

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 давлениях 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 вольфрамових 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

з вмістом зв'язки близько 10 % (по масі) [1]. Це призводить до значного спотворення зовнішнього вигляду виробів і обмежує можливості їх промислового виробництва. З огляду на зазначене мета роботи полягає в більш точному встановленні впливу вмісту зв'язки на формозміну циліндричних заготовок при їх спіканні в печі стаціонарної дії за температури, що перевищує температуру появи у сплавах рідкої фази, і встановити можливість спікання у промислових умовах більших за розмірами заготовок, ніж досліджені в [1].

Для дослідження було виготовлено пресовки діаметром 50 мм і довжиною 100 мм із вмістом зв'язки в матеріалі 10 та 11 % (по масі). Спікання здійснювали за температури, що перевищувала температуру появи рідкої фази в інтервалі 0–40 °С. Пресовки розміщували в човнику горизонтально. Після охолодження спечених зразків вимірювали їх лінійні розміри і розраховували коефіцієнт формозміни  $K$  за формулою:

$$K = D_1/D_2, \quad (1)$$

де  $D_1, D_2$  – розмір зразка відповідно по горизонталі та вертикалі.

Усі зразки піддали металографічному дослідженню і та обчислили стереологічні параметри їх мікроструктур, зокрема середній розмір зерен вольфраму у сплаві, стандартне відхилення, коефіцієнт варіації зерен та коефіцієнт суміжності зерен.

В результаті дослідження рідкофазного спікання зразків із вольфрамових сплавів із зазначеним вмістом зв'язуючої фази встановлено, що вони значно відрізняються здатністю матеріалу зберігати форму в процесі рідкофазного спікання (табл. 1, рис. 1). Так, лінійні розміри матеріалу із вмістом зв'язки 11 % (по масі) істотно змінюються в усьому інтервалі температур спікання, в той час як зразки сплаву із 10 % зв'язки (по масі) показали значно менші показники спотворення форми хоча вміст зв'язуючої фази було знижено лише на 1 % (по масі).

Таблиця 1. Лінійні розміри зразків, спечених за різної температури, що перевищує температуру появи рідкої фази

Вміст зв'язки, % (по масі)	Лінійні розміри зразків, мм, спечених за умови перевищення температури появи рідкої фази, °С			
	10	20	30	40
11	$D_1-46, D_2-36$	$D_1-47, D_2-37$	$D_1-47, D_2-35$	$D_1-51, D_2-33$
10	$D_1-44,5, D_2-39$	$D_1-45,5, D_2-39$	$D_1-46, D_2-39$	$D_1=48, D_2-36$

Зауважимо, що чутливіший до технологічних параметрів сплав з вмістом зв'язки 11 % (по масі). Навіть за незначної зміни температури спікання зразків цього складу спотворюються істотно форма виробів. Оптимальний інтервал температур спікання, в якому досягаються необхідна густина і допустима формозміна для цього складу,  $\pm 2$  °С. Для сплаву з вмістом 10 % зв'язки (по масі) температурний інтервал, в якому спостерігається допустима формозміна, ширший –  $\pm 15$  °С (див. табл. 1, рис. 1). З огляду на це можна вважати, що сплав із вмістом 10 % зв'язки (по масі) є технологічніший.

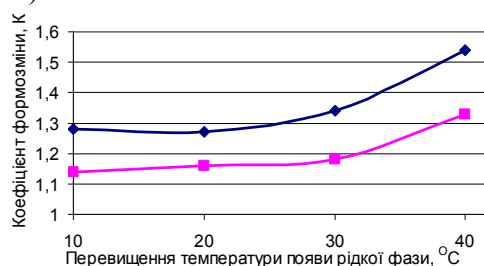


Рис. 1. Залежність коефіцієнта формозміни зразків від температури рідкофазного спікання для матеріалу з вмістом зв'язки: ■ – 10 % (по масі); ◆ – 11 % (по масі)

Високий ступінь формозміни зразків сплаву з вмістом зв'язки 11 % (по масі) зумовлений тим, що вихідний об'ємний вміст зв'язки знаходиться на верхній межі області вмісту зв'язки, коли зразки при рідкофазному спіканні зберігають форму. За температури спікання, при якій забезпечується необхідна густина сплаву, у зв'язці розчинюється значна кількість вольфраму, що зумовлює значне збільшення кількості рідкої фази. А це, у свою чергу, спричиняє значне пришвидшення в'язко-пластичного витікання сплаву під дією гравітації.

