

*Присвячується пам'яті видатного спеціаліста в області твердих сплавів професора **Володимира Петровича Бондаренка**, чий науковий талант та організаторські здібності зробили можливим проведення цих наукових досліджень*

УДК 666.792: 621.793

**І. В. Андрєєв, О. О. Матвійчук, Н. В. Литошенко\*,**

**І. О. Гнатенко, О. В. Євдокимова**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

\*lynatvol@gmail.com

### **Мікроструктура і властивості пористих скелетних композитів на основі ультракрупнозернистого карбїду вольфраму з металевим покриттям**

*Досліджено вплив покриттів товщиною 0,6 мкм з пластичних металів (Co, Ni, Cu) на руйнуюче навантаження під час стискання частинок карбїду WC розміром 80/40 мкм. Встановлено, що порошок WC(Co) є міцнішим на 30 %, ніж WC, а руйнуюче навантаження частинок WC(Ni), WC(Cu), WC відрізняються статистично несуттєво. Для пористих структур, спечених з WC(Co), зі збільшенням тиску пресування від 30 до 200 МПа міцність на стиск зростає в ~1,5 рази і мало залежить від температури спікання. Для дослідження залежності міцності на стиск пористих скелетних структур, отриманих на основі ультракрупнозернистих порошків WC(Co), від параметрів мікроструктури застосовано метод математичного моделювання з використанням запропонованого аналітичного алгоритму. Встановлено, що зменшення пористості від 30 до 20 % підвищує міцність матеріалу в два рази. Порівняння з експериментальними даними свідчить про хороші прогностичні можливості застосованої моделі.*

**Ключові слова:** ультракрупнозернистий карбїд WC, пластичне покриття, пористі скелетні структури, міцність на стиск, математичне моделювання.

#### **ВСТУП**

Розробці й застосуванню композитів, спечених з використанням ультракрупнозернистого карбїду вольфраму, середній розмір порошку якого становить більше ніж 5 мкм, приділяється велика увага [1–9]. Так, наприклад, актуальними на сьогодні є дослідження високотемпературних властивостей таких твердих сплавів WC–Co, про що свідчить ряд новітніх публікацій. Зокрема в [2] встановлення температурних залежностей механічних властивостей ультракрупнозернистих твердих сплавів WC–Co вважається необхідним через їхні умови експлуатації у разі одночасно діючих напружень

© І. В. АНДРЕЄВ, О. О. МАТВІЙЧУК, Н. В. ЛИТОШЕНКО, І. О. ГНАТЕНКО, О. В. ЄВДОКИМОВА, 2022

стискання та високих температур. У зв'язку з цим проведено дослідження механізмів, за рахунок яких можливе досягнення високих значень пластичних деформацій, в'язкості руйнування, а також їхня температурна залежність. Як свідчать наведені висновки, потенційно ефективним для підвищення високотемпературної міцності розглянутих сплавів є зміцнення фази WC. Еволюцію мікроструктури та механізми пластичного деформування стисненого ультракрупнозернистого твердого сплаву WC-Co за різних температур вивчали також в [3] з використанням розроблених експериментів та запропонованої енергетичної моделі. Встановлено, що сплави, стиснені в умовах високих температур, демонструють більшу деформацію, викликану генерацією і рухом високої щільності дислокацій у зернах WC.

В огляді [4] аналізували структури композитів, які на сьогодні вважають перспективними чи вже широко застосовують у виробництві. Серед них є матеріали, мікроструктура яких складається з ультракрупних порошків карбідної фази, наприклад, екстракрупні сплави WC-Co, тверді сплави з бімодальним розподілом зерен WC та інші. Відомо, що переваги бімодального розподілу розмірів зерен WC у компактах WC-Co полягають в поєднанні для цих матеріалів твердості й міцності, а також підвищеної стійкості до пластичного деформування за рахунок щільного упакування зерен WC та підвищення відношення міцності до в'язкості завдяки оптимізації середнього розміру зв'язуючої фази [5].

Головна проблема, яка виникає у разі виробництва ультракрупнозернистого твердого сплаву, полягає в нерівномірному розподілі порошку сполучної фази під час замішування порошкових сумішей, що призводить до інтенсивного подрібнювання WC і Co. Тому використовують інші методи, і вже існує кілька запатентованих рішень. Наприклад, у [6] запропоновано спосіб покриття частинок WC залізом, кобальтом або нікелем за допомогою золь-гелевої технології, завдяки чому досягається рівномірний розподіл металу зв'язки вже до спікання. Це дозволяє уникнути необхідності тривалого замішування. В [7] описано метод, заснований на покритті порошку WC добавками у поєднанні з вологим змішуванням, в процесі чого початковий гранулометричний склад порошку має залишатися незмінним.

В Інституті надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля НАН України (ІНМ) проведено дослідження, спрямовані на отримання нових металокерамічних композитів на основі ультракрупнозернистих порошків карбиду WC, розміри частинок яких значно вищі за 10 мкм [8]. Продемонстровано великий потенціал цих матеріалів для практичного застосування. Пористі скелетні структури, побудовані на основі таких порошків W та WC, можуть бути інфільтровані розплавами металів, сплавів та органічними матеріалами, що надасть їм різних специфічних функціональних властивостей.

