the Dispersity of Cubic Phase on the Microstructure and Mecanical Properties of Ultra-Fine WC-10Co based Cemented Carbides, Proceedings of Euro PM 2015. – Reims, 2015. – P. 120–125.
11. Effect of TaC on plastic deformation of WC-Co and Ti(C,N)-WC-Co / G. Ostberg, K. Buss, M. Christensen et al. // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2006. – N 24. – P.145–154.
12. Brookes A. K. Fine and ultrafine cemented carbides / International Plansee Seminar. Reutte, Tirol, Austria. Metal Powder Report. – 2001. – V. 56. – N 11. – P. 24–27.
13. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Novel hardmetal with nano-strengthened binder Inorg. Mater. Appl. Res. – 2011. – V. 2. – N 1. – P. 19–21.
14. К вопросу о сопротивлении твердого сплава разрушением при ударных нагрузках / В. А. Ивсенен, З. А. Гольдберг, О. Н. Эйдук и др. // Порошковая металлургия. – 1965. – N 13. – С. 69–75.
15. Suzuki H., Hayashi K., Taniguchi Y. The beta-free layer near the surface of vacuum-sintered tungsten carbide-beta-Co alloys containing nitrogen // Trans. Jpn. Inst. Met. – 1981. – V. 22. – N 11. – P. 758–764.

16. Development, production and application of novel grades of coated hardmetals in Russia / I. Konyashin, A. Anikeev, V. Senchihin // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1996. – V. 14. – P. 41–48.
17. Анализ свойств нанокompозита на основе керамической матрицы, армированной углеродными нанотрубками / Л. Е. Агуреев, Б. С. Иванов, А. В. Иванови др. // Нанотехнологии: наука и производство. – 2017. – N 1. – С. 13–24.
18. Андриевский Р.А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, – 2005. – 192 с.
19. Hardmetals with nano-grain reinforced binder: Binder fine structure and hardness. / I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann, R. et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2008. – V. 26. – P. 583–588.
20. Sintering of nanocrystalline WC-Co composite powder / G. Shao, X-L. Duan, J. Xie, et al. // Rev Adv Mater Sci. – 2003. –N 5. – P. 281–286.
21. Warbichel P., Hoferm F., Grogger W., Lackner A. EFTEM-EELS Characterization of VC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Doped Cemented Carbides / G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner, (Eds.). Proceedings of the 15th International Plansee Seminar 2001. – Reutte, Austria: Plansee Group. – V. 2. – P. 65–74.
22. Hayashi K., Fuke Y., Suzuki H. Effects of addition carbides on the grain size of WC-Co alloy // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 1972. – V. 19. – N 2. – P. 67-71.
23. Богодухов С. И., Козак Е. С., Свиденко Е. В. Упрочнение твердых сплавов (обзор) // Упрочняющие технологии и покрытия. –2015. – N 11. – С. 3–11.
24. Панов В. С., Шуменко В. Н. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. – М.: МИСиС, 2013. – 143 с.
25. Кобицкой И. В., Емельянова Т. А., Клячко Л. И. Исследование особомелкозернистых твердых сплавов, легированных карбидами тугоплавких металлов // Цветные металлы. – 1998. – N 8. – С. 58–60.
26. Панов В. С., Коц Ю. Ф., Филимонова А. А. Формирование структуры композиционного материала системы WC–Ni<sub>3</sub>Al при жидкофазном спекании // Цветные металлы. – 1993. – No. 4. – С. 55–57.
27. Левашов Е. А., Рогачев А.,С., Курбаткина В.,В. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИСиС, 2011. – 377 с.
28. Konyashin I. Healing of surface defects in hard materials by thin coatings // J. Vacuum Sci. Technol. A. – 1996. – V. 2. – P. 447–452.
29. Zaitsev A. A., Vershinnikov V. I., Konyashin I. High-quality cemented carbides on the basis of near-nano and coarse-grain WC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2015. – V. 22. – P. 152–160.
30. Weidow J., Andrén H.-O. Grain and phase boundary segregation in WC-Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – N 29. – P. 38–43.
31. Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B. Engineered Surfaces on Cemented Carbides Obtained by Tailored Sintering Techniques // Surf. Coat. Technol. – 2014. – N 258. – P. 300–309.
32. Фальковский В. Я., Клячко Л. И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 416 с.
33. Structure and Magnetic Properties of WC–50% Co Model Alloys Containing TaC Additives / A. A. Zaitsev, I. Yu.Konyashin, E. N. Avdeenko et al. // Russian journal of non-ferrous metals. – 2018. – V. 59. – N 4. – P. 410–411.