При зменшенні вмісту зв'язки до 10 % (по масі) відбувається два процеси: по-перше, зменшується кількість рідкої фази за такої самої температури спікання; по-друге, активніше відбувається процес коалесценції зерен вольфраму з утворенням довершеного скелету з вольфрамових зерен. В результаті вплив гравітації на формозміну зразків для сплаву цього складу істотно зменшується. Для того, щоб досягти таких самих результатів щодо формозміни зразків, як і для сплаву з вмістом 11 % (по масі) зв'язки, слід підвищити температуру спікання. Це й зумовлює ширший допустимий інтервал спікання сплаву з вмістом 10 % (по масі) зв'язки.

Досліджувати мікроструктуру сплаву необхідно для того, щоб встановити інтервал температур, в якому забезпечуються структурні параметри, при яких досягаються оптимальні фізико-механічні та експлуатаційні властивості сплавів.

Як бачимо на зображеннях мікроструктур (рис. 2, 3), структура досліджуваних сплавів, як і їх формозміна, дуже чутлива до незначної зміни температури спікання.

Високий ступінь формозміни зразків сплаву з вмістом зв'язки 11 % (по масі) зумовлений тим, що вихідний об'ємний вміст зв'язки знаходиться на верхній межі області вмісту зв'язки, коли зразки при рідкофазному спіканні зберігають форму. За температури спікання, при якій забезпечується необхідна густина сплаву, у зв'язці розчинюється значна кількість вольфраму, що зумовлює значне збільшення кількості рідкої фази. А це, у свою чергу, спричиняє значне пришвидшення в'язко-пластичного витікання сплаву під дією гравітації.

При зменшенні вмісту зв'язки до 10 % (по масі) відбувається два процеси: по-перше, зменшується кількість рідкої фази за такої самої температури спікання; по-друге, активніше відбувається процес коалесценції зерен вольфраму з утворенням довершеного скелету з вольфрамових зерен. В результаті вплив гравітації на формозміну зразків для сплаву цього складу істотно зменшується. Для того, щоб досягти таких самих результатів щодо формозміни зразків, як і для сплаву з вмістом 11 % (по масі) зв'язки, слід підвищити температуру спікання. Це й зумовлює ширший допустимий інтервал спікання сплаву з вмістом 10 % (по масі) зв'язки.

Досліджувати мікроструктуру сплаву необхідно для того, щоб встановити інтервал температур, в якому забезпечуються структурні параметри, при яких досягаються оптимальні фізико-механічні та експлуатаційні властивості сплавів.

Як бачимо на зображеннях мікроструктур (рис. 2, 3), структура досліджуваних сплавів, як і їх формозміна, дуже чутлива до незначної зміни температури спікання.

З рис. 2 випливає, що при зниженні температури спікання структура зразків значно змінюється. За максимальної температури (рис. 2, а) спостерігається неоднорідність розподілу зв'язки. Поряд з великими прошарками зв'язки (25–40 мкм) спостерігається багато невеликих. Розміри більшості зерен вольфраму великі (> 50 мкм) і, крім того, згруповані в агрегати видовженої форми (у вигляді ланцюжків), та наближеної до сфери. Дрібних зерен практично не спостерігається. Всередині агрегатів межі зерен вольфраму не виявляються, що свідчить про завершення процесу коалесценції.

За температури, нижчої на 10 °С (рис. 2, б), розмір зерен вольфраму зменшується. З'являються дрібні зерна (> 10 мкм). Ланцюжків і сфероподібних агрегатів набагато менше. Зв'язка розподілена рівномірніше. Кількість контактів, в яких зникли межі зерен вольфраму, так само зменшується, тобто процес коалесценції не інтенсивніший. Розподіл зерен за розмірами наближається до нормального, проте має неоднорідність зберігається (рис. 2, б).

Коли температура знижується ще на 10 °С (рис. 2, в), структура подрібнюється. Кількість агрегатів збільшується, але вони складаються з дрібніших зерен вольфраму і мають наближену до сфери форму. Явних ланцюжків дуже мало. Розподіл зерен вольфраму за розмірами стає нормальним з максимумом 30 мкм. Максимум пологий, оскільки в інтервалах 20 і 40 мкм кількість зерен наближається до кількості зерен в інтервалі 30 мкм.

