

суміші (див. рис. 3). Збільшення вмісту вуглецю в системі спостерігається за температури вище 1500 °С, що свідчить про утворення карбіду титану.

Таким чином, в результаті даного дослідження можна зробити висновок, що процес утворення твердого розчину (Ti,W)C проходить через фазове перетворення з утворенням проміжної фази W<sub>2</sub>C. Процес утворення твердого розчину починається тоді, коли в системі відбулося утворення карбіду титану з титанвмісних складових.

*Рассмотрены некоторые аспекты хода процесса формирования твердого раствора (Ti,W)C путем его синтеза в метановодородной газовой среде за технологически приемлемое время.*

**Ключевые слова:** твердый раствор (Ti, W) C, синтез, метан-водородная газовая среда.

*Some aspects of course of a solid solution (Ti,W) C process formation by its synthesis in methane-hydrogen medium for technologically comprehensible time are considered.*

**Key words:** solid solution (Ti, W) C, synthesis, methane-hydrogen gas medium.

### Література

1. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 414 с.
2. Рыбальченко Р. В., Нечаева Н. П. Сопоставление способов и выбор оптимального варианта изготовления высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C для производства твердых сплавов // Сб. науч. тр. ВНИИТС. – М.: Металлургия, 1975. – № 15. – С. 190–200.
3. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский А.В. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / Учеб. пособие. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
4. Бондаренко В.П., Савчук И.В., Беляева А.Г. Синтез высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 471–478.
5. Новые технологии синтеза вольфрамсодержащих составляющих твердых сплавов групп ВК и ТК / Бондаренко В.П., Андреев И.В., Савчук И.В., Матвейчук А.А. / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. трудов. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 353–361.
6. Бондаренко В.П., Епик И.В. Титановольфрамовые твердые сплавы, содержащие твердый раствор (Ti,W)C, полученный в метановодородной среде: Тр. III междунар. конф. “ВОМ–2001”, Донецк–Мариуполь, 14–18 мая 2001 г. – Донецк: ДонГТУ, 2001. – С. 244–246.
7. Бондаренко В.П., Павлоцкая Е.Г. Спекание вольфрамсодержащих твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 202 с.

Надійшла 06.06.11

УДК 621.762.4:546.261

Л. Г. Бодрова<sup>1</sup>, М. М. Прокопів<sup>2</sup>, канд. техн. наук, І. В. Коваль<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя, м. Тернопіль Україна

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

### ТВЕРДІ СПЛАВИ НА ПОЛІКАРБІДНІЙ ОСНОВІ, ЛЕГОВАНІ ДРІБНО- ТА НАНОДИСПЕРСНИМ КАРБІДОМ ВОЛЬФРАМУ

Досліджено вплив легуючих дисперсних та нанодобавок карбіду вольфраму на мікроструктуру та механічні властивості сплавів. Показано, що легування нанодобавками WC, порівняно з дрібнозернистими, призводить до подрібнення мікроструктури сплавів, зміни розмірних характеристик кільця складного твердого розчину та вирівнювання концентрації вольфраму в ньому. Досліджено вплив нанодобавок WC на механічні властивості сплавів.

**Ключові слова:** сплав, нанопорошки, нанодобавки, мікроструктура, карбідна основа, властивості.

Проблема створення безвольфрамових та маловольфрамових твердих сплавів з поліпшеними фізико-механічними властивостями доволі актуальна. Нині такі сплави удосконалюють як шляхом ускладнення та оптимізації хімічного складу, так і використання нових технологічних підходів до формування структури, включаючи елементи нанотехнологій.

Останніми роками дослідження в галузі створення нових марок сплавів мали чітко виражену тенденцію до легування карбідної основи карбідами TiC, VC, NbC, TaC, Mo<sub>2</sub>C, і металеві зв'язки металами групи заліза, хромом, рутенієм, алюмінієм, міддю та ін. [1, 2]. Виявлений вплив хімічного складу сплавів на основі карбіду титану на мікроструктуру та механічні характеристики [2–6], сприяв поглибленню уявлення про формування структури та уможливив надання певних рекомендацій технологічного характеру. Зазначені сплави використовують для заміни вольфрамо-титанотанталокобальтових при виробництві різального інструменту, зносостійких та формоутворюючих деталей, що сприяє конкуренції на різних стадіях металообробки. Серед легуючих карбідів найефективніше підвищує міцність, жаростійкість та зносостійкість сплавів WC [4, 5]. Особливий інтерес становить введення таких добавок у вигляді нанопорошків. Проте їх використання з метою одержання та легування сплавів досліджено недостатньою мірою, хоча відомо, що такий спосіб забезпечується оптимальне співвідношення міцності та в'язкості сплавів, оскільки багато характеристик структурно чутливі, тобто можуть бути керовані зміною дисперсності структури [7].

