

- installations]. *Visnyk Kharkivskoho universytetu. Ser. fizychna: Yadra, chastynky, polia – Bulletin of Kharkiv University. Ser. physical: Nuclei, particles, fields*, 46, 2, 4–13 [in Russian].
3. Lisovsky, A. F. (2011). Formation of Mesostructure in WC–Co Cemented Carbides. A review. *Science of Sintering*, 43, 162–173.
 4. Smirnov, V. P. (2008). Termoiadernaia enerhetika – krupneishii mezhdunarodnyi innovatsionnyi proekt [Fusion energy is the largest international innovative project]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal – Russian chemical journal*. 52, 6, 79 – 94 [in Russian].
 5. Fedorchenko, I.M., & Andriyevskiy R.A. (1963). *Osnovy poroshkovoii metallurhii [Powder Metallurgy Fundamentals]*. Kiev: Izd-vo Akad. Nauk Ukrainy [in Russian].
 6. Bondarenko, V.P., Andreyev, I.V., Savchuk, I.V., et al. (2005). Osobennosti vosstanovleniia volframa iz yeho oksida WO₃ v zakrytom reaktore [Features of the reduction of tungsten from its oxide WO₃ in a closed reactor]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials*, 2, 35–44 [in Russian].
 7. Bondarenko, V.P., & Andreyev, I.V. (2006). Kineticheskii analiz reaktsii vosstanovleniia WO₃ vodorodom v zakrytom reaktore [Kinetic analysis of the reactions of reduction of WO₃ with hydrogen in a closed reactor]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials*, 2, 43–51 [in Russian].
 8. Bondarenko, V.P., Andreyev, I.V., Savchuk, I.V., et al. (2013). Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 39, 18–31.
 9. Andreyev, I.V., Bondarenko, V.P., & Tarasenko L.G. (2016). Some Features of Sintering of Tungsten Powders. *Science of Sintering*, 48, 191–196.

УДК 669.018.025

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-367-371

О. О. Матвійчук, канд. техн. наук, **В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України,
О.В. Євдокимова, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, e-mail: o.o.matviichuk@gmail.com*

ОБҐРУНТУВАННЯ ВМІСТУ ПОЛІМЕРНОГО ЗВ'ЯЗУЮЧОГО В ТВЕРДОСПЛАВНІЙ СУМІШІ ПО КРИТЕРІЮ ЗБЕРІГАННЯ КАРКАСУ ПІСЛЯ ВІДГОНКИ ПОЛІМЕРУ

Надано обґрунтування вмісту полімерного зв'язуючого в твердосплавній суміші, достатнього для виготовлення плавких філаментів, що застосовуються в 3D друці методом поширового нарощування. Верхній вміст полімерного зв'язуючого, при якому зберігається каркас після відгонки та відбувається усадка при спіканні, становить 62,5 % (об.) або 37,5 % (об.) наповнювача. Нижній граничний вміст зв'язуючого, при якому в'язкість прямує до нескінченності і виріб надрукувати неможливо, становить 36 % (об.) або 64 % (об.) наповнювача. Оскільки обґрунтування вмісту каучука і парафіна або полімеру по критерію зберігання металевого каркасу після відгонки зв'язуючого не існує, цілком логічним буде прийнятим вміст зв'язуючого у твердосплавній суміші для виготовлення філаменту 50 % (об.), що відповідає практиці твердосплавного виробництва для отримання щільних деталей після відгонки зв'язуючого та спікання. Вміст зв'язуючого менше 50 % (об.) треба уточнювати експериментально при використанні різних видів полімерів.

Ключові слова: тверді сплави, 3D друк, високонаповнені полімери, адитивне виробництво

Виробництво твердосплавних виробів із застосуванням адитивних технологій швидко розвивається [1–3]. Особливо це актуально для ріжучого інструменту пласкої форми зі складним профілем (ціліснотвердосплавні пластини: зубонарізні, шліцеві, кутові, черв'ячні, хвостові), фасонних дискових різців або деталей фасонних штампів [6]. Безпосередньо для виготовлення твердосплавних заготовок методами 3D друку близьким за технологічною суттю (формування, відгонка зв'язуючого, спікання) є метод плавких філаментів [1–3]. В даному методі використовуються композитні шнури (філаменти) на основі полімеру, що наповнений твердосплавною сумішшю. Розплав такого філаменту в певній послідовності пошарово наноситься на поверхню стола 3D принтера, формуючи таким чином тривимірний об'єкт. До філаменту висувається ряд жорстких вимог, які добре описані в [1, 4]. Також відомо, що реологічні властивості високо наповнених полімерних розплавів в значній мірі будуть залежати від природи наповнювача, його густини та розмірів частинок, і в кожному випадку вони визначаються експериментально [5]. Але в той же час немає чіткого обґрунтування необхідного ступеня наповнення полімеру твердосплавної сумішшю для збереження каркасу після відгонки зв'язуючого.