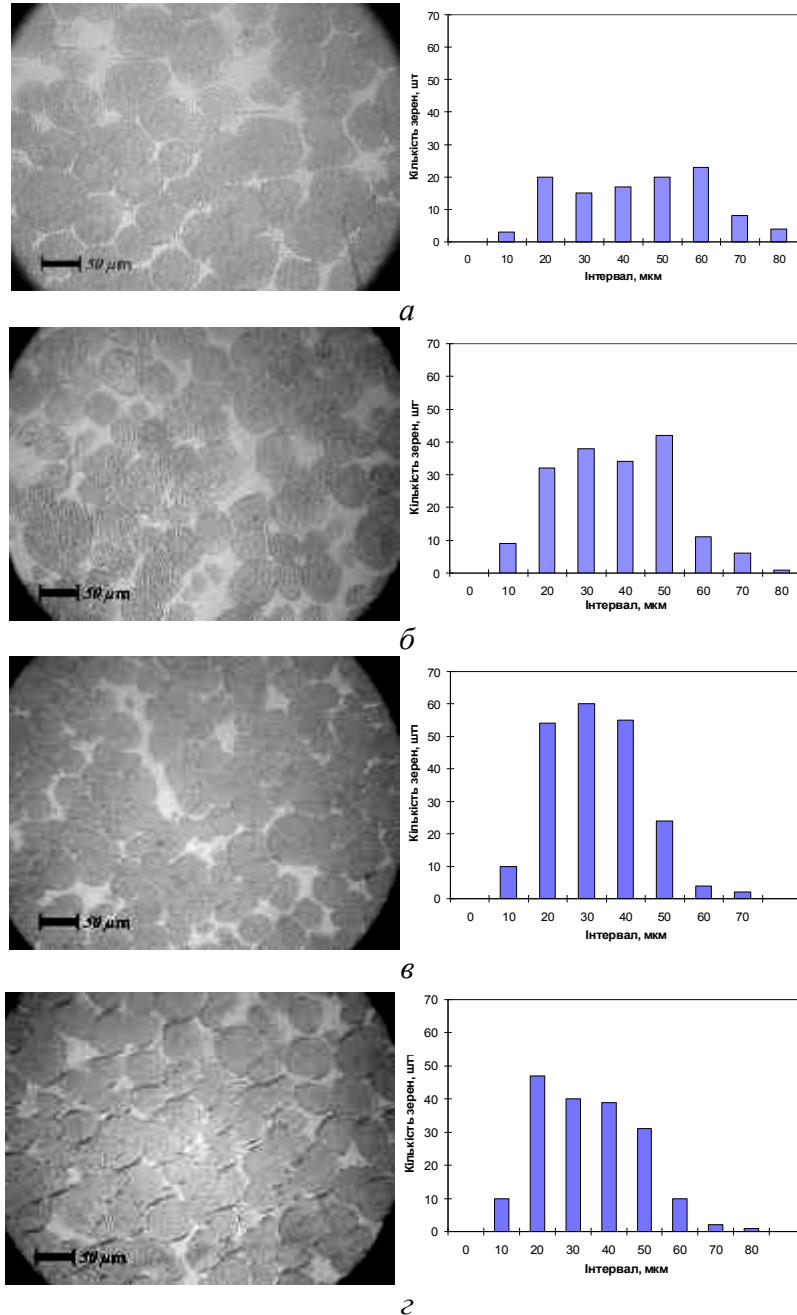


Рис. 2 – Мікроструктура зразків сплаву з вмістом зв'язки 11 % (по масі), спеченого за температури, що перевищує температуру появи рідкої фази: на 10 °С – а, на 20 °С – б, на 30 °С – в, на 40 °С – г

За температури, нижче від максимальної на 30 °С (рис. 2, г) структура найбільш дрібнозерниста. Агрегатів зерен вольфраму дуже мало і більшість з них розділена рідкою фазою. Зерен вольфраму розміром понад 50 мкм дуже мало і вони мають монокристалічну форму. Зв'язка розподілена рівномірно. Водночас розподіл зерен вольфраму за розмірами дещо погіршується за рахунок збільшення кількості зерен розміром 20 мкм і зменшення кількості

зерен вольфраму розміром 40 мкм, тобто максимум змістився на 20 мкм. Форма спектру розподілу зерен витягнутіша в сторону зерен великого розміру.

