

9. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – К.: Наук. думка, 1984. – 326 с.
10. Влияние термоциклической обработки карбидовольфрамовых твердых сплавов на их структуру и свойства. Ч. 1/ Л. И. Александрова, В. П. Бондаренко, Т. В. Наюк, Н. А. Юрчук// Сверхтвердые матер. – 2006. – С. 3–11.
11. Бондаренко В. П., Юрчук М. О. Структурний стан та властивості твердих сплавів ВК6 і ВК15, спечених під зовнішнім одноосьовим тиском// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2008. – Вып. 10.– С. 393–399.

Поступила 09.06.09

УДК 669.018.25

**И. В. Андреев<sup>1</sup>; В. П. Бондаренко<sup>1</sup>**, член.-кор. НАН Украины,  
**И. В. Савчук<sup>1</sup>, Л. М. Мартынова<sup>1</sup>, И. Н. Диордица<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

### **ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕНИЗИРУЮЩЕГО ОТЖИГА СМЕСЕЙ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**

*It is shown, that holding of a homogenizing annealing of a feed stock allows receiving cemented carbides with the raised plasticity*

В классическом варианте технология изготовления твердых сплавов предусматривает отдельное восстановление оксидов тугоплавких металлов водородом, карбидизацию карбидообразующих металлов сажей, смешивание порошков карбидов и металла-связки в шаровых мельницах [1]. Основными недостатками такой технологии являются многостадийность, приводящая к повышенным энергозатратам, и необходимость обеспечения прецизионного состава шихты порошка W с сажей и ее длительного перемешивания, которое из-за большой разности плотности порошка W и углерода не всегда обеспечивает высокую однородность шихты и высокое качество конечного продукта. В этой связи задача совершенствования технологии изготовления высококачественных твердых сплавов с более однородной структурой и более высоким уровнем физико-механических свойств, а также снижения себестоимости твердосплавной продукции остается актуальной для твердосплавной отрасли.

В последние годы для снижения энергозатрат вместо сажи всё шире в качестве карбюризатора используется метановодородная среда [2] и объединяются процессы восстановления и карбидизации [3]. Такой объединенный процесс используют при восстановлении-карбидизации продуктов окисления твердосплавного лома, однако вследствие неоднородности состава лома, наличия в нем загрязнений, стальной стружки, окалина, неметаллических порошковых примесей не всегда получаются однофазные твердые сплавы заданного состава. В этой связи все актуальнее становится использование при применении совмещенного процесса восстановления-карбидизации смесей оксидов промышленного производства в целях обеспечения высокой прецизионности химического состава твердых сплавов и исключение попадания в них примесей и загрязнений. Однако исследований в этом направлении проведено очень мало [4; 5]. Так, в [4] приводятся результаты, показывающие возможность получения смеси WC–Co из смесей оксидов как WO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, так и WO<sub>3</sub>, CoWO<sub>4</sub>. Однако при этом в качестве кар-

бюризатора предлагается использовать твердый углерод, что неперспективно по указанным причинам. В [5] предложен метод одностадийного восстановления-карбидизации окисленных вольфрамсодержащих отходов. Газовой средой при этом служат продукты термодеструкции твердых высокомолекулярных углеводородов. Однако допускается также использование сажи при восстановлении-карбидизации окисленных вольфрамсодержащих отходов. В [6; 7] освещены исследования по изготовлению спеченных твердых сплавов марки ВК15 из смеси оксидов вольфрама и кобальта. Основная цель перечисленных работ состояла в исследовании влияния степени макросмешивания исходных компонентов шихты в механических смесителях и установлении влияния степени гомогенности в результате смешивания исходных компонентов на свойства конечного продукта. Также установлена возможность получения сложного оксида (шпинели)  $\text{CoWO}_4$  путем высокотемпературного отжига смеси оксидов и изготовления вольфрамокобальтовых твердых сплавов из шпинели. Однако результаты исследования не позволяют четко установить преимущества получения твердых сплавов из шпинели и определить влияние гомогенизирующего отжига смеси оксидов на физико-механические свойства твердых сплавов. В этой связи цель настоящей работы сводилась к систематическим исследованиям процесса изготовления твердосплавных смесей из оксидов вольфрама и кобальта при использовании метановодородной среды в качестве карбюризатора и выявлению возможности повышения однородности структуры и повышение физико-механических свойств вольфрамокобальтовых твердых сплавов из такого сырья.