Тому основною метою статті є попереднє визначення необхідного ступеня наповнення полімеру твердосплавними сумішами для використання в 3D друку методом плавких філаментів, який дозволить зберегти каркас після відгонки зв'язуючого.

З практики виробництва твердих сплавів відомо, що пористість пресовки при використанні синтетичного каучуку становить 50 % (об.) [6]. При цьому каркас виробу після повної відгонки зв'язуючого каучука при температурі ~ 600 °C зберігається. При вмісті каучука в пресовці 0,75 % (мас.) або 8,6 % (об.) доля об'єму пор, занятого каучуком, складає $(8,6/50) \cdot 100 = 17,2$ % (об.). Залишок об'єму пор $(50 - 17,2) = 32,8$ % (об.) заповнений повітрям. При використанні в якості зв'язуючого парафіну вміст парафіну в заготовці, виготовленій мундштучним пресуванням, складає 4–10 % (мас.) [7]. Після мундштучного пресування всі пори будуть зайняті парафіном. Густина парафіну – 0,880–0,915 г/см³. Приймавши густина парафіну – 0,9 г/см³, при 10 % (мас.) об'ємний вміст парафіну складає 62,5 % (об.). Тобто, пористість складає близько 62,5 % (об.). Отже, 37,5 % (об.) буде займати каркас, який зберігатиметься після відгонки зв'язуючого навіть при такій високій пористості. Для збереження каркасу необхідно лише повільно відганяти парафін: спочатку лише шляхом його витікання в засипку з кораксу, а потім шляхом дегазації за рахунок термічного розкладу парафіну. Ймовірно, що під час витікання парафіну відбуватиметься усадка, але такі дані ще не отримано.

Отже, виходить, що при вмісті 100 % – 62,5 % = 37,5 % (об.) твердосплавного наповнювача каркас зберігається. Максимальне наповнення буде залежати від реологічних властивостей наповненої системи і за даними [8] складає приблизно 64 % (об.) наповнювача або 36 % (об.) зв'язуючого, яке відзначається тим, що при даному ступені наповнення в'язкість системи буде прямувати до нескінченності, що не дозволить отримати розплав композитного філаменту.

За даними Івенсена, стандартна густина спеченого твердого сплаву досягається навіть пресуванням в прес-формі під натиском пальця [6]. Так, наприклад, для сплаву 94 % WC + 6 % Co: густина зразка після прикладання тиску від руки складає 4,35 г/см³, а при питомому тиску пресування в 1000 кг/см² густина становить 7,80 г/см³. При цьому питома вага спеченого сплаву становить 14,83 та 14,85 г/см³ відповідно, а ступінь пористості – 0,012 та 0,013 %. Наведені дані вказують на те, що об'ємний вміст парафіну або іншої воскоподібної речовини або термопласту може бути і значно більшим, ніж 62,5 % (об.). На основі вказаного можна зробити висновок, що вміст парафіну не є лімітуючим фактором для збереження каркасу твердосплавної заготовки після відгонки парафіну. Необхідно тільки враховувати фактичний коефіцієнт усадки. Чим більша пористість, тим більше зміна розмірів (усадка) при спіканні при переході до компактного стану.

Необхідно враховувати, що вміст зв'язуючого в філаментах, щоб забезпечити їх плавлення в соплі 3Д-принтера, повинен бути таким, щоб в філаменті не утворювався каркас. Можна вважати, що при цьому об'ємний вміст зв'язуючого повинен бути таким, щоб частинки основної фази не контактували одна з одною, або контактували в одній точці. В залежності від координаційного числа структури число точок контакту буде різним. Доля порот в простій кубічній упаковці становить 0,4764; в ОЦК –0,3955; ГЦК – 0,2595, в аморфній – 0,3630. З вказаного випливає, що при мундштучному пресуванні при 10 % (мас.) парафіна в заготовці доля порот більша, ніж в простій кубічній упаковці. Це дозволяє заготовкам при нагріванні пластично деформуватися і зберігати каркас після відгонки парафіну.