Використання ультракрупнозернистого порошку WC полегшує нанесення на його частинки безперервного пластичного покриття, що може істотно змінити їхню взаємодію в процесі ущільнення та спікання. Це відкриває нові можливості для отримання принципово нових структур металокерамічних композитів. Особливе значення має виробництво композитів з двома різними зв'язуючими фазами, коли частинки з'єднані одним матеріалом, а пори заповнені іншим (металом, сплавом, керамікою або органічною речовиною). Використання таких композитних матеріалів, наприклад, для пар тертя, змачених малов'язкими рідинами (вода, бензин, гас, дизельне паливо, кислоти, луки та ін.) повинно приводити до перерозподілу контактного тиску між елементами конструкцій, оскільки модуль пружності WC у кілька разів більший,

ніж сполучного металу, і коефіцієнт тертя між частинками WC змінюється за рахунок нанесення на їхню поверхню покриття або зв'язуючої фази, що запо-внює пори [9]. Це сприятиме підвищенню зносостійкості та корозійної стійкості, а також граничних значень пластичної деформації твердих сплавів.

Наведене вище свідчить про те, що дослідження ультракрупнозернистих композитів та удосконалення процесу їхнього виробництва є актуальним та має велике практичне значення. Однак для розвитку цього наукового напрямку необхідно вирішити багато задач, таких як розробка технології виробництва ультракрупнозернистих порошків тугоплавких компонентів з ідеальною кристалічною структурою, проведення експериментальних досліджень міцності частинок WC з різними покриттями та вивчення механізмів процесу їхнього ущільнення під час пресування і спікання. визначення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей спечених з них композитів.

У зв'язку з цим було продовжено дослідження порошків WC розміром 80/40 мкм з наступною метою:

- дослідити структуру і руйнуюче навантаження під час випробування на стиск частинок WC з пластичними покриттями з кобальту, нікелю і міді та вплив відпалу на них;

- встановити закономірності впливу технологічних параметрів під час пресування і спікання на формування мікроструктури пористих скелетних матеріалів, спечених з отриманих частинок;

- встановити залежність міцності на стиск від мікроструктурних параметрів пористих скелетних структур за допомогою запропонованого аналітичного алгоритму.

### **РУЙНУЮЧЕ НАВАНТАЖЕННЯ ПІД ЧАС СТИСКАННЯ УЛЬТРАКРУПНИХ ЧАСТИНОК WC З ПОКРИТТЯМИ**

В ІНМ розроблено технологію виробництва порошків карбіду вольфраму WC розміром до 200 мкм. Порошок вольфраму отримують шляхом відновлення  $WO_3$  у водні в закритому реакторі за встановленим режимом [1]. Частинок WC виготовляють способом газової карбідизації за температури 2200–2300 °C з ультракрупнозернистого порошку вольфраму. Аналіз структури отриманих частинок WC показав, що вони мають блоки, максимальний розмір яких становить 40 мкм. Це призводить до виникнення внутрішніх напружень внаслідок різних коефіцієнтів теплового розширення [10], різної щільності фаз, а також розмірної і орієнтаційної невідповідності кристалічних ґраток контактуючих поверхонь. Відомо, що порошок WC, отриманий за класичною технологією (відновлення вольфраму з  $WO_3$  воднем у відкритому реакторі і подальша карбідизація W до WC сажею за температури 1900 °C), має також блокову внутрішню будову [11]. Таким чином, в частинках можливе утворення субмікротріщин, що призводить до підвищення крихкості і значного зменшення міцності WC. Як відомо, покриття частинок з дрібнозернистих карбідів пластичними металами підвищує їхню міцності [12]. Тому проведено дослідження впливу тонких покриттів з пластичних металів: кобальту, нікелю і міді на міцність на стиск частинок з ультракрупнозернистого карбіду WC.

### **МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ**

Для визначення руйнуючого навантаження під час стискання було виготовлено зразки. З отриманого порошку карбіду вольфраму 80/40 мкм відібрали фракцію 63/50 мкм, яку розділили на чотири частини, на три з яких за допомогою мікродугового іонно-плазмового методу нанесли покриття. Вміст ме-

талу в покритих порошках становив: Co – 3,2 %, Ni – 3,4 %, Cu – 3,5 %<sup>1</sup>. За такої умови товщина покриття складала 0,6 мкм. Зображення утвореної поверхні покритих частинок WC, отримані за допомогою електронного растрового мікроскопа фірми “Carl Zeiss” (Німеччина), свідчать про те, що закономірності осадження кобальту, нікелю та міді однакові і відповідають відомим механізмам утворення покриттів з іонно-плазмового потоку. Як видно на рис. 1, металічне покриття рівномірно розташовано на поверхневих дефектах і мікротріщинах. Водночас на поверхні частинок знаходяться мікрокраплі металу, що напилювали. В зв’язку з тим, що в частинках було виявлено неоднорідності складу і внутрішньої будови (розміри мікро- і субмікроскопічних елементів зерен, їхня орієнтація, наявність мікротріщин), вважали ці фактори випадковими. Тому випробування на міцність проводили з застосуванням статистичних методів.

