

12. Splavy tverdye spechennye. Metod opredeleniia plotnosti [Hard sintered alloys. Density determination method]. (1974). *HOST 20018-74 from 01th January 1976*. Moscow: Hosudarstvennyi komitet SSSR po standartam [in Russian].
13. Splavy tverdye spechennye. Metod opredeleniia tverdosti po Rokvellu [Hard sintered alloys. Rockwell hardness method]. (1974). *HOST 20017-74 from 01th January 1976*. Moscow: Hosudarstvennyi komitet SSSR po standartam [in Russian].
14. Yermolenko, N.F., & Efros M.D. (1971). *Regulirovanie poristoi struktury oksidnykh adsorbentov i katalizatorov [Regulation of the porous structure of oxide adsorbents and catalysts]*. Minsk: Navuka i tekhnika [in Russian].
15. Prihotovlenie rastvora sinteticheskogo kauchuka v benzine [Preparation of a solution of synthetic rubber in gasoline]. (1979). *Tekhnologicheskaiia instruktsiia 25000.20063*. Kiev: ISM im. V.N. Bakulia AN USSR [in Russian].
16. Zameshivaniye tverdosplavnykh smesey [Mixing carbide mixtures]. (1980). *Tekhnologicheskaiia instruktsiia 25000.20072*. Kiev: ISM im. V.N. Bakulia AN USSR [in Russian].
17. Dymov, A.M. (1964). *Tekhnicheskii analiz. (Metody opredeleniia sodержaniia elementov.) [Technical analysis. (Methods for determining the content of elements)]*. Moscow: Metallurhiia [in Russian].

УДК 621.762

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-259-265

Н. В. Литошенко, О. О. Матвійчук, І. В. Андреев, кандидати технічних наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074 м. Київ, Україна, e-mail: lytnat@ukr.net

ОЦІНКА МІЦНОСТІ ТА ПЛАСТИЧНОСТІ ВИСОКОМОДУЛЬНИХ СКЕЛЕТНИХ КОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПРОСОЧУВАННЯ

Завдання наукового дослідження полягає в тому, щоб оцінити рівень міцності за умови випробування на стиск металокерамічного композиту, виготовленого з пористої високомодульної скелетної структури на основі WC методом просочування. А також дослідити залежність границь міцності σ_e , пружності σ_e , граничного значення пластичної деформації ϵ_{pf} , питомих робіт загальної A і пластичної A_p деформації від параметрів мікроструктури композитів даного класу.

Встановлено, що у випадку, коли пористий скелет WC(Co) просочено кобальтом (композит з максимальною міцністю), σ_e і σ_c слабо залежать від розміру зерна WC (в діапазоні від 20 до 80 мкм) і товщини кобальтового покриття δ (від 1,11 мкм до 7,6 мкм). Пластичність же суттєво зростає зі збільшенням d_{WC} і δ . Аналогічно змінюються значення A і A_p . Застосування запропонованого аналітичного методу математичного моделювання допомагає встановити оптимальні структуру, фазовий склад та технологічні параметри при розробці нових матеріалів.

Ключові слова: *високомодульний скелетний композит на основі WC, міцність, пластичність, структурні характеристики, просочування, аналітичний метод.*

Вступ

В Інституті надтвердих матеріалів імені В. Н. Бакуля НАН України (ІНМ) проводилися дослідження, спрямовані на отримання нових металокерамічних композитів на основі ультракрупнозернистих порошків карбиду WC, розміри частинок яких значно вищі за 10 мкм

[1]. Продемонстровано великий потенціал цих матеріалів для практичного застосування, оскільки пористі скелетні структури, побудовані на основі таких порошоків W та WC, можуть бути інфільтровані розплавами металів, сплавів та органічними матеріалами, що надає їм різних специфічних функціональних властивостей.