#### **Термодинамические расчеты**

Поскольку термодинамические исследования позволяют детальнее изучить поведение оксидов при высокой температуре и рациональнее спланировать эксперимент, был проведен термодинамический анализ гетерогенных реакций, наблюдаемых при нагревании оксидов вольфрама и кобальта и их смеси в нейтральной среде при температуре 400–1200 °С. Расчеты осуществляли для разных соотношений исходных компонентов и температуры с помощью программного комплекса "АСТРА".

Согласно полученным данным термодинамического анализа разложения  $\text{WO}_3$  на низшие оксиды при нагревании его в нейтральной среде (азоте) в интервале температур 400–1200 °С не наблюдается. Только при температуре 1200 °С малая доля  $\text{WO}_3$  (0,002 мас. %) испаряется и содержится в системе в виде паров оксидов вольфрама. Оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в таких же условиях при температуре 600 °С начинает разлагаться на  $\text{CoO}$  и  $\text{O}_2$ . Разложение  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на  $\text{CoO}$  и  $\text{O}_2$  завершается при температуре около 1000 °С. При этом интенсивно этот процесс протекает при температуре выше 800 °С и сопровождается выделением большого количества  $\text{O}_2$ . При нагревании в этой же среде смеси оксидов вольфрама и кобальта (в расчете на твердосплавную смесь ВК6) переход  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в  $\text{CoO}$  завершается при температуре ниже 900 °С. При этом концентрация  $\text{O}_2$  в системе повышается в десятки раз.

Следует отметить, что примененный способ термодинамического анализа не может с достаточной точностью отобразить поведение смеси оксидов вольфрама и кобальта при нагревании в нейтральной среде, так как данный программный комплекс учитывает только одно- и двухкомпонентные соединения, тогда как известно образование в этой системе трехкомпонентного соединения  $\text{CoWO}_4$ . Однако полученные данные свидетельствуют о том, что шпинель  $\text{CoWO}_4$  будет активно образовываться только при температуре выше 900 °С, так как при такой температуре  $\text{Co}_3\text{O}_4$  уже отсутствует, а содержится только  $\text{CoO}$ , который будет взаимодействовать с  $\text{WO}_3$  с образованием  $\text{CoWO}_4$ .

#### **Методика экспериментальных исследований**

Смеси оксидов  $\text{WO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  дозировали в пропорциях, позволяющих получить в конечном твердом сплаве 6 %  $\text{Co}$ . Компоненты шихты смешивали осуществляли в два этапа. Механическое смешивание осуществляли в шаровой мельнице, химическое – путем гомогенизирующего отжига смеси оксидов в нейтральной среде. Твердосплавную смесь  $\text{WC} - \text{Co}$  получили путем совмещения процессов восстановления и карбидизации смесей оксидов в прецизионно контролируемой метановодородной газовой среде равновесного состава [2] при

температуре 900–1100 °С. Спрессованные образцы спекали при стандартной для сплава ВК6 температуре. Для определения степени однородности смешивания компонентов шихты пробы порошков исследовали с помощью растрового электронного микроскопа методом фазового контраста. Степень гомогенизации при отжиге смесей оксидов  $WO_3$  и  $Co_3O_4$  определяли рентгенофазовым анализом гомогенизированной смеси. При этом анализировали соотношение интенсивности линий рентгенограмм  $CoWO_4$  и остаточного  $WO_3$ . Содержание связанного и свободного углерода определяли газообъемным методом химического анализа. На полученных твердосплавных образцах изучали физико-механические свойства (ГОСТ 3882-74) и микроструктуру твердых сплавов (ГОСТ 9391-80).

### Влияние условий приготовления исходных смесей оксидов вольфрама и кобальта на структуру и свойства твердых сплавов

Фотографии смесей оксидов  $WO_3$  и  $Co_3O_4$  после механического и химического смешивания показаны на рис. 1.