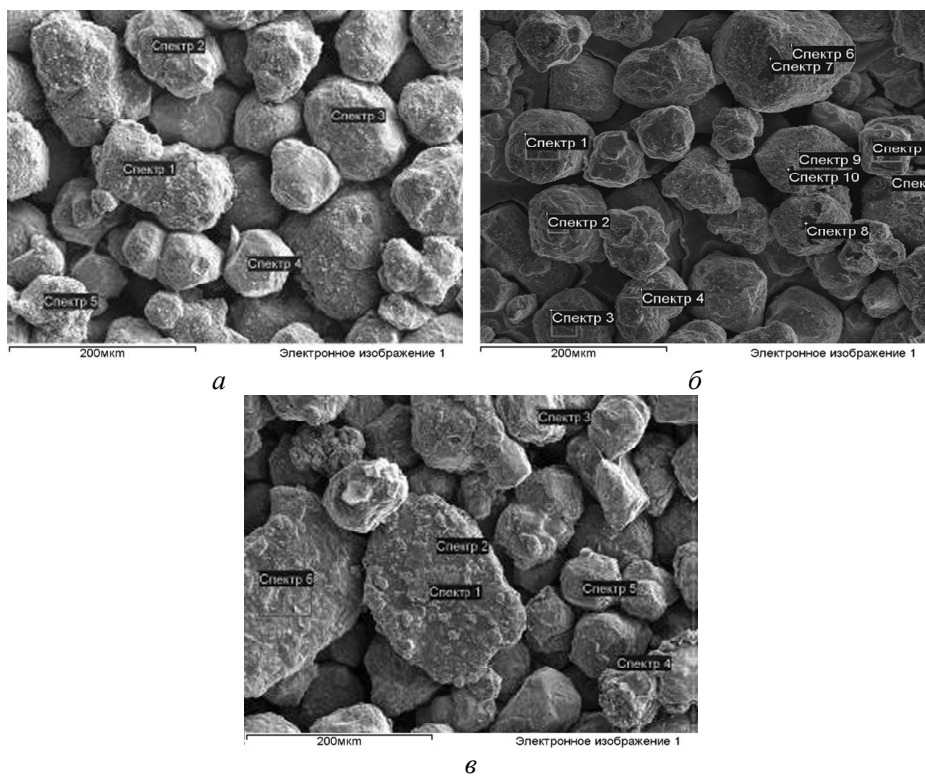


Рис. 1. Порошки WC з нанесеними покриттями з Co (а), Ni (б), Cu (в).

Для порівняння впливу пластичних металів на властивості частинок WC в якості оціночного методу використовували випробування на міцність за допомогою приладу ДА-2 з метою визначення руйнуючого навантаження [13–15]. Вибірки досліджуваних порошків WC, WC(Co), WC(Ni) і WC(Cu) налічували по 50 частинок у відповідності до [13, 14], де подібні вибірки досліджували під час випробувань шліфпорошків алмазу АСО2 і АС20, які складаються з крихких полікристалічних зростків чи агломератів неправильної форми зернистістю 50/40 і 63/50. Отже, для прийняття рішення про всю генеральну сукупність такий розмір вибірки є достатнім. Репрезентативність ви-

<sup>1</sup> Тут і далі вміст матеріалів приведено в % (за масою).

бірки забезпечено рандомізованим відбором частинок з порошку кожного виду, а статистичну значимість – за рахунок вибору відповідних до поставленої задачі статистичних методів.

Отримані значення руйнуючого навантаження для всіх частинок наведено в табл. 1.

**Таблиця 1. Значення руйнуючого навантаження під час стискання частинок WC з різними металічними покриттями**

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

**Таблиця 1. (Продовження)**

37	2,74	3,86	3,50	3,31
38	2,88	3,91	3,60	3,46
39	2,90	4,20	3,70	3,53
40	3,19	4,46	3,79	3,65
41	3,24	4,87	3,94	3,82
42	3,24	4,99	4,01	4,10
43	3,34	5,14	4,08	4,20
44	3,58	5,21	4,20	4,44
45	4,06	5,33	4,30	4,51
46	4,20	5,42	4,32	4,90
47	4,39	6,17	4,49	5,06
48	4,63	6,55	4,56	5,38
49	5,30	8,88	4,80	5,52
50	7,18	15,20	6,94	6,12

### СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА ДАНИХ

Обробку отриманої інформації здійснювали за допомогою програмного пакета Statistical Package for the Social Sciences (SPSS). Згідно правил застосування статистичних методів для обробки кількісних даних було оцінено відповідність отриманих значень руйнуючого навантаження нормальному розподілу, що в подальшому дозволило обрати адекватні методи статистичного аналізу для досягнення мети дослідження [16].

Для вибору значення руйнуючого навантаження, навколо якого групуються статистичні дані кожної з чотирьох вибірок (WC, WC(Co), WC(Ni), WC(Cu)), необхідно було встановити закон розподілу випадкової величини. У випадку нормального розподілу таким значенням є середнє арифметичне, а у випадку логарифмічно нормального – медіани [16]. У зв'язку з цим проведено співставлення кривої накопиченої частоти та гіпотетичної кривої в системі координат, в якій графік останньої є прямою лінією. Найбільш близьке розташування точок до прямої спостерігали у випадку логарифмічного нормального розподілу. Однак отримане в результаті графічного методу якісне уявлення про близькість до такого розподілу є тільки орієнтовним і не дає достатніх підстав для остаточного висновку про вид генерального розподілу даної випадкової величини [17].

Для кількісної перевірки гіпотези про вид розподілу було обрано міру розходження між гіпотетичним та емпіричним розподілом та критерій відповідності, що базується на цій мірі. В даному випадку застосовано критерій Шапіро-Уїлка, за яким допускається помилка I роду, що складає 1 %. Отже, гіпотеза приймалася, якщо ймовірність її справедливості була більшою за 1 %. Для досліджуваних порошків ймовірність справедливості гіпотези про логарифмічний нормальний розподіл міцності частинок становив: WC – 68 %, WC(Co) – 5 %, WC(Ni) – 45 %, WC(Cu) – 9 %. Водночас ймовірність справедливості гіпотези про нормальність цього розподілу була < 1 % для всіх порошків, за винятком WC(Cu), для якого вона становить близько 9 %.