З наведених даних випливає, що найоднорідніша структура сплаву з вмістом 11 % зв'язки (по масі) отримується лише за температури, що на 20 °С менша максимальної, тобто температурний інтервал оптимального спікання дуже вузький.

Характер впливу температури спікання на структуру сплаву з вмістом 10 % зв'язки (по масі) аналогічний (рис. 3). За максимальної температури структура найбільш крупнозерниста. При зниженні температури спікання структура подрібнюється. Агрегатоутворення в цьому сплаві за високих температур відбувається інтенсивніше, ніж у сплаві з вмістом 11 % зв'язки (по масі). Взаємодія агрегатів щільніший. Товщина прошарків зв'язки значно менша і рівномірніша.

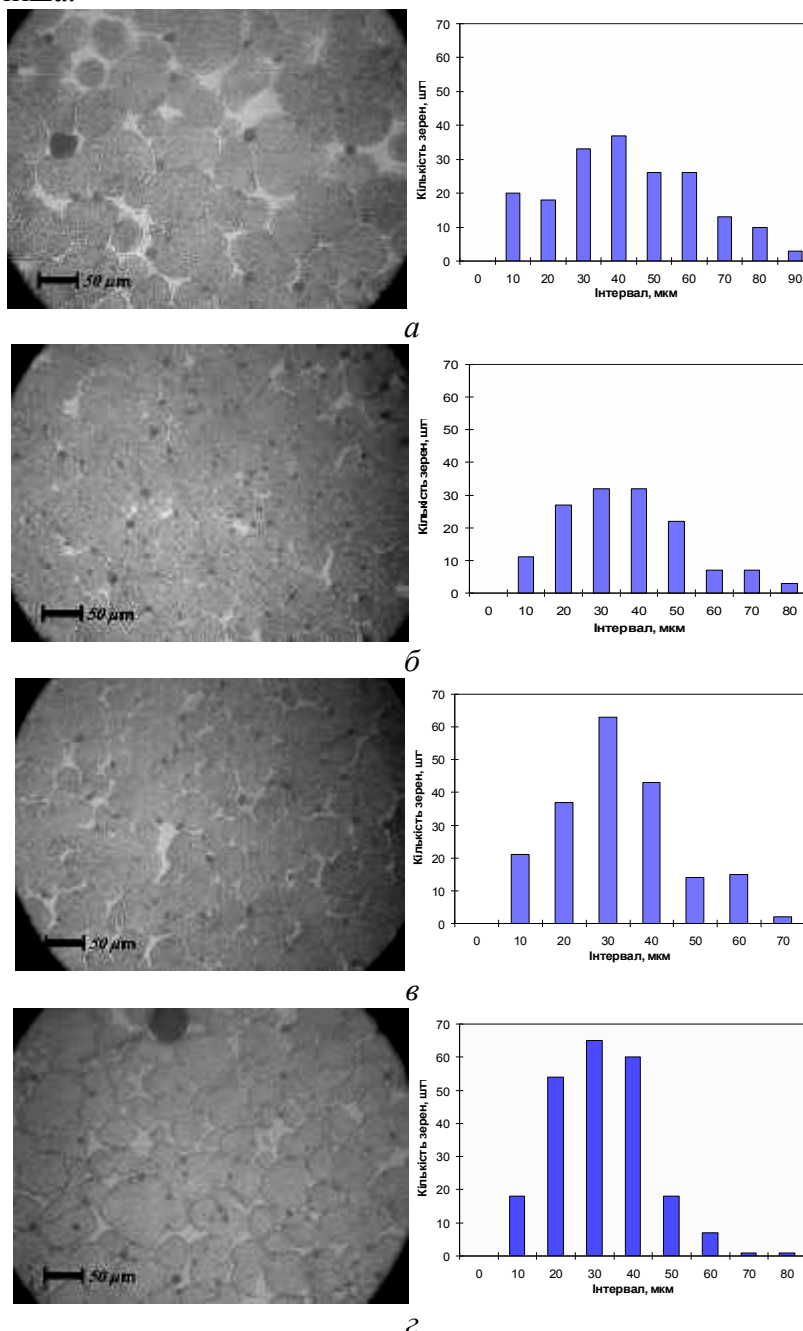


Рис. 3 – Мікроструктура зразків сплаву з вмістом зв'язки 10 % (по масі), спеченого за температури, що перевищує температуру появи рідкої фази: на 10 °С – а, на 20 °С – б, на 30 °С – в, на 40 °С – з

