

УДК 669.018.25

**І. О. Гнатенко**, канд. техн. наук; **В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України;  
**О. І. Боримський, І. В. Андреев**, кандидати технічних наук

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

### **ВПЛИВ ТЕРМОБАРИЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ ТВЕРДОГО СПЛАВУ WC—4Co**

*Наведено результати досліджень обробки твердого сплаву WC—4Co в умовах високого тиску (4,5 ГПа) і температури (1310–1450 °С). Обробку попередньо спечених у вакуумі зразків здійснювали в апараті високого тиску. Дослідження мікроструктури зразків твердого сплаву здійснювали методами металографічного аналізу. Показано, що термобарична обробка твердого сплаву призводить до зниження рівня пористості та зменшення дефектів у структурі обробленого в умовах високого тиску твердого сплаву. Результати дослідження можуть бути корисними в галузі розробки конструкційних елементів апаратів високого тиску для синтезу та спікання надтвердих матеріалів.*

**Ключові слова:** *твердий сплав, спікання, високий тиск, структура.*

#### **Актуальність роботи**

Спечені тверді сплави системи WC—Co часто застосовуються як елементи конструкцій різних інструментів і обладнання. Незважаючи на широкий спектр знань та відомостей про природу, властивості, особливості виготовлення твердих сплавів, які дають змогу отримувати сплави з високими експлуатаційними характеристиками, підвищення їхньої якості є досі актуальним завданням. З метою підвищення якості твердого сплаву використовують різні технологічні прийоми, такі як легування карбідами тугоплавких металів, термокомпресійна та термічна обробки.

Відомо, що термокомпресійна обробка сприяє зменшенню залишкової мікропористості твердих сплавів, що може утворюватись внаслідок багатьох технологічних факторів під час спікання. Термокомпресійна обробка істотно підвищує експлуатаційні властивості металообробного інструменту [1–3]. Термічна обробка дає змогу підвищити експлуатаційну стійкість робочих елементів апаратів високого тиску (АВТ) у декілька разів [4, 5]. Вплив термокомпресійної обробки на властивості робочих елементів АВТ вивчено недостатньо. Основним матеріалом, що застосовується для виготовлення робочих елементів апаратів високого тиску (до 12 ГПа) є сплав типу WC—Co із вмістом кобальту 3–8% (за масою). Вивчення змін структурних характеристик твердих сплавів, що працюють в умовах високих тисків, є актуальним завданням з погляду розуміння процесів, що відбуваються у твердому сплаві, а також визначення способів підвищення експлуатаційної стійкості конструкційних елементів апаратів високого тиску. У цій роботі здійснено спробу аналізу впливу високого тиску (4,5 ГПа) за різних температур (1310 °С, 1380 °С та 1450 °С) на структурні характеристики твердого сплаву WC—4Co.

#### **Методика експерименту**

Для проведення досліджень щодо впливу високого тиску на структуру і властивості твердого сплаву типу WC—4Co було виготовлено зразки сплаву методом вакуумного спікання. Приготування дослідних зразків здійснювали за загальноприйнятою методикою. Порошки карбіду WC та Co у відповідних пропорціях було розмелено у кульовому млині

протягом 48 годин. Отриману суміш пластифікували шляхом замішування з розчином каучуку в бензині. Пресування зразків  $\varnothing$  10 мм і  $h=10$  мм проводили на гідравлічному пресі з тиском 200 МПа. Температура спікання становила 1470 °С, витримка – 30 хв. Тиск газового середовища під час спікання становив 2,6 Па. Розміри спечених зразків після спікання становили  $\varnothing$  8 мм;  $h=8$  мм. Коефіцієнт усадки становив 1,25. Спечені зразки піддавалися обробці тиском в АВТ типу «ковадло з заглибленням». Тиск під час обробки становив 4,5 ГПа за температури 1310; 1380 та 1450 °С, витримка становила 60 с.