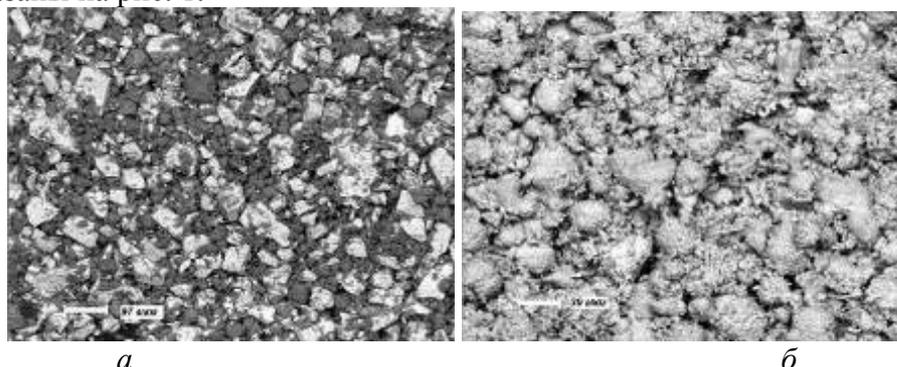


Рис. 1. Фотографии смеси оксидов  $WO_3$  и  $Co_3O_4$  после механического смешивания в шаровой мельнице (а) и сложный оксид  $CoWO_4$  после гомогенизирующего отжига смеси оксидов (б)

Из данных рис. 1 следует, что даже при использовании длительного (5 ч) перемешивания компонентов механическим способом не удастся получить их равномерного распределения. В объеме смеси содержатся крупные включения  $WO_3$  (белая фаза) и скопления частиц  $Co_3O_4$  (серая фаза) (рис. 1 а). После гомогенизирующего отжига образуется сложный оксид  $CoWO_4$ , благодаря которому обеспечивается более равномерное распределение компонентов в смеси (рис. 1 б). Такой эффект объясняется тем,

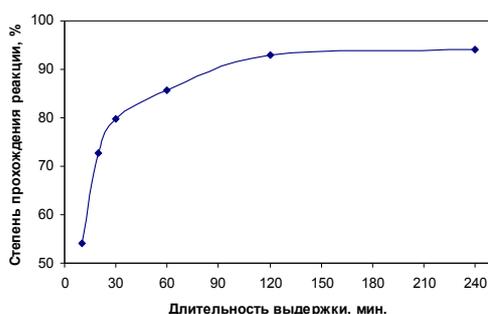


Рис. 2. Зависимость степени гомогенизации смеси оксидов  $WO_3$  и  $Co_3O_4$  от продолжительности выдержки

что в результате образования  $CoWO_4$  в вследствие протекания реакции  $6WO_3 + 2Co_3O_4 \rightarrow CoWO_4 + O_2$  элементы распределяются на атомарном уровне.

Оптимальную продолжительность гомогенизирующего отжига определили по соотношению интенсивностей линий рентгенограмм продукта реакции, полученного в интервале продолжительности отжига от 10 мин до 4 ч.

По соотношению интенсивностей линий  $WO_3$  и  $CoWO_4$  определили степень протекания реакции образования сложного оксида (рис. 2), и соответственно, степень гомогенизации смеси.

Из данных рис. 2 видно, что приемлемой продолжительностью отжига можно принять 2 ч, так как при дальнейшем увеличении продолжительности отжига степень протекания реакции повышается незначительно.

Для определения влияния приготовления смесей оксидов вольфрама и кобальта на структуру и свойства твердых сплавов были изготовлены образцы сплава ВК6, так как этот состав наиболее часто применяется в промышленности.

Физико-механические свойства, а также результаты испытания на сжатие и металлографического исследования полученных спеканием образцов твердого сплава ВК6 приведены в табл. 1–4 и показаны на рис. 3. При этом сплав, полученный из механической смеси оксидов, обозначили ВК6ОК, а из гомогенизированной смеси оксидов – ВК6ОКШ. Для сравнения результатов исследования были спечены также образцы из серийной смеси сплава ВК6, производимой Кировоградским заводом твердых сплавов (Россия).