Розподіл зерен за розмірами наближається до нормального в ширшому інтервалі температур (рис. 3, б–г). Лише за максимальної температури розподіл втрачає виразність, через зменшення частки зерен вольфраму розміром 20 мкм і збільшення частки зерен вольфраму розміром 60 мкм. Проте не можна вважати такий розподіл бімодальним, як для сплаву з 11 % зв'язки (по масі).

Вплив температури спікання на стереологічні характеристики структури сплавів ілюструє рис. 4.

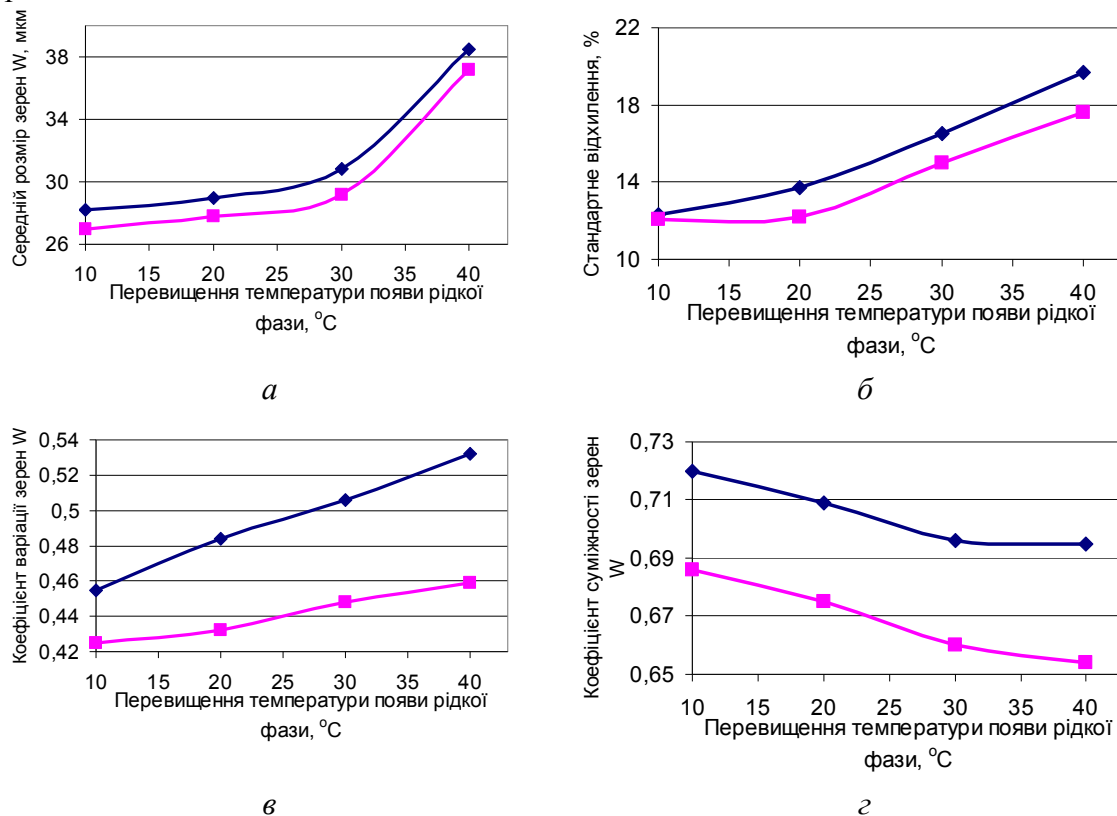


Рис. 4. Залежності структурних параметрів сплавів з різним вмістом зв'язки від перевищення температури появи рідкої фази для матеріалу з вмістом зв'язки: ■ – 10 % (по масі); ◆ – 11 % (по масі)

З даних рис. 4 випливає, що середній розмір зерна вольфраму (рис. 4, а) за температури спікання на 10–30 °C нижче максимальної в обох сплавах близький і відповідає оптимальному розміру (30±5 мкм) [2]. За максимальної температури спікання для обох сплавів значно збільшується  $d_{\text{ср}}$ . Імовірно, за цієї температури відбувається один і той самий процес, що активує збільшення розміру зерен вольфраму. Найімовірніше, що це процес коалесценції всередині агрегатів і ланцюжків зерен вольфраму.