Наступним кроком було проведення порівняльного аналізу міцності розглянутих порошків. Враховуючи, що набори даних не розподілені нормально, за показник центральної тенденції було взято медіану. В табл. 2 наведено

руйнуючі навантаження (медіани для всіх вибірок) порошоків WC, WC(Co), WC(Ni), WC(Cu), а також максимальні значення руйнуючого навантаження їхніх частинок.

**Таблиця 2. Значення руйнуючого навантаження під час стискання порошоків з різними металічними покриттями**

Порошок	WC	WC(Co)	WC(Ni)	WC(Cu)
Руйнуюче навантаження, Н порошку	2,40	3,11	2,46	2,80
Максимальне руйнуюче навантаження, Н частинки	7,18	15,20	6,94	6,12

Як видно з табл. 2, пластичні покриття зміцнюють порошок карбіду вольфраму. Для встановлення того факту, що зміцнення є дійсно статистично достовірним, було застосовано дисперсійний аналіз та критерій множинних порівнянь Тьюкі [17]. В результаті виявлено, що міцність порошку WC(Co) є статистично вищою ніж WC, а руйнуючі навантаження всіх інших порошоків, крім WC(Co), статистично істотно не відрізняються.

Таким чином, кобальт створює додатковий опір напруженню руйнування в об'ємі частинки. Нанесення іонно-плазмового покриття змінює поверхні частинок WC, зменшуючи критичні поверхневі дефекти. Ймовірно, кобальт більше перешкоджає утворенню магістральної тріщини через те, що краще змочує карбід вольфраму в порівнянні з іншими металами. Слід також відзначити, що покриття з кобальту (на відміну від кубічної для нікелю і міді) має гексагональну щільноупаковану ґратку, наявність якої підтверджено рентгено-графічним фазовим аналізом. В діапазоні кутів існування гексагональної модифікації кобальту виявлено три піки інтенсивністю 10, 22 і 100 %, в той же час інтенсивності піків еталона на відповідних кутах дорівнюють 20, 60 і 100 %. Механізм зміцнення, в будь-якому випадку, потребує подальшого глибокого і ретельного дослідження.

Встановлено також, що відпал за температури 1370 °C (що є вищою за температуру плавлення евтектики системи покриваючий метал + WC) не приводить до підвищення міцності частинок. Покриття з кобальту і нікелю проникає в частинки WC по границях блоків, а мідь, внаслідок поганого змочування WC, стікає з поверхні частинок карбіду вольфраму і розташовується на контактуючих поверхнях частинок у вигляді манжетів.

### **ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ СКЕЛЕТНИХ СТРУКТУР ПІД ЧАС ПРЕСУВАННЯ І СПІКАННЯ ТА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ**

З отриманих порошоків карбідів WC, WC(Co), WC(Ni) і WC(Cu) можуть бути виготовлені як пористі скелетні матеріали, в яких частинки WC пов'язані пружно-пластичними прошарками, так і компактні матеріали після просочення пористої скелетної структури розплавами металів, сплавів, а також органічними матеріалами. У зв'язку з цим проведено дослідження процесу формування пористої скелетної структури.

Металографічні дослідження заготовок після пресування з порошоків WC показали, що особливістю їхньої мікроструктури є те, що пори не знаходяться між частинками, а формуються у вигляді ланцюжків і містків (рис. 2, а). Пори є стійкими до тиску пресування, зі збільшенням якого починають руйнуватися самі частинки. Нанесення покриттів з Co та Ni не приводить до зміни загального вигляду пористої структури після пресування. Встановлено, що заготовка з порошку WC мала пористість 25 % за тиску пресування

~ 350 МПа. Покриття пластичними металами товщиною 0,6 мкм частинок WC приводить до того, що для досягнення пористості 30–25 % необхідно збільшити тиск пресування до 400 МПа. Пористість WC(Cu) за тиску  $p = 400$  МПа становить 23 %, тобто покриття з міді дозволяє отримати більшу щільність заготовок після пресування у разі аналогічного тиску пресування. Отримані дані вказують на те, що значення  $p$  суттєво впливає на структуру композиту після спікання (див. рис. 2, б).