Таблица 1. Физико-механические свойства твердосплавных образцов

Марка сплава	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$H_{см}$ , кА/м <sup>1/2</sup>	HRA	$R_{bm}$ , МПа	$K_{1с}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
ВК-6ОКШ	14,74	10,0	89,3	2110	14,4
ВК-6ОК	14,74	10,4	89,5	2050	13,5
ВК6 (серийный)	14,85	11,1	89,3	1900	14,6

Таблица 2. Результаты испытания твердосплавных образцов на сжатие

Марка сплава	$R_{c01}$ , МПа	$R_{c02}$ , МПа	$R_{см}$ , МПа	$(A_{пл})_{уд}$ , МДж/м <sup>3</sup>	$(A_{пол})_{уд}$ , МДж/м <sup>3</sup>	$\varepsilon_{пл}$ , %	$\varepsilon$ , %
ВК-6ОКШ	3730	3970	4370	40,0	70,0	1,0	1,7
ВК-6ОК	3920	4040	4130	40,0	66,7	0,7	1,3
ВК6 (серийный)	–	–	4550	–	–	0,7	1,5

Таблица 3. Распределение сечений зерен WC сплава ВК6 по классам зернистости, %, в зависимости от размера зерна, мкм

Марка сплава	Класс зернистости, %, в зависимости от размера зерна, мкм						
	1	2	3	4-5	6-7	8-10	11-15
ВК6ОКШ	38	22	13	20	5	2	—
ВК6ОК	42	21	17	16	2	1	1
ВК6 (серийный)	40	20	16	12	6	3	1

Таблица 4. Результаты металлографических исследований твердосплавных образцов

Марка сплава	Степень пористости			Содержание включений графита, об. %
	Содержание пор размером < 50 мкм, об. %	Количество пор размером, мкм		
		51–100	более 100	
ВК6ОКШ	A3 – 0,08	—	—	—
ВК6ОК	B1 – 0,02	—	—	0,1
ВК6 (серийный)	D-1; 0,1	54	127	—

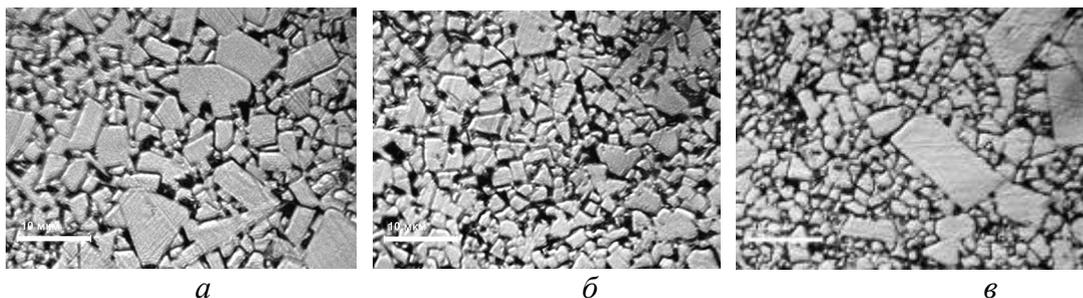


Рис. 3. Микроструктуры сплавов: а – ВК6 из серийной смеси; б – ВК6ОКШ из гомогенизированной смеси оксидов; в – ВК6ОК из механической смеси оксидов

Согласно приведенным результатам сплав, изготовленный с использованием гомогенизированной исходной смеси оксидов  $WO_3$  и  $CoWO_4$ , полученной в результате высокотемпературного отжига смеси  $WO_3$  и  $Co_3O_4$ , по физико-механическим свойствам и структурным характеристикам превосходит сплав, изготовленный из механической смеси оксидов, а также не уступает сплаву, изготовленному из серийной смеси. Сплав ВК6ОКШ уступает серийному сплаву ВК6 только по прочности при сжатии, что объясняется, по-видимому, более высокой температурой получения карбида вольфрама, применяемого при изготовлении серийной твердосплавной смеси ВК6. Следует отметить, что за счет более высокой равномерности распределения компонентов и более совершенной микроструктуры сплава ВК6ОКШ удалось существенно повысить предельную пластическую деформацию сплава (до 40 %). Однако несмотря на меньшую пористость и отсутствие свободного углерода в сплавах, полученных из смесей оксидов  $WO_3$  и  $Co_3O_4$ , их плотность ниже плотности серийного сплава ВК6. Это может обуславливаться как меньшим содержанием связки в сплаве, что допускается, так и большей дефектностью кристаллической решетки или частиц WC за счет получения карбида WC при более низкой температуре при совмещенном процессе восстановления-карбидизации. Все же улучшение структуры сплава ВК6ОКШ превосходит негативное влияние низкой температуры карбидизации при изготовлении смеси для этого сплава.