Наукового обґрунтування вмісту каучука і парафіна або полімеру по критерію зберігання металевих каркасів після відгонки зв'язуючого не існує. Але початковий ступінь наповнення для проведення досліджень або відпрацювання зв'язуючого для виготовлення філаментів може бути 50 % (об.) за аналогією до твердосплавного виробництва.

О. О. Matviichuk, V. P. Bondarenko, O. V. Ievdokymova

V. N. Bakul Institute for Superhard materials National Academy of Sciences of Ukraine

REASONING OF POLYMER BINDER CONTENT IN CEMENTED CARBIDE MIXTURE BY CRITERION OF METAL FRAME SAVING AFTER POLYMER DEBINDING

The substantiation of the content of the binder in the hard-alloy mixture, sufficient for the manufacture of fusible filaments, which are used in 3D printing by the method of layer-by-layer growth, is presented. The upper content of the polymer binder, which retains the framework after its distillation and shrinkage during sintering, is 62.5% (vol.) or 37.5% (vol.) of the carbide filler. The lower boundary content of the binder, at which the viscosity of the composite melt tends to infinity and the product cannot be printed, is 36% (vol.) or 64% (vol.) of the carbide filler. Since there is no justification for the content of rubber and paraffin or polymer according to the criterion of preserving the metal frame after distillation of the binder, it would be quite logical to accept the content of the binder in the carbide mixture for the manufacture of filaments of 50% (vol.), which corresponds to the practice of carbide production for obtaining dense parts after distillation of the binder and sintering. The content of the binder less than 50% (vol.) needs to be clarified experimentally when using different types of polymers.

Key words: carbide alloys, 3D printing, highly filled polymers, additive manufacturing

А. А. Матвийчук, В. П. Бондаренко, А.В. Евдокимова

Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ОБОСНОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ТВЕРДОСПЛАВНОЙ СМЕСИ ПО КРИТЕРИЮ СОХРАНЕНИЯ КАРКАСА ПОСЛЕ ОТГОНКИ ПОЛИМЕРА

Представлено обоснование содержания связующего в твердосплавной смеси, достаточного для изготовления плавких филаментов, которые применяются в 3D печати методом послойного наращивания. Верхнее содержание полимерного связующего, при котором сохраняется каркас после его отгонки и происходит усадка при спекании, составляет 62,5 % (об.) или 37,5 % (об.) твердосплавного наполнителя. Нижнее граничное содержание связующего, при котором вязкость композитного расплава стремится к бесконечности и изделие напечатать невозможно, составляет 36 % (об.) или 64 % (об.) твердосплавного наполнителя. Поскольку обоснования по содержанию каучука и парафина или полимера по критерию сохранения металлического каркаса после отгонки связующего не существует, совершенно логичным будет принять содержание связующего в твердосплавной смеси для изготовления филаментов 50 % (об.), что соответствует практике твердосплавного производства для получения плотных деталей после отгонки связующего и

спекания. Содержание связующего меньше 50 % (об.) необходимо уточнять экспериментально при использовании разных видов полимеров.

Ключевые слова: твердые сплавы, 3D печать, высоконаполненные полимеры, аддитивное производство

Література

1. Lengauer W., Duretek I., Fürst M., Schwarz V., Gonzalez-Gutierrez J., Schuschnigg S., Morrison V. Fabrication and properties of extrusion-based 3D-printed hardmetal and cermet components // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2019. – V. 82. – P. 141–149; <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.04.011>.
2. Yang Y., Zhang C., Wang D., et al. Additive manufacturing of WC–Co hardmetals: a review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* – 2020. – V. 108. – P. 1653–1673; <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05389-5>.
3. Бондаренко В.П., Матвійчук О.О., Євдокимова О.В., Шестаков С.І. 3D-технологія заготівельного тврдосплавного виробництва // Сучасні питання виробництва та ремонту в промисловості і на транспорті: Матеріали Міжнародного науково-технічного семінару, 15–19 березня 2021 р., м. Львів. – Київ: АТМ України, 2021. – 144 с.
4. Gonzalez-Gutierrez J., Cano S., Schuschnigg S., Kukla C., Sapkota J., Holzer C. Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives // *Materials*. – 2018. – V. 11, N 5. – P. 840. <https://doi.org/10.3390/ma11050840>.
5. Kukla C., Slemenik P., L., Bek M., Gonzalez-Gutierrez J., Holzer C. Influence of filler types onto the viscosity of highly filled polymers // A Pontes (Hrsg.), *International Conference on Polymers and Moulds Innovations: Conference Proceedings*. – Bd. 8. – Guimaraes, Portugal, 2018. – P. 120.
6. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
7. Аксенов Г.И. Основы порошковой металлургии. – Куйбышев: Куйбышевское книжное издательство, 1962. – 192 с.
8. Ким В. С., Скачков В. В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. – М.: Химия, 1988. – 240 с.