Встановлено [2], що використання ультракрупнозернистого порошку WC полегшує нанесення на його частинки безперервного пластичного покриття, що істотно змінює їхню взаємодію в процесі ущільнення та спікання. Отже, відкриваються нові можливості для отримання принципово нових структур металокерамічних композитів. Особливе значення має виробництво композитів з двома різними зв'язуючими фазами – у цьому випадку частинки з'єднані одним матеріалом, а пори заповнені іншим (металом, сплавом, керамікою або органічною речовиною). Використання таких композитних матеріалів, наприклад, для пар тертя, змащених малов'язкими рідинами (вода, бензин, гас, дизельне паливо, кислоти, луки та ін.) призводить до перерозподілу контактного тиску між елементами конструкцій, оскільки модуль пружності WC у кілька разів більший, ніж у сполучного металу. Коефіцієнт тертя між частинками WC змінюється за рахунок нанесення на їхню поверхню покриття або зв'язуючої фази, що заповнює пори і таким чином сприяє підвищенню зносостійкості та корозійної стійкості, а також граничних значень пластичної деформації досліджуваних твердих сплавів [3].

В [2] досліджено вплив структурних параметрів на руйнуюче навантаження під час випробування на стиск частинок WC розміром 80/40 мкм з пластичними покриттями з кобальту, нікелю і міді. А також встановлено закономірності впливу технологічних параметрів під час пресування і спікання на формування мікроструктури пористих скелетних матеріалів, спечених з отриманих частинок. За допомогою математичного моделювання визначено залежність міцності на стиск від мікроструктурних параметрів розглянутих пористих скелетних структур. Отже, дослідження високомодульних скелетних композитів, отриманих методом просочування, є логічним продовженням попередніх робіт.

Вдосконалення методів оцінювання механічних властивостей досліджуваних високомодульних твердих сплавів є актуальним та має велике практичне значення. Оптимізуючи підбір фазових складових та структурних характеристик цих матеріалів, можна суттєво вплинути на підвищення працездатності виготовлених з них деталей та конструкцій. Постійне ускладнення структури трифазного композиту вимагає відповідного розвитку аналітичних алгоритмів для проведення математичного моделювання. Огляд сучасних публікацій свідчить про те, що ця проблема залишається невирішеною. Отже, метою роботи було за допомогою запропонованих розрахункових алгоритмів оцінити рівень міцності за умови випробування на стиск композиту, виготовленого з пористої високомодульної скелетної структури WC(Co) методом просочування. А також дослідити залежність границь міцності σ_c , пружності σ_e , граничного значення пластичної деформації ϵ_{pf} , питомих робіт загальної A і пластичної A_p деформацій від параметрів мікроструктури композитів даного класу.

Експериментальні дослідження

За допомогою розробленої методики з ультракрупнозернистих порошоків WC (80/40 мкм), на частинки яких попередньо нанесено покриття з Cu, Ni, Co, було виготовлено дослідні зразки циліндричної форми і спечено за температур досягнення твердо- і рідкофазного стану металевої фази. Встановлено, що у разі рідкофазного спікання відбувалася самочинна структуризація матеріалів з WC(Ni), WC(Co) та WC(Cu). Формувалася скелетна структура, пори довільної форми якої були обмежені ланцюжками з частинок WC, скріплених манжетами пластичного металу.

Механізм руйнування під час стискання пористого композиту WC(Cu) суттєво відрізнявся від такого для WC(Ni) або WC(Co). Так, у першому випадку зі збільшенням тиску

до критичного значення стадія крихкого руйнування не виявлялася, а пластичне руйнування по одній площині ковзання переходило у пластичне руйнування по кількох площинах. Натомість у другому – крихке руйнування по декількох площинах стрибкоподібно переходило у пластичне руйнування по кількох площинах.

Оскільки двофазні пористі скелетні структури WC(Ni), WC(Co) мали міцність при випробуванні на стиск (в залежності від тиску пресування та температури спікання) в 3–10 разів більшу, ніж однофазні з порошків WC без покриттів, вони були використані для



Рис. 1. Характерний вигляд зразка з WC(Co) після просочення міддю

просочування розплавом металів. Експериментально встановлено, що для оптимального просочування пористих скелетних структур, наприклад, міддю за температури 1120 °C необхідно забезпечити витримку протягом 1 хв., а швидкість нагріву – 18°C/хв. Просочуючий метал брали з надлишком для заповнення всіх пор, враховуючи зміну розмірів зразка внаслідок різних КТР фаз. На рис. 1 представлено зразок після просочення міддю.