Сложный оксид  $CoWO_4$  образуется также при окислении вторичного сырья из сплава ВК6, однако при этом пластичность регенерированного твердого сплава, полученного по такой же технологии, что и сплав ВК6ОКШ, до 3–5 раз меньше. Вероятно, при использовании вторичного сырья существенное негативное влияние оказывают содержащиеся в нем примеси. В этой связи вторичное сырье перед окислением необходимо тщательно очищать.

### Выводы

Предварительный гомогенизирующий отжиг смеси оксидов вольфрама и кобальта позволяет существенно повысить однородность распределения компонентов смеси и структуры твердого сплава, что положительно влияет на его физико-механические свойства, в частности, значительно повышаются предельная пластическая деформация и прочность при изгибе сплава.

### Литература

1. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
2. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно-контролируемой газовой среде. – К.: Наукова Думка, 1995. – 204 с.
3. Advanced technologies of production of carbides and composite materials based on them. V. Bondarenko, E. Pavlovskaya, L. Martynova, I. Epik // Proc. 15-th Int. Plansee Seminar on Powder Metallurgical High-Performance Materials. Reutte, Austria. P/M Hard Materials. 2001. – V.2. – P. 189–203.

4. Петухов А.С., Кончаковская Л.Д., Уварова И.В., Л.Г. Рейтер. Химические и фазовые превращения при восстановлении и карбидизации вольфрам-кобальтовых соединений // Порошковая металлургия – 1990. – № 6. – С. 34–36.
5. Бабутина Т.Е., Уварова И.В., Кончаловская Л.Д., Кузьменко Л.Н. Получение твердо-сплавной смеси WC и WC-Co при восстановлении-карбидизации окисленных вольфрамсодержащих отходов // Порошковая металлургия.– 2004.– № 3/4. – С. 1–8.
6. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Андреев И. В. Новая технология получения твердых сплавов из смеси оксидов вольфрама и кобальта. Междунар. конф. «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике». – К., 2003. – С. 62–63.
7. Андреев И. В., Бондаренко В. П., Мартынова Л. М. Высококачественные твердые сплавы, полученные с использованием вольфрама и кобальта // Водородная обработка материалов: Тр. третьей междунар. конф. „ВОМ–2004” – Донецк; Святогорск, 2004. – С. 275–279.

Поступила 01.06.09

УДК 621.762

**В. П. Бондаренко<sup>1</sup>**, член-кор НАН України, **М.О.Юрчук<sup>1</sup>**, **В. П. Ботвинко<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, **Р.В.Денисюк<sup>2</sup>**, **А. П. Коррель<sup>2</sup>**, **В. М. Юрчук<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

### **ВПЛИВ СТАТИЧНОГО ПОВТОРНОГО СПІКАННЯ НА СТРУКТУРУ СЕРЕДНЬОЗЕРНИСТОГО КАРБІДОВОЛЬФРАМОВОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВКЗ**

*The effect of static repeated sintering at temperatures of 1450, 1470, 1500 and 1550 °C on the structure formation of medium-grained WC–3Co hard alloy is discussed.*

В практиці твердосплавного виробництва часто потребується повторне нагрівання готових виробів до високих температур (біля температур спікання). При паянні різального та породоруйнівного інструментів так само потрібне відбувається повторне нагрівання до високих температур кінцевоспечених твердосплавних пластин. Крім того, при повторному спіканні можуть виявлятися нові закономірності формування структури твердих сплавів, тому що спіканню піддається композит з іншим структурним станом і станом зв'язки, ніж при попередньому спіканні. У цьому зв'язку актуальність дослідження очевидна.

У результаті досліджень щодо впливу температури і тривалості витримування повторного нагрівання отримано кілька апроксимацій, зроблено низку припущень щодо механізмів формування структури. Проте несистематичність таких досліджень не дає змоги всебічно описати процес формування структури сплавів. Наприклад наводяться особливості формування структури середньозернистого твердого сплаву ВКЗ за температури спікання 1300–1750 °С, результати дослідження з виявлення закономірностей формування структури цього сплаву у процесі статичного повторного спікання за температури 1450, 1470, 1500, 1550 °С та витримування протягом години, що характерно для твердосплавного виробництва [1].

#### **Методика дослідження**

Зразки для повторного спікання попередньо спікалися за методикою, наведеною в роботі [1]. Статичне повторне спікання здійснювали в електричній вакуумній печі моделі