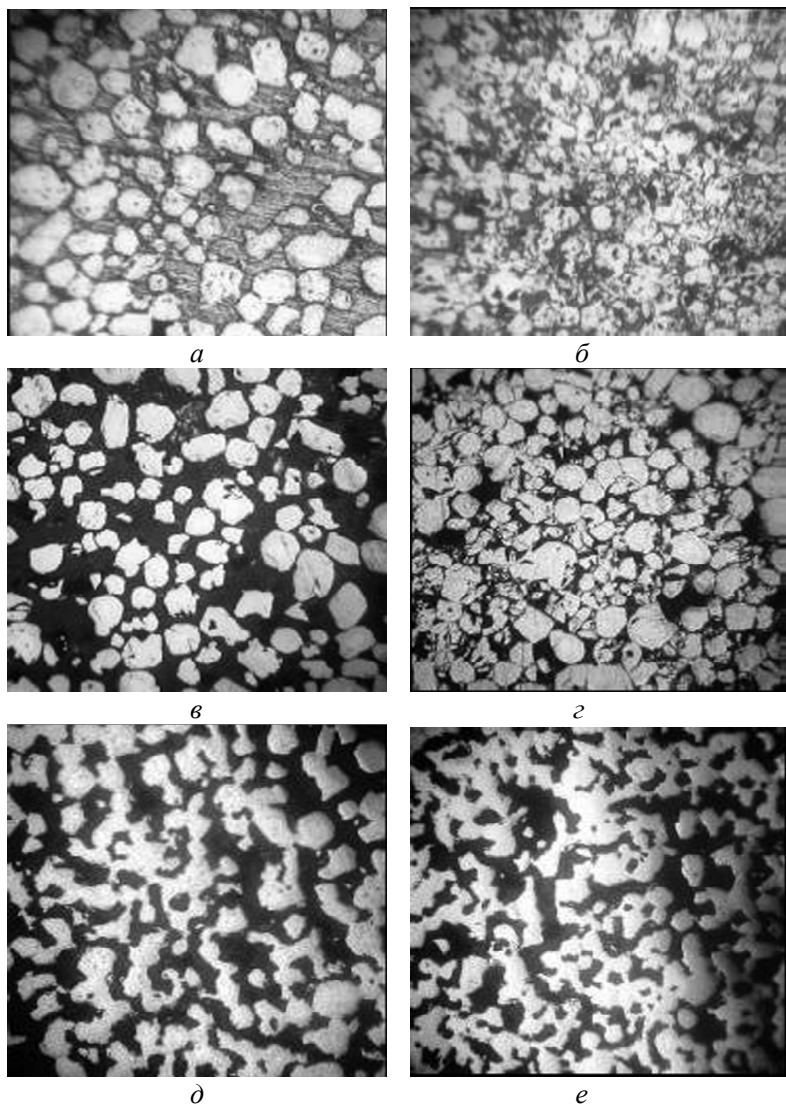


Рис. 2. Формування скелетної структури з порошків зернистістю 80/40 мкм спресованих за різного тиску: WC після пресування (а, б), WC(Cu) після твердофазного спікання за температури 960 °С (в, з), WC(Co) після рідкофазного спікання за температури 1370 °С (д, е);  $p = 100$  (а, в, д), 200 (е, б, з).

За допомогою експериментів, пов'язаних зі спіканням спресованих за різних тисків брикетів, встановлено, що усадка зразків під час спікання була незначною, а саме 4–8 %. Це майже в 4 рази менше, ніж під час спікання середньозернистих композитів. За такої умови відбувався процес утворення чіткої скелетної структури (див. рис. 2, в). У таких структурованих компози-



тах пори розміщувалися ланцюжками, карбідні зерна були щільно пов'язані манжетами, а всередині них на границях блоків розташувалася зв'язка з Со або Ні. В разі спікання порошків WC(Cu) зв'язка розміщувалася по об'єму менш рівномірно. В результаті структура отриманого пористого матеріалу складалася з окремих зерен і агрегатів зерен, всередині яких мідь знаходилася у вигляді товстих прошарків. Такий характер структури композита, виготовленого з WC(Cu), ймовірно, обумовлений меншою змочуваністю WC розплавом міді в порівнянні з евтектичними розплавами кобальту і нікелю.

Відмінність у структурі впливає на характер руйнування пористих спечених зразків (рис. 3). Більш товсті прошарки міді обумовлюють руйнування, характерне для пластичних матеріалів, а більш тонкі прошарки Со і Ні – для крихких.

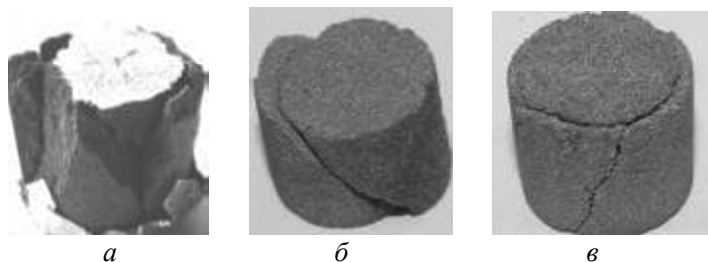


Рис. 3. Характер руйнування пористих зразків на основі WC, спресованих за різних тисків: WC(Co),  $p = 150\text{--}300$  МПа,  $T_{\text{сп}} = 1370$  °С (а); WC(Cu),  $p < 250$  МПа,  $T_{\text{сп}} = 960$  °С (б); WC(Cu),  $p > 250$  МПа,  $T_{\text{сп}} = 960$  °С (в) [8].

Результати дослідження міцності на стиск  $R_{\text{см}}$  пористих матеріалів в залежності від тиску пресування і температури спікання представлено в табл. 3, де видно, що після твердофазного спікання ( $T_{\text{сп}} = 960$  і  $1050$  °С) міцність зразків в інтервалі тиску пресування  $30\text{--}200$  МПа збільшується незначно, у разі подальшого зростання  $p$  збільшення міцність відбувається інтенсивніше як для WC(Ni), так і для WC(Cu).