На досліджуваних зразках до (зразок № 1) і після обробки тиском (зразки №№ 2–4) на мікроскопі МИМ-8 при збільшенні  $\times 1000$  визначали структурні характеристики: мікропористість, вміст вільного вуглецю, наявність  $\eta_1$ - фази, товщина прошарків Со-зв'язки, середній розмір карбідного зерна та рівномірність їхнього розподілу. Виявлення структури здійснено шляхом хімічного травлення поверхні шліфа зразків реактивом «Муракамі» (4 хв.) та насиченим розчином хлорного заліза  $\text{FeCl}_3$  в соляній кислоті (0,5 хв.) [6]. Для визначення структурних характеристик твердих сплавів, таких як середній розмір зерен карбідної фази ( $d_{WC}$ ) та товщина кобальтових прошарків ( $l_{Co}$ ), аналізували 5 полів зору (розмірами 60 $\times$ 60 мкм) для кожного зразка. Результати вимірювань зводили до таблиць.

#### Результати металографічного дослідження

Встановлено, що  $\eta_1$ - фаза у всіх зразках відсутня (рис. 1).

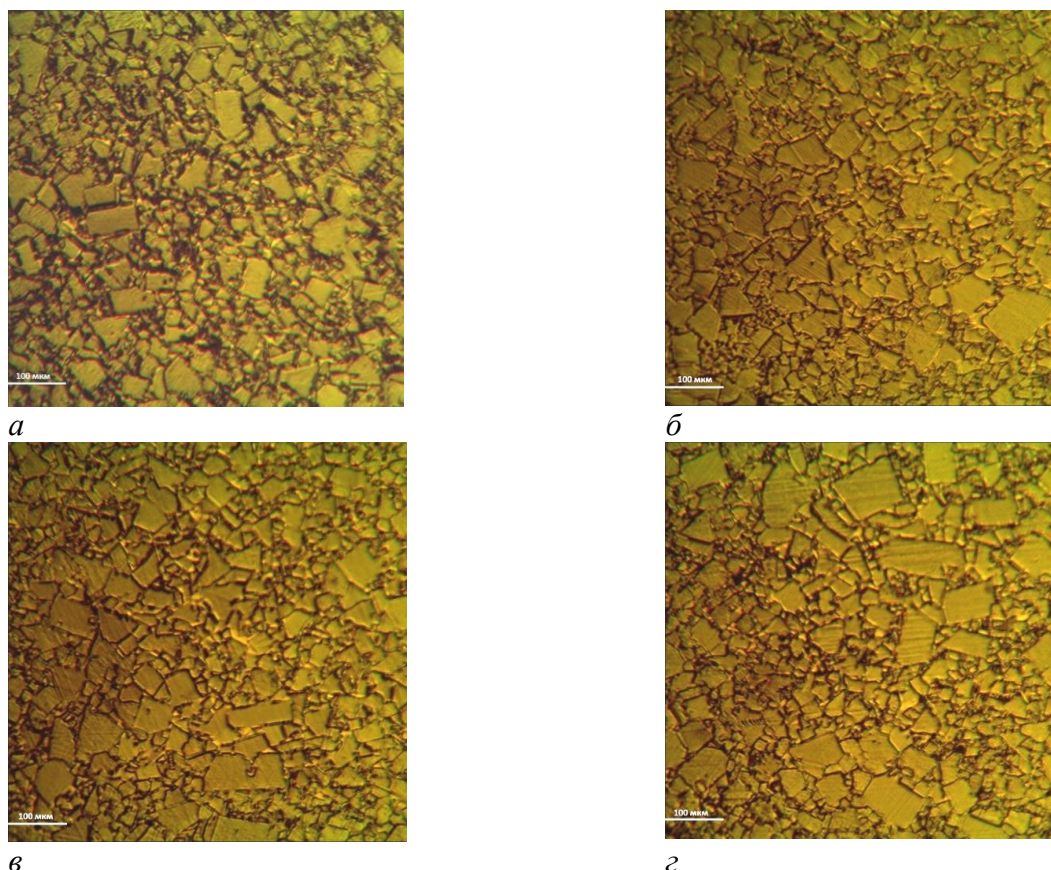


Рис. 1. Мікроструктура твердого сплаву WC–4Co: а – вихідний, б–г – оброблений тиском за температури: б – 1310 °С; в – 1380 °С; г – 1450 °С

З рис. 1 видно, що структура вільно спеченого сплаву WC–4Co дещо відрізняється від сплавів, допечених під тиском.