Мікроструктури просочених міддю зразків з WC(Ni) і WC(Co) практично не відрізнялися між собою (рис. 2).

Циліндричні зразки просочених матеріалів зі скелетною структурою на основі WC(Co), WC(Ni) з розміром частинок 80/40 мкм шліфували по торцях і діаметру та випробовували на стиск. У випадку тонкого (0,6 мкм) покриття частинок WC кобальтом і нікелем та просочення міддю, під час випробування зразки руйнувалися на дві частини (рис. 3). Гранична пластична деформація ϵ_{pf} при цьому складала 12–14 %. Міцність на стиск зразків,

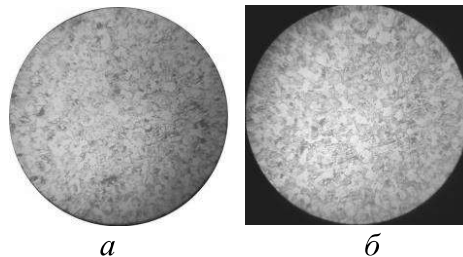


Рис. 2. Просочені міддю скелетні структури, отримані за умови пресування під тиском $p_{np}=200$ МПа, з різними покриттями частинок WC: а – WC(Ni); б – WC(Co)



Рис. 3. Руйнування просоченого міддю зразка WC(Co) (3,2 % Co по масі)

спресованих за більших тисків, збільшувалася. Так, наприклад, зразки WC(Co) (3,2 % Co по масі), просочені міддю за умови пресування під тиском $p_{np}=200$ МПа, мали границю міцності $R_{cm}=770$ МПа, а усадку $\Delta=13$ %. Для зразків з WC(Ni) (3,5 % Ni по масі), просочених міддю та спресованих з

$p_{np}=250$ МПа, отримали $R_{cm}=900$ МПа і $\Delta=14,6$ %.

Просочення скелетних структур з WC(Co) з товстим (7 мкм) кобальтовим покриттям, спечених за температури 1150 °C, призвело до того, що пластична деформація при випробуванні на стиск збільшилася. Мідь частково була видавлена з пор, а навколо зразка в результаті утворилася оболонка товщиною 1–2 мм. (рис. 4). Так, в зразках WC(Co) (28,4 % Co



Рис. 4. Зразки WC(Co) (28,4 % Co по масі) після випробування на стиск: а – $p_{np}=50$ МПа; б – $p_{np}=100$ МПа

по масі), спресованих перед спіканням з $p_{пр}=50$ МПа, границя міцності $R_{cm}=900$ МПа, а усадка $\Delta=40$ %, тоді як за умови пресування тиском $p_{пр}=100$ МПа міцність збільшилася до $R_{cm}=1200$ МПа, а усадка склала 35 %. Відносно висока міцність на стиск композитів зі скелетною структурою з крупнозернистого WC(Co), просоченого міддю, поряд з низьким коефіцієнтом тертя вказують на значну перспективу використання даного композита в промисловості.

Для встановлення оптимальних параметрів мікроструктури та фазового складу при розробці нових високомодульних композитних матеріалів даного класу був застосований метод математичного моделювання.

Теоретичні дослідження

Для оцінки міцності і пластичності при випробуванні на стиск твердого сплаву, виготовленого з пористої високомодульної скелетної структури WC(Co) методом просочування, запропоновано аналітичний алгоритм, пов'язаний з розв'язанням модельної задачі термопружності [4]. Вважалось, що покриті металом зерна WC утворюють скелет з відповідним значенням коефіцієнта суміжності C , а об'ємний вміст фази, використаної для просочування, відповідає початковій пористості основи композиту. Розрахунки проведено для твердого сплаву, пористий скелет якого просочувався кобальтом, що за даними [2] відповідає композиту даного класу з максимальною міцністю.