Мета цієї роботи – дослідити вплив легуючих добавок карбіду вольфраму у дрібно- та нанодисперсному стані на мікроструктуру і механічні властивості сплавів TiC–5VC–18NiCr.

#### Матеріали та методи дослідження

Сплави одержували методом порошкової металургії, що охоплює такі технологічні операції, як гомогенізація шихти компонентів сплаву, холодне двобічне пресування та спікання у вакуумі. Легуючі добавки нано-WC вводили на стадії гомогенізації шихти у вигляді спиртового розчину.

Для дослідження використовували дрібнозернисті порошки карбідів TiC, VC, WC Донецького заводу хімічних реактивів та нанопорошки WC фірми «Nanostructured and Amorphous Materials, Inc» (США) із вмістом основного компоненту 93,5 % і формою частинок наближеною до сферичної (насіпна вага 3,1 г/см<sup>3</sup>, питома густина – 15,63 г/см<sup>3</sup>). Хімічний склад та дисперсність вихідних порошків приведено в табл. 1. Для досліджень готували зразки сплавів TiC–5VC–18NiCr з різним вмістом (5, 10 та 15 % за масою) дрібнозернистого та нанодисперсного WC. Співвідношення металів зв'язки Ni:Cr, становило 3:1.

#### Хімічний склад та дисперсність вихідних порошків

Порошок	Вміст					Розмір порошку, мкм
	Me	C	C <sub>вільн</sub>	O	S	
TiC	79,8	19,5	0,27	0,31	<0,003	1–2
VC	81,5	17,2	0,8	0,25	<0,003	1–2
WC	93,6	5,95	0,1	0,2	–	1–2
WC	93,5	6,16	0,03	0,20	<0,003	0,09–0,25
Cr	99,8	0,05	–	–	<0,003	3–5
Ni	99,8	0,03	–	–	<0,003	1–2

Заготовки пресували за оптимального питомого тиску 100–150 МПа [8], що дало змогу запобігти рекристалізаційних процесів росту зерен структури та сприяло максимальному підвищенню густини сплавів і зменшенню розмірів зерен. Відомо, що оптимальна температура спікання базового сплаву TiC–5VC–18NiCr становить 1400–1450 °С. У результаті досліджень встановили, що введення 10 % (за масою) нанодобавок WC зумовлює зниження температури спікання на 80–100 °С [9]. З огляду на це спікання здійснювали у вакуумі 10<sup>-3</sup> мм. рт. ст. при температурі 1350 °С для сплавів з нанодобавками WC. Тривалість витримки становила 20 хв.

Досліджували мікроструктуру металографічним аналізом з використанням оптичного мікроскопу «Neofot» та скануючого електронного мікроскопу SELMI РЭМ-106Н у режимі вторинних електронів.

Дисперсність структури спечених сплавів оцінювали за допомогою статистичного аналізу мікроструктури на ділянках з кількістю зерен не менше 200 [10].

Стандартними методами досліджували також мікротвердість, твердість за Віккерсом і Роквеллом, тріщиностійкість зразків сплавів з різним вмістом нано-WC.

#### Результати та їх обговорення

Мікроструктуру сплавів TiC–5VC–18NiCr із вмістом 5 % (за масою) дрібнозернистого карбіду вольфраму показано на рис. 1, а, нанодисперсного – на рис. 1, б.

Для всіх досліджуваних сплавів характерна кільцева структура карбідних зерен, серцевина яких складається переважно з  $TiC$ , а периферійний шар становить складний твердий розчин ( $TiC$ ,  $V$ ,  $Cr$ ) $C$  (карбідне кільце). Найвищі механічні властивості сплавів відповідають структурному стану, коли товщина карбідного кільця не перевищує  $0,3 \mu m$  [6]. В разі перевищення цього значення твердість та міцність сплавів знижується.