Значення пористості, вмісту графіту і середнього розміру зерна WC наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Результати металографічних досліджень зразків твердих сплавів WC–4Co, спечених за різних умов

№ зразка	Умови спікання	Пористість %	Вміст графіту	Середній розмір зерна WC, $d_{WC}$ , мкм
1	Вільне спікання у вакуумі, 1470 °C	A 4-0,06	0,4 %	2,9
2	Вільне спікання у вакуумі + баротермічна обробка, 1310 °C	A 1-0,02; A 2-0,04	немає	3,1
3	Вільне спікання у вакуумі + баротермічна обробка, 1380 °C	A 1-0,02	немає	3,2
4	Вільне спікання у вакуумі + баротермічна обробка, 1450 °C	A 1-0,02	немає	3,4

З табл. 1 видно, що за умови прикладення тиску загальна пористість зразка зменшується з 0,06 % (вільно спечений сплав) до 0,02 % (допечені під тиском сплави). Розміри мікропор до 10 мкм (A1 за шкалою пористості). У структурі вихідного зразка (вільно спечений сплав) наявний графіт, а в зразках, допечених під тиском, графіту не виявлено. Також було встановлено, що середній розмір зерен карбїду вольфраму у досліджуваних зразках після обробки тиском дещо збільшується, причому чим вища температура допїкання, тим більший середній розмір зерна. Проте зміна середнього розміру не суттєва і змінюється в межах однієї зернистості сплаву. Розподіл за розмірами карбїдних зерен в досліджуваних сплавах наведено на рис. 2, 3.

З рис. 2, 3 випливає, що розподіл зерен WC вихідного сплаву і сплавів після допїкання подібні. Водночас слід зазначити, що у вихідного сплаву та сплаву, допеченого за температури 1310 °C, у структурі наявні зерна розмірами до 1 мкм, а в сплавах, допечених за більш високих температур, вони відсутні. З наведеного на рис. 3 розподїлу видно, що підвищення температури допїкання до 1450 °C призводить до істотного збільшення окремих зерен WC, розміри яких сягають 15–20 мкм. У вихідному стані до обробки тиском в структурі сплаву спостерігається більший вміст дрібних (1–2 мкм) зерен, що становить 30–35% від загальної кількості. З прикладенням тиску та допїкання кількість таких зерен зменшується до 20–25%. Такі зміни в структурі і відображаються на значеннях середнього розміру зерна сплаву.