34. Konyashin I., Ries B., Lachmann F. Novel hardmetal with nano-strengthened binder // *Inorg. Mater. Appl. Res.* – 2011. – V. 2. – N 1. – P. 19–21.
35. Blagoveshchenskiy Yu.V., Isayev N. V., Blagoveshchenskaya N. V. Methods of compacting nanostructured tungsten–cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis // *Inorg. Mater. Appl. Res.* – 2015. – V. 6. – N 5. – P. 415–426.
36. Твердые сплавы // *Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник; под общ. ред. М. И. Алымова и Ю. В. Левинского.* – М.: «Научный мир», 2018. – С. 241–316.  
*Поступила 14.03.19*

## References

1. Tretyakov, V.I. (1976). *Osnovy metallovedeniya i tekhnologii proizvodstva spechennykh tverdykh splavov* [Fundamentals of metallurgy and technology of manufactured carbide]. Moscow: Metallurgiya [in Russian].
2. Panov, V.S., Chuvilin A.M., & Falkovskiy V.A. (2004). *Tekhnologii i svoystva tverdykh splavov i izdelii iz nikh* [Technology and properties of hardmetals and related products]. Moscow: MISIS [in Russian].
3. Konyashin, I. (2014). Cemented Carbides for Mining, Construction and Wear Parts. *Comprehensive Hard Materials, Elsevier Science and Technology*. V. Sarin (Ed.), 425–451.
4. Konyashin, I., & Klyacjko, L. (2015). History of Cemented Carbides in the Soviet Union. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 49, 9–26.
5. Exner, H., & Gurland, J. (1970). A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloy. *Powder Met*, 13, 13–31.
6. Konyashin, I., & Zaitsev, A.A. et al. (2017). Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC–Co cemented carbides: Is it complete for all carbon contents? *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 62, 134–148.
7. Falkovskii, V.A. (2008). *Innovatsii v tekhnologii tverdykh splavov* [Innovations in the technology of hard alloys: nano- and ultradisperse structures]. Moscow: MITKhT [in Russian].
8. Herber, R.-P., Shubert, W.-D., & Lux B. (2006). Hardmetals with “rounded” WC grains. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24, 360–364.
9. Akerman, J., & Ericson T. (1997) Patent of USA 6126709.
10. Li, N., Zhang, W. & Peng, Y. (2015). Effect of the Dispersity of Cubic Phase on the Microstructure and Mecanical Properties of Ultra-Fine WC-10Co based Cemented Carbides. *Proceedings of Euro PM, Reims*, 120–125.
11. Ostberg, G., Buss, K., & Christensen, M., et al. (2006). Effect of TaC on plastic deformation of WC-Co and Ti(C,N)–WC–Co. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24, 145–154.
12. Brookes, A.K. (2001). Fine and ultrafine cemented carbides. *International Plansee Seminar*. Reutte, Tirol, Austria: Metal Powder Report, 56, 11, 24–27.
13. Konyashin, I., Ries B., & Lachmann F. (2011). Novel hardmetal with nano-strengthened binder. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2, 1, 19–21.
14. Ivensen V.A., Goldberg, Z.A., & Eyduk O.N. et al. (1965) К вопросу о сопротивлении твёрдого сплава разрушению при ударных нагрузках [The question of rupture resistance of cemented carbide at dynamic load]. *Poroshkovaya metallurgiya – Powder metallurgy*, 13, 69–75 [in Russian].
15. Suzuki, H., Hayashi, K., & Taniguchi Y. (1981). The beta-free layer near the surface of vacuum-sintered tungsten carbide-beta-Co alloys containing nitrogen. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 22(11), 758–764.