Введення легуючих добавок  $WC$  спричинює розшарування карбідного кільця на дві частини – збіднену вольфрамом (зовнішню) та збагачену (внутрішню) (рис. 1, *a*). Точкового аналізу розподілу елементів за даними мікрорентгеноспектрального аналізу засвідчили, що вміст вольфраму на зовнішній частині кільця твердого розчину становить  $6,65 \%$ , на внутрішній, прилеглий до серцевини карбиду  $Ti$  –  $17,85 \%$ .

Введення легуючих добавок  $WC$  у наноструктурному стані зумовлює певне вирівнювання концентрації вольфраму в кільці складного твердого розчину карбідів та підвищену гомогенізацію у межах як кільця, так і карбідного зерна, що сприяє подрібненню зерна структури; дсер змешується з  $1,2$  до  $0,76 \mu m$  (рис. 1, *б*).

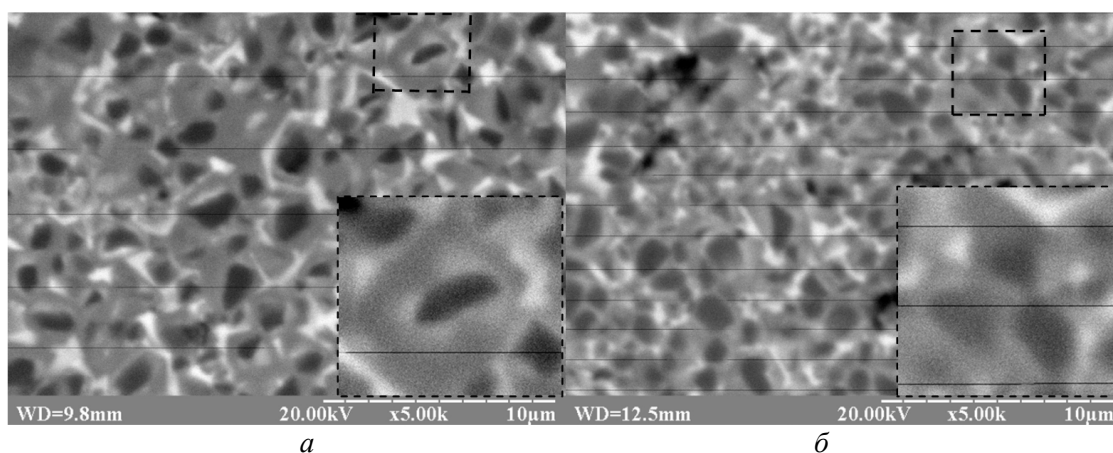


Рис. 1. Мікроструктура сплавів  $TiC-5VC-18NiCr$  із вмістом  $5 \%$  (за масою) карбиду вольфраму: *a* – дрібнозернистого, *б* – нанодисперсного

В очевидь, введення нанодобавок  $WC$  сприяє підвищенню швидкості дифузії  $W$  як у зв'язці, так і в карбідній серцевині та спрямуванню процесу структуроутворення до вирівнювання  $W$  у межах карбідного кільця. Такого висновку дійшли при порівнянні структури досліджуваних сплавів зі структурою сплавів, що не містять нанодобавок (рис. 1, *a*), і в яких спостерігається розшарування карбідного кільця і виділення відбіленого (насиченого  $W$ ) шару.

Залежність коефіцієнта тріщиностійкості сплавів  $K_{IC}$  від вмісту легуючих добавок нанодисперсного та дрібнозернистого  $WC$  показано на рис. 2.

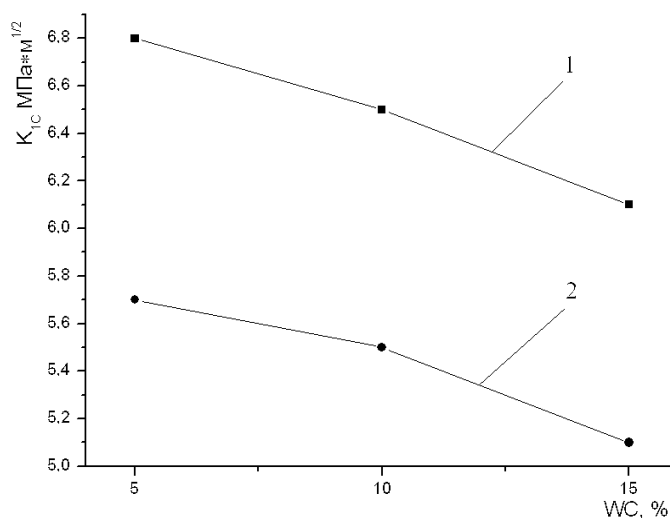


Рис. 2. Залежність коефіцієнта тріщиностійкості сплавів від вмісту нанодобавок  $WC$ : 1 – нанодисперсного  $WC$ , 2 – дрібнозернистого  $WC$