Для обчислень використовуються: пружні модулі і КТР кобальтової зв'язки ($\mu = 81,5$ ГПа, $K = 187,3$ ГПа, $\alpha = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [5] і карбідної фази ($\mu = 301$ ГПа, $K = 392$ ГПа, $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [6]; різниця між кімнатною температурою і температурою, за якої починають виникати залишкові термічні напруження в процесі охолодження на кінцевій стадії спікання $T = -700 \text{ K}$ [7]. Вихідними даними обчислювального алгоритму є границя міцності σ_c , границя пружності σ_e , граничне значення пластичної деформації $\varepsilon_{p,f}$, питома робота загальної деформації A і питома робота пластичної деформації A_p .

Залежність пластичної деформації ε_p від зовнішнього напруження σ , отримана за алгоритмом з [4], з достатньою точністю апроксимується виразом

$$\varepsilon_p = a_0 + a_1\sigma + a_2\sigma^2 + a_3\sigma^3, \quad (1)$$

де ε_p вимірюється в процентах.

Результати обчислень для деяких значень середнього розміру карбідних зерен d_{WC} , товщини покриття δ та об'ємного вмісту зв'язки $V_{Co}=0,3$ наведено в табл. 1 і табл. 2.

Таблиця 1. Значення коефіцієнтів у виразі (1) для ε_p

d_{WC} , мкм	δ , мкм	a_0	a_1	a_2	a_3
20	1,90	-0,130	0,572	-0,886	0,509
20	1,11	-0,192	0,627	-0,689	0,277
80	7,60	-3,808	15,862	-21,972	10,194
80	4,44	-0,935	3,724	-4,965	2,260

Таблиця 2. Деформаційні характеристики при стисканні високомодульних композитів WC(Co), отриманих методом просочування

d_{WC} , мкм	δ , мкм	σ_e , ГПа	σ_c , ГПа	$\varepsilon_{p,f}$, %	A_p , МДж/м ³	A , МДж/м ³
20	1,90	0,55	1,44	0,37	4,47	6,80
20	1,11	0,65	1,50	0,13	1,64	4,07
80	7,60	0,60	1,40	3,36	41	43
80	4,44	0,60	1,45	0,92	11	14

Характерними особливостями отриманих результатів (табл. 2) є наступне. Границя міцності σ_c не суттєво залежить від таких мікроструктурних параметрів, як середній розмір карбідних зерен d_{WC} і товщина металевого покриття карбідних частинок δ . Отже, міцність ультракрупнозернистих твердих сплавів при стисканні мало змінюється зі збільшенням середнього розміру d_{WC} від 20 мкм. Протилежна тенденція спостерігається для пластичності $\varepsilon_{p,f}$ і питомої роботи деформації. Ці характеристики сильно залежать від d_{WC} і δ , збільшуючись при зростанні останніх. Відомо, що питомі роботи деформації A_p і A належать до енергетичних характеристик матеріалу, які визначаються роботою зовнішніх сил, що деформують зразок під час механічного випробовування. Значення цих характеристик обумовлюють також в'язкість матеріалу [8].

Висновки

1. Створено аналітичний алгоритм для дослідження міцності і пластичності високомодульного скелетного композиту, що виготовляється методом просочування. В результаті проведених розрахунків для випадку, коли пористий скелет WC(Co) просочено кобальтом, що відповідає композиту з максимальною міцністю, виявлено, що границі пружності і міцності слабо залежать від розміру зерна WC (в діапазоні від 20 до 80 мкм) і товщини кобальтового покриття δ (від 1,11 мкм до 7,6 мкм), в той час як пластичність суттєво зростає зі збільшенням d_{WC} і δ . Аналогічно змінюються і такі енергетичні характеристики матеріалу як питомі роботи пластичної і повної деформацій. Так, наприклад, для композиту з об'ємним вмістом зв'язки $V_{Co}=0,3$ і $d_{WC}=80$ мкм збільшення товщини покриття з 4,44 мкм до 7,6 мкм підвищує питому роботу пластичної деформації майже в 4 рази (з 11 до 41 МДж/м³).