**Таблиця 3. Міцність на стиск  $R_{\text{см}}$  пористих матеріалів в залежності від тиску пресування і температури спікання**

Сплав	$T_{\text{сп}},$ °С	$R_{\text{см}},$ ГПа за тиску $p,$ МПа						
		30	50	100	150	200	300	400
WC(Co)	1340	0,22	0,25	0,28	0,30	0,33	–	–
	1370	0,23	0,24	0,34	0,35	0,39	–	–
WC(Ni)	1050	0,02	0,04	0,05	0,08	0,10	0,23	0,32
	1380	–	–	0,29	0,30	0,35	0,36	0,37
WC(Cu)	960	0,02	0,03	0,05	0,06	0,07	0,15	0,21

Після рідкофазного спікання ( $T_{\text{сп}} = 1380$  °С) міцність структурованих пористих зразків WC(Ni) збільшується в 3–5 разів в інтервалі тиску пресування  $100\text{--}200$  МПа і плавно зростає з подальшим його збільшенням. Для зразків з WC(Co) зі збільшенням тиску пресування від 30 до 200 МПа міцність на стиск зростає в  $\sim 1,5$  рази і мало залежить від температури спікання. Пористість після спікання для зразків WC(Co), WC(Ni), WC(Cu) в інтервалі тиску пресування від 30 до 400 МПа складала  $\sim 40\text{--}20$  %.

Триботехнічні випробування отриманих композитів проводили на машині тертя СМТ-1, що використовується для визначення трибологічних характеристик конструкційних матеріалів на тертя в мастильних середовищах або без них. Використовували схему диск–колодка за лінійної швидкості 2 м/с, нормального навантаження 15–50 МПа і граничного змащування водою. Пара тертя складалася з контртіла зі сплаву WC–20Ni і фіксованого зразка циліндричної форми [18]. Встановлено, що коефіцієнти тертя для зразків WC(Ni) і WC(Cu) становили 0,19–0,20 і 0,17 відповідно, похибка вимірювання складала  $\pm 0,001$ . На поверхні тертя задирок і мікротріщин не спостерігали. Отримані дані вказують на те, що пористі ультракрупнозернисті структури є перспективними триботехнічними матеріалами.

### МІЦНІСТЬ ПОРИСТИХ СКЕЛЕТНИХ СТРУКТУР З WC(Co)

Для встановлення залежності міцності на стиск від мікроструктурних параметрів пористих скелетних структур застосовували метод математичного моделювання, що базується на запропонованому аналітичному алгоритмі. Водночас було використано відповідні експериментальні результати для пористого полікристалічного карбиду вольфраму. В [19] наведено дані про залежність границі міцності на стиск ряду спечених пористих тугоплавких сполук. Характерним виявилось те, що відношення експериментальних значень границі міцності  $\sigma_{\text{пор}}$  пористих TiC, TiB<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, WC і ZrB<sub>2</sub> до їхніх границь міцності в безпористому стані  $\sigma_{\text{комп}}$  фактично відповідає одній функції від пористості, для якої в [20] була отримана апроксимація:

$$\sigma_{\text{пор}} = \sigma_{\text{комп}} \exp(-7\theta), \quad (1)$$

де  $\theta$  – пористість. Це дало підстави вважати, що співвідношення (1) виконується також і для високомодульних скелетних композитів.

Для визначення міцності на стиск ультракрупнозернистих компактних твердих сплавів, виготовлених із покритих кобальтом порошків WC, використовували основні теоретичні методи механіки композитних матеріалів [21]. Необхідними даними для проведення розрахунків були пружні модулі і КТР кобальтової зв'язки ( $\mu = 81,5$  ГПа,  $K = 187,3$  ГПа,  $\alpha = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [22] і карбідної фази ( $\mu = 301$  ГПа,  $K = 392$  ГПа,  $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [23]; різниця між кімнатною температурою і температурою, за якої починають виникати залишкові термічні напруження в процесі охолодження на кінцевій стадії спікання ( $T = -700$  К [20]). Розглядалися сплави з об'ємним вмістом зв'язки  $V_{\text{Co}}$  від 0,04 до 0,16, що визначається товщиною  $\delta$  покриття карбідних зерен ( $\delta = d_{\text{WC}} V_{\text{Co}} / (2 - 2V_{\text{Co}})$ ) та середнім розміром частинок карбиду вольфраму  $d_{\text{WC}} = 20\text{--}80$  мкм.

Отримані у такий спосіб теоретичні значення границі міцності на стиск  $\sigma_c$  компактних крупнозернистих твердих сплавів було апроксимовано наступним виразом:

$$\sigma_c = 1,079 - 3,361V_{\text{Co}} + 3,025 \frac{1}{\sqrt{d_{\text{WC}}}} + 22,91V_{\text{Co}}^2 + 6,17 \frac{1}{d_{\text{WC}}} - 26,02 \frac{V_{\text{Co}}}{\sqrt{d_{\text{WC}}}}. \quad (2)$$

Похибка апроксимації становить лише декілька відсотків. В результаті міцність на стиск пористих скелетних структур WC(Co) визначається рівністю

$$\sigma_{\text{пор}} = \sigma_c \exp(-7\theta). \quad (3)$$

Для перевірки відповідності розрахованих за допомогою рівнянь (2), (3) результатів експериментальним даним розглядали пористий крупнозернис-

тий полікристалічний карбід WC. Такий полікристал спікали в [24] з порошків, середній розмір зерен яких  $d_{WC} = 55$  мкм за температури 2000 °С у водневому середовищі. Спечений карбід вольфраму мав пористість 6–8 % і міцність на стиск  $\sigma_{пор} = 1,2$  ГПа. Розраховане значення границі міцності для  $V_{Co} = 0$ ,  $d_{WC} = 55$  мкм і  $0,06 \leq \theta \leq 0,08$  знаходиться в інтервалі  $0,9 \text{ ГПа} \leq \sigma_{пор} \leq 1,1 \text{ ГПа}$ . Отже, має місце задовільна відповідність між результатами обчислень та експериментальними даними. Це дало підстави надалі використовувати запропонований алгоритм для визначення міцності на стиск пористих високомодульних скелетних структур.