Як бачимо, з підвищенням вмісту нано-WC тріщиностійкість сплавів знижується, що пояснюється дефіцитом зв'язки, збільшенням контактів карбід-карбід і, ймовірно, зниженням міцності міжфазових меж. Відомо, що оптимальна кількість зв'язки залежить від ступеня дисперсності карбідних зерен. При використанні нанодисперсних добавок площа питомої поверхні карбідів збільшується, і зв'язки, яка є оптимальною для дрібнозернистого карбіду, стає недостатньою для забезпечення змочуваності. Досліджували сплави TiC-WC-NiCr зі постійним вмістом металеві зв'язки (18 % за масою), що для сплавів з дрібнозернистим WC оптимально [11].

При збільшенні вмісту нано-WC і постійному вмісту зв'язки тріщиностійкість повинна знижуватись, що й спостерігалось. Для забезпечення вищої тріщиностійкості сплавів з нанодобавками оптимальний вміст зв'язки повинен збільшуватись.

Як впливає із наведених даних, коефіцієнт тріщиностійкості сплавів з нанодобавками майже на 20 % перевищує цей показник сплавів з дрібнозернистими добавками, для яких  $K_{IC} = 5,1 - 5,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

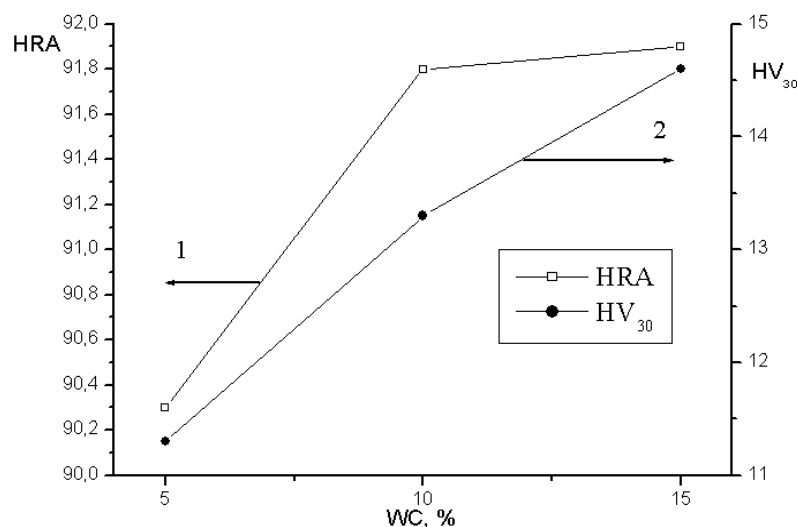


Рис. 3. Залежності твердості сплавів від вмісту легуючих нанодобавок WC (1 – HRA, 2 –  $HV_{30}$ )

Дрібні частинки нано-WC дифундують у зв'язку, що сприяє зміцненню зв'язок карбід-метал і відповідно підвищенню твердості та мікротвердості (рис. 3, 4). Крім того, результати рентгеноструктурних досліджень сплавів з нано-WC засвідчили, що в при спіканні дещо збільшується частка кубічного WC, який порівняно з гексагональним WC має вищу мікротвердість, що адитивно впливає на твердість сплаву загалом (рис. 3, 4).