2. Порівняння експериментальних значень міцності просочених зразків з теоретичними даними показало, що міцність отриманих зразків приблизно на 20% менша за розраховану, що обумовлює необхідність проведення додаткових досліджень.

3. Висока міцність при стиску композитів зі скелетною структурою з крупнозернистого WC(Co), просоченого міддю, поряд з низьким коефіцієнтом тертя вказують на значну перспективу використання даного композита в промисловості.

N.V. Lytoshenko, O.O. Matvichuk, I.V. Andreiev

V.M. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

ESTIMATION OF STRENGTH AND PLASTICITY OF HIGH-MODULAR SKELETAL COMPOSITES OBTAINED BY IMPREGNATION METHOD

The task of the scientific research is to evaluate the level of strength under the conditions of compression testing of a hard alloy made of a porous high-modulus skeletal structure based on WC by the seepage method. It is also to investigate the dependence of the limits of strength σ_c , elasticity σ_e , the limit value of plastic deformation $\varepsilon_{p,f}$, specific works of general deformation A and plastic deformation A_p on the parameters of the microstructure of composites of this class.

It was established that in the case when the porous WC(Co) skeleton is impregnated with cobalt (composite with maximum strength), σ_c and σ_e weakly depend on the size of the WC grain (in the range from 20 to 80 μm) and the thickness of the cobalt coating (from 1, 11 μm to 7.6 μm). Plasticity, on the other hand, increases significantly with an increase in d_{WC} and δ . A and A_p change in the similar way. The application of the proposed analytical method of mathematical modeling helps to establish the optimal structure, phase composition and technological parameters during the development of new materials.

Key words: *high-modulus skeletal composite based on WC, impregnation method, strength, plasticity, structural characteristics, analytical method.*

Література

1. Bondarenko V.P., Andreyev I.V., Savchuk I.V., Matviichuk O.O., Ievdokymova O.V., Galkov A.V. Recent researches on the metal-ceramic composites based on the decamicron-grained WC // *Int. J. Refract. Hard. Met.* –2013. –V. 39. – P. 18–31.
2. Андреев І.В., Матвійчук О.О., Литошенко Н.В., Гнатенко І.О., Євдокімова О.В. Мікроструктура і властивості пористих скелетних композитів на основі ультракрупнозернистого карбіду вольфраму з металевим покриттям // *Надтверді матеріали.* – 2022. – № 4. – С. 49–61.
3. Бондаренко В.П. Триботехнические композиты с высоко модульными наполнителями. – К.: Наукова думка, 1987. – 232 с.
4. Головчан В.Т., Литошенко Н.В. О прочности твердых сплавов системы WC–Co // *Современные спеченные твердые сплавы / Н.В. Новиков (ред.). – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2008. – С. 298–312.*
5. Литошенко Н.В. Оценка условного предела упругости твердого сплава WC–Co при растяжении // *Проблемы прочности.* – 1999. – № 6. – С. 116–122.
6. 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. – V.41, N. 5. – P. 364–368.
7. 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.
8. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. Часть 1. Деформация и разрушение – М: Машиностроение. – 1974. –472 с.

Надійшла 12.08.22

References

1. 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. J. Refract. Hard. Met.* 39, 18–31.
2. Andreyev, I.V., Matviichuk, O.O., Lytoshenko, N.V., et al. (2022). Mikrostruktura i vlastuvosti porustuh srtletnuh kompozitiv na osnovi ultrokрупnozernustogo karbidu volframu z metalevum pokruttam [Microstructure and properties of porous skeletal composites based on the ultracoarsegrained tungsten carbide with metal coating]. *Nadtverdi materialu – Superhard materials*, 4, 1–14. [in Ukrainian].
3. Bondarenko, V.P. (1987). *Tribotekhnicheskie kompozity s vusokomodulnumi napo-lnitelami [Tribotechnical composites with high modulus fillers].*– Kiev: Naukova dumka [in Russian].
4. Golovchan, V.T., & Lytoshenko, N.V. (2008). O prochnosti tverdukh splavov sistemy WC–Co [On the strength of hard alloys of the WC– system Co]. *Sovremennye spechennye tverdye splavy [Modern Sintered Carbide].* N.V. Novikov (Ed.); ISM im. V.N. Bakulia NAN Ukrainy. Kiev [in Russian].
5. Lytoshenko, N.V.(1999).Otsenka uslovnoho predela upruhosti tverdoho splava WC–Co pri rastahenii [Estimation of the conditional elastic limit of the hard alloy WC–Co during stretching]. *Problemy prochnosti – Strength issues*, 6, 116–122 [in Russian].
6. Bondarenko, V.P., & Litoshenko N.V. (2019). Residual thermal stresses in a three-phase cermet composite with a layer-structured refractory component. *J. Superhard Mater.*, 41, 5,