Надійшла 09.08.21

References

1. Lengauer, W., Duretek, I., Fürst, M., et al. (2019). Fabrication and properties of extrusion-based 3D-printed hardmetal and cermet components. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 82, 141–149.
2. Yang, Y., Zhang, C., Wang, D. et al. (2020). Additive manufacturing of WC–Co hardmetals: a review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 108, 1653–1673.
3. Bondarenko, V.P., Matviichuk, O.O., Ievdokymova, O.V., & Shestakov, S.I. (2021). 3D-tekhnologiiia zahotivelnogo tverdosplavnoho vyrobnytstva [3D-technology of hard metal procurement production] Proceedings from Modern issues of production and repair in industry and transport'21: *Mizhnarodnyi naukovo-tekhnichnyi seminar (15–19 bereznia 2021 roku)* – *International scientific and technical seminar*. Kyiv: ATM Ukraine [in Ukrainian].
4. Gonzalez-Gutierrez, J., Cano, S., Schuschnigg, S., et al. (2018). Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives. *Materials*, 11, 5, 840.

5. Kukla, C., Slemenik P., L., Bek, M. et al. (2018). Influence of filler types onto the viscosity of highly filled polymers. Proceedings from International Conference on Polymers and Moulds Innovations'18, 8, 120.
6. Tretyakov V.I. (1976). *Osnovy metallovedeniia i tekhnologii proizvodstva spechennykh tverdyykh splavov* [Fundamentals of metal science and technology for the production of sintered hard alloys]. Moscow: Metallurgiya [in Russian].
7. Aksenov G.I. (1962). *Osnovy poroshkovoy metallurgii* [Fundamentals of Powder Metallurgy]. – Kuibyshev: Kuibyshevskoe knizhnoe izdatelstvo [in Russian].
8. Kim V. S., & Skachkov V. V. (1988). Disperhirovaniye i smesheniye v protsessakh proizvodstva i pererabotki plastmass [Dispersion and mixing in the processes of production and processing of plastics]. Moscow: Khimiya [in Russian].

УДК 669.018.25.002.35

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-371-378

Н.В. Литошенко, В.П. Ботвинко, кандидати технічних наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
вул.Автомобільна, 2, м. Київ, 04074; e-mail: tverdospлав@ism.kiev.ua*

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЗПОДІЛУ ЛЕГУЮЧИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ КРУПНОЗЕРНИСТОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ WC–20%Co

Завдання наукового дослідження полягає в тому, щоб встановити розподіл легуючих карбідів TaC і Cr₃C₂ в крупнозернистому твердому сплаві WC–20% Co та оцінити вплив легування на мікроструктурні параметри (середній розмір карбідних зерен, коефіцієнт варіації розмірів зерен, коефіцієнт суміжності карбідної фази, середній розмір кобальтових проширків, питому площу міжзеренної і міжфазної поверхонь) та на фізико-механічні властивості (густина, твердість, границі міцності при випробуванні на стиск, розтяг, згин та тріщиностійкість) крупнозернистого твердого сплаву WC–20% Co.

Виготовлення нових легованих твердих сплавів WC–20% Co, використовуваних для пар тертя і інструменту поліпшить їх експлуатаційні властивості.

Ключові слова: *крупнозернистий твердий сплав WC–20%Co, легуючі добавки Cr₃C₂, TaC, структурні параметри, фізико-механічні та експлуатаційні властивості.*

Вступ

Проблемі підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей твердих сплавів в залежності від умов їхнього застосування за рахунок введення різних легуючих елементів присвячено багато робіт [1]. Огляд сучасних публікацій [1, 2] свідчить про те, що тверді сплави, леговані карбідами Cr₃C₂, TaC, завдяки своїм властивостям знаходять все більше застосування для обробки матеріалів та для пар тертя.

Оскільки завдяки легуванню збільшується границя текучості кобальтової зв'язки, міцність міжфазних границь, якість міжкарбідних границь, удосконалюються форма і розмір зерен WC [3], то для посилення позитивного впливу легуючих карбідів необхідно проведення додаткових досліджень. Питання про механізм цього впливу до кінця не вивчене і на сьогодні залишається дискусійним. Дані про характер розподілу легуючих елементів в структурних складових твердих сплавах також є дуже суперечливими.