16. Konyashin, I., Anikeev, A., & SENCHIHIN, V. (1996). Development, production and application of novel grades of coated hardmetals in Russia. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 14, 41–48.
17. Agureev, L.E., Ivanov, B.S., Ivanov, A.V., Barmin A.A., & Rudstein, R.I. (2017). Analiz svoistv nanokompozita na osnove keramicheskoi matritsi, armirovannoi uglerodnimi nanotrubkami [The analysis of properties of the nanocomposite on the basis of the ceramic matrix reinforced by carbon nanotubes] *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo – Nanotechnologies: science and manufacturing*, 1, 12–24 [in Russian].
18. Andrievskii, R.A., & Ragulya, A.V. (2005). *Nanostrukturnye materialy [Nanostructured materials]*. Moscow: Akademiya [in Russian].
19. Konyashin, I., Ries, B., Lachmann, F., Cooper, R., Mazilkin, A., & Straumal, B. et al. (2008). Hardmetals with nano-grain reinforced binder: Binder fine structure and hardness. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26, 583–588.
20. Shao, G., Duan, X.-L., Xie, J., Yu, X., Zhang, W., & Yuan, R. (2003). Sintering of nanocrystalline WC-Co composite powder. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 5, 281–286.
21. Warbichel, P., Hoferm F., Grogger W., & Lackner A. (2001). EFTEM-EELS Characterization of VC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Doped Cemented Carbides. Kneringer G, Rödhammer P, Wildner H, (Eds.). *Proceedings of the 15th International Plansee Seminar*, Reutte, Austria: Plansee Group. 2, 65–74.
22. Hayashi, K., Fuke, Y., & Suzuki, H. (1972). Effects of addition carbides on the grain size of WC-Co alloy. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 19, 2, 67–71.
23. Bogoduhov, S.I., Kozak, E.S., & Svidenko, E.V. (2015). Uprochnenie tverdykh splavov (obzor) [Hardening of hard alloys (review)]. *Uprochniaushchie tekhnologii i pokritiia – Hardening technologies and coatings*, 11, 3–11 [in Russian].
24. Panov, V.S., & Shumenko, V.N. (2013). *Tekhnologiya i svoistva spechennykh tverdykh splavov [Technology and properties of sintered hard alloys]*. Moscow: MISIS [in Russian].
25. Kobitskoy, I.V., Emelyanova, T.A., & Klyachko, L.I. (1998). Issledovanie osobomelkozernistykh tverdykh splavov, legirovannykh karbidami tugoplavkikh metallov [The research of ultra-fine hard alloy, alloyed carbides of refractory metals]. *Tsvetnye metally – Non-Ferrous Metals*, 8, 58–60 [in Russian].
26. Panov, V.S., Kots, Yu.F., & Filimonova A.A. (1993). Formirovanie struktury kompozitsionnogo materiala sistemy WC–Ni<sub>3</sub>Al pri zhidkofaznom spekanii [Formation of structure of composite material systems WC–Ni<sub>3</sub>Al liquid-phase sintering]. *Tsvetnye metally – Non-Ferrous Metals*, 4, 55–57 [in Russian].
27. Levashov, E.A., Rogachev, A.S., & Kurbatkina, V.V. (2011). *Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis]*. Moscow: MISIS [in Russian].
28. Konyashin, I. (1996). Healing of surface defects in hard materials by thin coatings. *J. Vacuum Sci. Technol. A.* 2, 447–452.
29. Zaitsev, A.A., Vershinnikov, V.I., & Konyashin, I. (2015). High-quality cemented carbides on the basis of near-nano and coarse-grain WC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 22, 152–160.
30. Weidow, J. & Andrén, H.-O. (2011). Grain and phase boundary segregation in WC-Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29, 38–43.
31. Konyashin, I., Hlawatschek, S., & Ries, B. (2014). Engineered Surfaces on Cemented Carbides Obtained by Tailored Sintering Techniques. *Surf. Coat. Technol.*, 258, 300–309.