364–368.

7. Tumanov, V.I., Kreimer, G.A., & Safonov, O.S. (1969). Prochnostnye i plasticheskie svoictva tverdyh splavov WC–Co pri szhatii [Durability and plasticity properties of WC–Co hard alloys under compression.] *Izvestiia AN SSSR. Metalurhiia – Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Metallurgy*, 4, 249–252 [in Russian].
8. Fridman, J.B. (1974). *Mekhanicheskie svoistva metalov [Mechanical properties of metals]*. (Vols. 1–2). M.: Mashinostroenie [in Russian].

УДК 544.1;538.9

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-265-271

С.О. Лисовенко¹, **О.С. Роїк²**, кандидати хімічних наук **І.О. Гнатенко¹**,
І.В. Андреев¹, **О.С. Осіпов¹**, кандидати технічних наук

¹*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, e-mail: gnatenko_i@ukr.net*

²*Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка,
просп. Академіка Глушкова 4, 03127 м. Київ, Україна*

ОСОБЛИВОСТІ РЕНТГЕНОГРАФІЧНОГО ВИВЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ СПЕЧЕНОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ WC–6Co, ОБРОБЛЕНОГО В АПАРАТІ ВИСОКОГО ТИСКУ ТИПУ «ТОРОЇД»

Тверді сплави системи WC–6Co, що застосовуються для виготовлення матриць типу «ковадло із заглибленням» в апаратах високого тиску, працюють в умовах циклічних навантажень під високим тиском (до 1–10 ГПа) та високою температурою (1000–1700 °C). Тому важливою задачею роботи було визначити зміни у фазовому складі матеріалу або в окремих його компонентах, що працюють за таких умов. Для цього застосовували рентгенографічний метод аналізу матеріалів. Встановлено, що в результаті дії високого тиску (8 ГПа) та високої температури (1550 °C в 1 та 2 цикли навантаження) на твердий сплав фазовий склад матеріалу залишається незмінним, нових фаз не виникає. В результаті аналізу помічено відмінності в отриманих результатах у залежності від якості підготовки поверхні зразка перед проведенням зйомки. Тому в даній роботі показано вплив якості обробки поверхні досліджуваних зразків на визначення їх фазового складу. Чим вища якість підготовленої поверхні, тобто поверхні зразка де готувався шліф (дзеркальна поверхня без подрятин та з мінімальною шорсткістю, менше 1 мкм), тим точнішими будуть результати вимірювання ширини піків, а також їх кількість та якість. При зйомці поверхні зразка твердого сплаву WC–6Co безпосередньо після грубого шліфування алмазними кругами зернистістю більше 120 мкм було отримано рентгенограми з широкими піками, що призводило до злиття близько стоячих.

Ключові слова: *рентгенофазовий аналіз, твердий сплав, шорсткість поверхні, ширина піків, апарат високого тиску, обробка під тиском*

Тверді сплави часто застосовуються як конструкційні елементи в апаратах високого тиску (АВТ) при синтезуванні різного роду матеріалів (синтетичні алмази, кубічний нітрид бору та матеріали на його основі, алмазні композиційні твердосплавні матеріали та інше). Зазвичай, це матриці різних типів (чечевиця, ковадло із заглибленням) в апаратах високого тиску типу «Тороїд» або пуансони в багатопуансонних апаратах високого тиску типу *Walker* або типу *Kawai*, що працюють в умовах високих тисків (до 10 ГПа) та високих температур (до 2000 °C) і