Середнє квадратичне відхилення (рис. 4, б) і коефіцієнт варіації (рис. 4, в) не змінюються зі зниженням температури на 10 °C, водночас плавно збільшуються з підвищенням температури спікання. Це свідчить про те, що процес коалесценції не зумовлює зміну механізму формування неоднорідної структури. Однорідність структури могла б виявитися за вищих температур спікання, але через значну формозміну зразків при цьому дослідження вважаємо недоцільним.

Коефіцієнт суміжності зерен вольфраму у сплавах з підвищенням температури зменшується (рис. 4, г). Це закономірно, оскільки з підвищенням температури спікання зерна вольфраму збільшуються, а відповідно площа їх контактів зменшується.

### Висновки

1. Вольфрамові сплави з вмістом зв'язки 10–11 % (по масі) дуже чутливі до температури спікання як щодо формування мікроструктури, так і щодо формозміни зразків за рахунок в'язкопластичного витікання під дією гравітації.

2. Технологічніший сплав із вмістом зв'язки 10 % (по масі), завдяки широкому інтервалу температур спікання, в якому спостерігаються найменша формозміна зразків і найоднорідніший розподіл зерен вольфраму за розмірами при забезпеченні необхідної густини.

3. Основні процеси формування структури вольфрамових сплавів у досліджуваних інтервалах температур – перекристалізація через рідку фазу і коалесценція зерен вольфраму.

### Література

1. Rodriguez A. B., Sevillano J. G. Visoplastic Flow of High Density W–Ni–Fe Alloys During Liquid-Phase Sintering // Tungsten and Tungsten Alloys. – 1992. – № 1. – P. 61–68.
2. German R. M. Critical Developments in Tungsten Heavy Alloys // Journ. of Alloys and Compounds. – 2004. – № 37. – P. 186–191.

Поступила 05.06.09

УДК 621.762.5:669.018.25.0028

**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України, **Л. М. Мартинова**, канд. хім. наук

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

### СПЕЧЕНІ ТВЕРДІ СПЛАВИ МАРОК ВК6 ТА ВК8, ОТРИМАНІ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ ПЕРЕРОБКИ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ

*Results are given of all-round studies of physico-mechanical properties and structure of recovered sintered hard alloys of WC-6Co and WC-8Co grades produced by different manufacturers with the use of zinc («Karma», Svetlovodsk, «Tekhnokor», Khar'kov) and thermochemical carbon black-free («Alcon-Tverdospilav, Kiev» reprocessing procedures. It has been found that the stress intensity factor, hardness, bending and compression strength limits essentially depend on the method of recovering mixtures from technogenic raw materials as well as on additional reprocessing operations.*

### Вступ

Твердосплавна промисловість виробляє кілька десятків марок твердих сплавів, з яких виготовляється твердосплавний інструмент різного призначення. Обсяг виробництва цих сплавів залежить від наявності сировини. В Україні сировинної бази для виробництва твердих сплавів немає, тому твердосплавні суміші закуповують за кордоном – у Росії, Китаю, різних держав Європи. Одним із джерел їх поповнення є вторинна сировина, що отримується у процесі виготовлення та експлуатації твердосплавного інструменту і конструкційних елементів машин та може бути перероблена у придатні для використання твердосплавні суміші.

Існує багато методів переробки лому твердих сплавів, кожен з яких має як переваги, так і недоліки [1]. Проте не встановлений найефективніший метод регенерації за якістю твердих сплавів, екологічною чистотою та економічними показниками, що в свою чергу, унеможливує наукове обґрунтування найперспективнішого і найефективнішого методу регенерації при організації промислової переробки лому твердих сплавів. Встановлено, що твердосплавні суміші, виготовлені з техногенної сировини різними виробниками навіть одним методом, суттєво різняться як за складом, так і за дисперсністю, що впливає на структуру і фізико-механічні властивості спечених з них твердосплавних виробів [2].