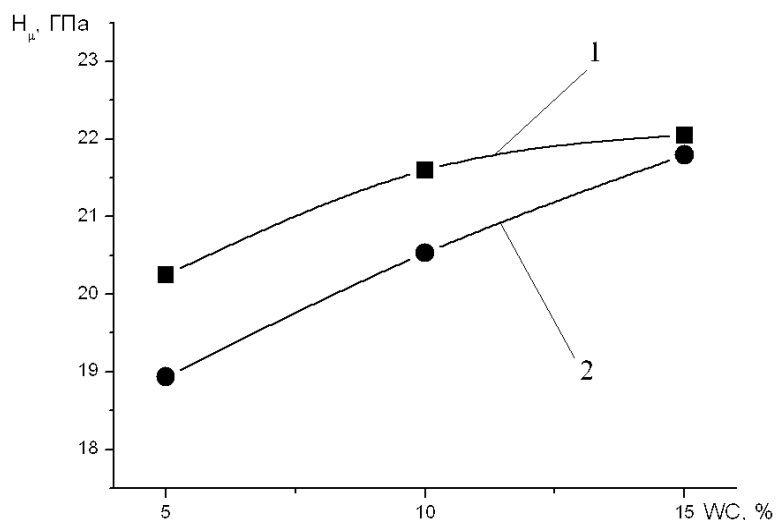


Рис. 4. Залежності мікротвердості сплавів від вмісту WC: 1 – сплавів з нанодобавками WC, 2 – сплавів з дрібнозернистими WC

### Висновки

Введення нанодобавок карбиду вольфраму у сплав TiC-5VC-18NiCr порівняно із дрібнозернистими добавками зумовлює подрібнення структури – розмір карбідного зерна зменшується з 1,2 до 0,76 мкм, зміну розмірних характеристик карбідного кільця, зменшення в ньому градієнта вольфраму та гомогенізацію дрібних зерен, що супроводжується підвищенням твердості.

З підвищенням вмісту нано-WC тріщинотійкість сплавів знижується з 6,8 до 6,1 МПа·м<sup>1/2</sup>, що пояснюється дефіцитом цементуючої зв'язки, збільшенням контактів карбід-карбід і погіршенням умов змочування карбідів.

Встановлено, що легування сплавів нанодобавками WC (5 – 15 % за масою) не призводить до рекристалізаційного збільшення зерен карбідів.

*Исследовано влияние легирующих дисперсных и нанодобавок карбида вольфрама на микроструктуру и механические свойства сплавов. Показано, что легирование нанодобавками WC, по сравнению с мелкозернистыми, приводит к измельчению микроструктуры сплавов, изменения размерных характеристик кольца сложного твердого раствора и выравнивания концентрации вольфрама в нем. Исследовано влияние нанодобавок WC на механические свойства сплавов.*

**Ключевые слова:** сплав, нанопорошки, нанодобавки, микроструктура, карбидная основа, свойства.

*Influence of alloying dispersible and nanoadditions of carbide of tungsten on a microstructure and mechanical properties of alloys was investigated. It is shown that alloying nanoadditions of WC, comparatively with fine-grained, results in growing of microstructure of alloys shallow changes of size descriptions of ring of difficult solid and smoothing of concentration of tungsten are in it. Influence of nanoadditions of WC is investigational on mechanical properties of alloys.*

**Key words:** alloy, nanopowders, nanoadditions, microstructure, carbidic basis, properties.

### Література

1. Ettmayer P. Hardmetals and cermets // Ann. Rev. Mater. Sci. Palo (Calif.). – 1989. – 19. – P. 145–164.
2. Любимов В.Д., Элинсон Д.С., Швейкин Г.П. Оптимизация эксплуатационных свойств безвольфрамовых твердых сплавов // Порошковая металлургия. – 1991. – №11. – С. 65-70.
3. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. – М.: Металлургия, 1971. – 392 с.
4. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 528 с.
5. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. – К.: Изд-во. АН УССР, 1960. – 500с.
6. Жилияев В.А., Патраков Е.И. Влияние способов получения сплава TiC-Ni-Mo на особенности формирования его состава и микроструктуру // Порошковая металлургия. – 1989. – № 8. – С. 47-53.
7. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. – М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
8. Effect of nano WC alloying additions on the Structure Formation of TiC-5VC-18NiCr Cermets. L. G. Bodrova, G.M. Kramar, O.V. Mul, I.V. Koval, V.I. Sushynskiy // Proceeding World PM 2010.(Florence, Italy, 10-14 October) – Vol. 3. – P. 479 – 484.
9. Л.Г. Бодрова, Г.М. Крамар, В.В. Лазарюк, С.Ю. Мариненко Рентгеноструктурні дослідження твердих сплавів на полікарбідній основі // Вісн. Тернопільськ. держ. техн. ун. – 2006. – № 3. – С. 34 – 42.
10. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: «Высш. Шк.», 1972. – 368 с.
11. Особливості структуроутворення у твердих сплавах на полікарбідній основі С.Ю. Мариненко, Л.Г. Бодрова, Г.М. Крамар, В.В. Лазарюк // Сверхтвердые матер. – 2009. – № 2. – С. 26 – 33.

Надійшла 11.07.11