Значення границі міцності сплавів WC(Co), середній розмір карбідних зерен яких  $d_{WC} = 40$  мкм, об'ємний вміст зв'язки  $V_{Co} = 0,03\text{--}0,16$ , товщина кобальтового покриття  $\delta = 0,6\text{--}3,8$  мкм, пористість  $\theta = 0,20\text{--}0,30$ , наведено в табл. 4.

Як видно з табл. 4, міцність пористої структури WC(Co) різко зменшується зі збільшенням пористості (майже в 2 рази у разі збільшення  $\theta$  на 50 %). Зменшення товщини кобальтового покриття зерен WC від 3,8 до 0,6 мкм підвищує  $\sigma_{пор}$  майже на 40 %. Що стосується середнього розміру зерна WC, то для  $d_{WC} = 80$  мкм,  $\sigma_{пор}$  становить 0,33, 0,23, 0,16 ГПа за пористості 0,20, 0,25, 0,30 відповідно для  $\delta = 0,6$  мкм. Тобто, міцність на стиск зменшується на 10–20 % за умови збільшення в 2 рази розміру карбідних зерен в пористій структурі WC(Co).

**Таблиця 4. Залежність границі міцності на стиск  $\sigma_{пор}$  високомодульних скелетних структур WC(Co) ( $d_{WC} = 40$  мкм) від пористості  $\theta$  і товщини кобальтового покриття карбідних зерен  $\delta$ , мкм**

$\theta$	$\sigma_{пор}$ , ГПа за $V_{Co} / \delta$							
	0,16/3,8	0,14/3,3	0,12/2,7	0,10/2,2	0,08/1,7	0,06/1,3	0,04/0,8	0,03/0,6
0,20	0,27	0,28	0,29	0,30	0,31	0,33	0,36	0,37
0,25	0,19	0,20	0,20	0,21	0,22	0,23	0,25	0,26
0,30	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,18	0,19

Проведено порівняння теоретичних значень міцності скелетних структур WC(Co) з експериментальними. Для WC(Co) з середнім розміром карбідних зерен  $d_{WC} = 40$  мкм та товщиною кобальтового покриття  $\delta = 0,6$  мкм об'ємний вміст  $V_{Co}$  становить 0,03. Як видно з табл. 4, розрахункові значення границі міцності такої структури для пористості 0,30–0,20 складають 0,19–0,37 ГПа, а експериментальні знаходяться в інтервалі 0,22–0,39 ГПа для температур спікання 1340 і 1370 °С та тиску пресування від 30 до 200 МПа (див. табл. 3), у цьому випадку пористість становила приблизно 36–21. Як бачимо, запропонований аналітичний алгоритм має непогані прогностичні можливості для встановлення залежності границі міцності на стиск пористих скелетних структур з пружно-пластичними металевими покриттями ультракрупних зерен WC від їхніх структурних характеристик.

## ВИСНОВКИ

Дослідженням впливу покриттів з пластичних металів (Co, Ni, Cu) товщиною 0,6 мкм на руйнуюче навантаження під час стискання частинок карбиду WC зернистістю 80/40 мкм встановлено, що порошок WC(Co) є статистично міцнішим (на 30 %), ніж WC, а руйнуючі навантаження всіх інших порошків, крім WC(Co), відрізняються між собою статистично несуттєво. Відпал за температури 1370 °С не підвищує міцності частинок з розглянутими покриттями.

Встановлено закономірності ущільнення і формування структури під час пресування і спіканні ультракрупнозернистих порошків WC, покритих Co, Ni та Cu. Після пресування за тиском 30–300 МПа структура зразків практично не залежить від виду покриття, а після спікання частинок з покриттями з кобальту і нікелю відбувається формування структурованого матеріалу. Для зразків з WC(Co) зі збільшенням тиску пресування від 30 до 200 МПа міцність на стиск зростає приблизно в 1,5 рази і мало залежить від температури спікання.

Для оцінки міцності на стиск пористих скелетних структур, отриманих на основі порошків WC(Co), запропоновано аналітичний підхід. Границю міцності обчислювали в діапазоні товщини покриттів 3,8–0,6 мкм, що відповідають об'ємному вмісту Co від 0,16 до 0,03 для середнього розміру зерен WC, що складає 40 мкм. Виявлено, що міцність на стиск таких структур зменшується зі збільшенням товщини покриття на 40 %. Збільшення пористості від 20 до 30 % викликає зменшення міцності приблизно в 2 рази. Порівняння з експериментальними даними дає підстави стверджувати, що розроблений алгоритм добре описує залежність міцності на стиск від мікроструктурних характеристик розглянутих матеріалів і має хороші прогностичні можливості.

Отримані експериментальні та теоретичні результати можуть бути використані в подальшому під час дослідження компактних матеріалів на основі ультракрупнозернистих порошків карбіду вольфраму WC, WC(Co), WC(Ni) і WC(Cu) після просочення пористих скелетних структур розплавами металів, сплавів, а також органічними матеріалами.

## ПОДЯКА

Автори вдячні П. М. Бабичу за допомогу у виборі адекватних методів статистичного аналізу для досягнення мети дослідження.