32. Falkovskii, V.Ya., & Clyachko, L.I. (2005). *Tverdye splavy [Hardmetals]*. M.: Ruda i metally [in Russian].
33. Zaitsev A. A., Konyashin I., & Avdeenko, E. N. et al. (2018). Structure and Magnetic Properties of WC–50% Co Model Alloys Containing TaC Additives. *Russian journal of non-ferrous metals*. 59, 4, 410–411.
34. Konyashin, I., Ries, B., & Lachmann, F. (2011). Novel hardmetal with nano-strengthened binder. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2, 1, 19–21.
35. Blagoveshchenskiy, Yu.V., Isayev, N.V., & Blagoveshchenskaya N.V. (2015). Methods of compacting nanostructured tungsten–cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 6, 5, 415–426.
36. Levinskii, Yu.V., & Alimov, M.I. (Ed.) (2018). *Tverdye splavy. Metallicheskie poroshki i poroshkovye materialy: Spravochnik [Hard alloys. Metal powders and powder materials: Handbook]*. Moscow: Nauchniy mir, 241–316.

УДК 669.017.16

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-362-369

**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України, **М. О. Юрчук**, **С. І. Шестаков**, кандидати технічних наук, **О. М. Барановський**, інж.

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,  
вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, E-mail: tverdosplav@ism.kiev.ua*

## **ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ДІЇ ЗОВНІШНЬОГО ОДНООСЬОВОГО ТИСКУ НА ГУСТИНУ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ ВК20 ТА ВН20 ПРИ ЇХ КІНЦЕВОМУ СПІКАННІ У**

*Досліджено вплив величини одноосьового тиску на густину попередньо спечених карбидовольфрамових циліндричних зразків з твердих сплавів ВК20 і ВН20 відповідно з кобальтовою і нікелевою зв'язками при спіканні у вакуумі при температурах 1400 і 1460 °С. Відмінність наведеного методу одержання сплавів від широко використовуваного методу гарячого пресування полягає в тому, що при спіканні твердосплавної заготовки під тиском не застосовується графітова прес-форма, яка призводить до надлишкового науглецювання заготовки. Наведено параметри спікання вказаних сплавів під дією зовнішнього одноосьового тиску: напруження стискування при кінцевому спіканні (від 0 до 0,7 МПа), температура попереднього, повторно-попереднього і кінцевого спікання сплавів у метано-водневному середовищах (МВС).*

*Побудовано графіки залежності густини сплавів, попередньо спечених за різними варіантами, від тривалості дії напруги стискування при кінцевому спіканні у вакуумі при різних температурах. Максимальні значення щільності сплавів ВК20 і ВН20, які склали відповідно до 13,77 і 13,75 г/см<sup>3</sup>, отримані при спіканні при температурі 1460 °С і тривалості дії (впродовж 30 хв) напруги стискування 0,6 МПа. Підвищення вказаної напруги до максимального (0,7 МПа) при температурі спікання 1400 °С за 30 хв дії навантаження не привело до підвищення густини сплавів до максимального значення.*

**Ключові слова:** твердий сплав, тиск, густина, спікання, температура

В роботі наведено результати аналізу впливу зовнішнього одноосьового статичного тиску (0,6 та 0,7 МПа) різної тривалості дії на густину після спікання у вакуумі попередньо спечених при різних режимах карбидовольфрамових твердих сплавів ВК20 та ВН20 відповідно до кобальтової (80% WC + 20% Co) та нікелевої зв'язок (80% WC + 20% Ni) при температурах 1400 та 1460 °С. Відмінність наведеного методу одержання сплавів від широко використовуваного методу гарячого пресування полягає в тому, що при спіканні