I. V. Andreiev, O. O. Matviichuk, N. V. Lytoshenko, I. O. Hnatenko,  
O. V. Ievdokymova  
Bakul Institute for Superhard Materials,  
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
Microstructure and properties of porous skeletal composites  
on based of the ultra-coarse-grained tungsten carbide  
with metal coating

*The effect of coatings with a thickness of 0.6  $\mu\text{m}$  of plastic metals (Co, Ni, Cu) on the destructive load during compression of WC carbide particles with a size of 80/40  $\mu\text{m}$  was studied. It was found that the powder of WC (Co) is stronger (30 %) than WC, and the destructive load of particles of WC (Ni), WC (Cu), WC differ statistically insignificantly. For porous structures sintered with WC (Co), with an increase in compression pressure from 30 to 200 MPa, the compressive strength increases by about 1.5 times and depends little on the sintering temperature. To study the dependence of compressive strength of porous skeletal structures obtained on the basis of ultra-coarse WC (Co) powders on the parameters of the microstructure, the method of mathematical modeling using the proposed analytical algorithm was used. It is established that the reduction of porosity from 30 % to 20 % increases the strength of the material twice. Comparison with experimental data indicates good prognostic capabilities of the applied model.*

**Keywords:** ultra-coarse-grained WC carbide, plastic coating, porous skeletal structures, compressive strength, mathematical modeling.

1. Бондаренко В.П., Андреев И.В., Савчук И.В., Матвейчук А.А. Новые технологии синтеза вольфрамсодержащих составляющих твердых сплавов группы ВК и ТК. *Породораз-*

рушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технологии его изготовления и применения: Сб. науч. тр. 2008. Вып. 11. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. С. 418–421.

2. Hu Huaxin, Liu Xuemei, Hou Chao, Wang Haibin, Tang Fawei, Song Xiaoyan. How hard metal becomes soft: crystallographic analysis on the mechanical behavior of ultra-coarse cemented carbide. *Acta Cryst. B*. 2019. Vol. 75. P. 1014–1023.
3. Liu Xuemei, Hou Chao, Lu Hao, Hu Huaxin, Wang Haibin, Song Xiaoyan. Investigation on plastic deformation mechanism of ultra-coarse cemented carbide based on energy analysis. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 88. P. 105–177.
4. Garcna J., Collado Ciprés V., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: a review *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 80. P. 40–68.
5. Pat. 6214287 US. Method of making a submicron cemented carbide with increased toughness / M. Waldenstrum, AB Sandvik. Publ. 1999.
6. Pat. 5624766 US. Cemented carbide and coated cemented carbide for cutting tool / H. Moriguchi, N. Kitagawa, T. Nomura, M. Kobayashi, K. Uchino, K. Yamagata, Sumitomo Electric Industries Ltd. Publ. 1997.
7. Pat. EP1022350 EU. Method of making a cemented carbide body with increased wear resistance / M. Waldenstrum, Sandvik AB. Publ. 1999.
8. Bondarenko V.P., Andreyev I.V., Savchuk I.V., Matviichuk O.O., Ievdokymova O.V., Gal'kov A.V. Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 18–31.
9. Бондаренко В.П. Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями. Киев: Наук. думка, 1987. 232 с.
10. Головчан В.Т., Бондаренко В.П., Литошенко Н.В. О прочности поликристаллического монокрибида вольфрама при растяжении. *Пробл. прочности*. 2003. № 4. С. 82–92.
11. Hara A., Miyake M. Stadiées on the formation proposs of tungsten carbide powder from tungsten povdert. *Planseeber Pulvermet.* 1970. Vol. 18. P. 91–110.
12. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 т. 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.
13. Никитин Ю.А., Прихна А.И., Богданович Г.П., Крук В.Б. Методы контроля качества алмазных порошков. *Синтет. алмазы*. 1970. Вып. 6. С. 9–13.
14. Никитин Ю.И. Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков. Киев: Наук. думка, 1984. 264 с.
15. ГОСТ 9206–80Е. Порошки алмазные, Технические условия. 1980 г.
16. Лапач С.Н., Чубенко А.В., Бабич П.Н. Статистика в науке и бизнесе. Киев: Морион, 2002. 176 с.
17. Conover W.I., Iman R.L. Rank transformations as a bridge between parametric and non-parametric statistics. *American Statistician*. 1981. Vol. 35. P. 124–129.
18. Кіндрачук М.В., Кульгавий Е.А., Данілов А.П., Хлевна Ю.Л. Установка та методика визначення характеристик тертя та зношування. *Наукоємні технології*. 2010. № 2 (6). С. 22–26.
19. Мильман Ю.В. Механические свойства спеченных материалов. Прочностные свойства спеченных материалов. *Порошк. металлургия*. 1991. № 1. С. 34–45.
20. Туманов В.И., Креймер Г.А., Сафонова О.С. Прочностные и пластические свойства твердых сплавов WC–Co при сжатии. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1969. № 4. С. 249–252.
21. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. Москва: Наука. 1977. 400 с.
22. Литошенко Н. В. Оценка условного предела упругости твердого сплава WC–Co при растяжении. *Проблемы прочности*. 1999. № 6. С. 116–122.
23. Bondarenko V.P., Litoshenko N.V. Residual thermal stresses in a three-phase cermet composite with a layer-structured refractory component. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, P. 364–368.
24. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. Ч. 1. Москва: Машиностроение. 1974. 472 с.

Надійшла до редакції 04.01.22

Після доопрацювання 28.03.22

Прийнята до опублікування 30.03.22