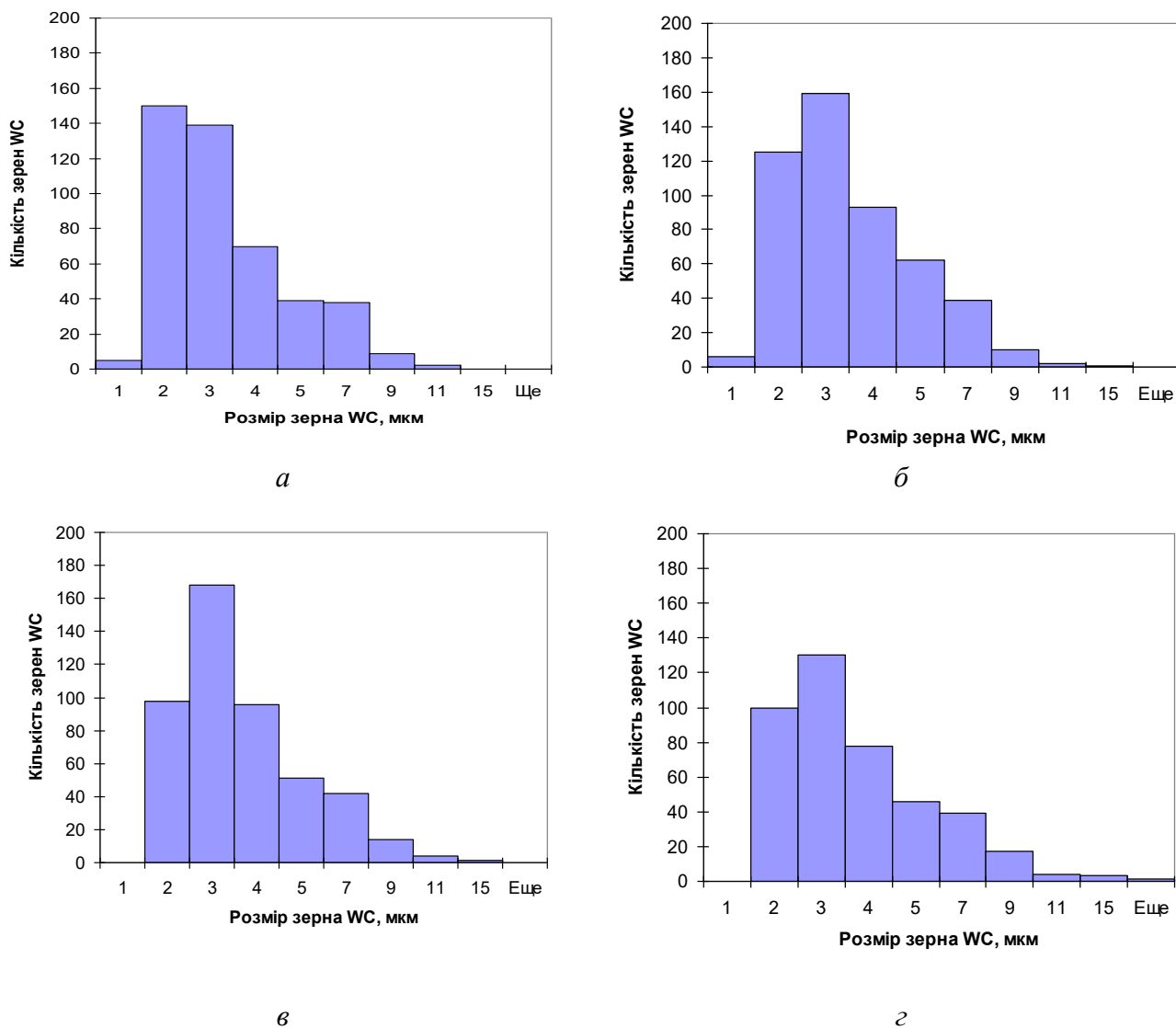


Рис. 2. Розподіл карбідних зерен в структурі твердого сплаву WC–4Co: а - вихідний, (б–г) – оброблений тиском за температури: б – 1310 °С; в – 1380 °С; г – 1450 °С

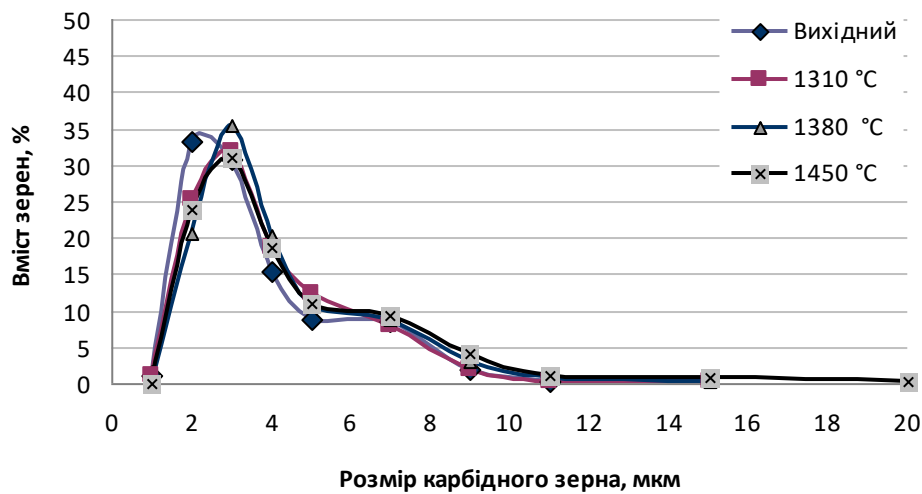


Рис. 3. Зміна розподілу карбідних зерен за розмірами в структурі спеченого твердого сплаву WC–4Co залежно від температури додаткової обробки тиском

Розподіл ширини прошарків зв'язуючої фази наведено на рис. 4.

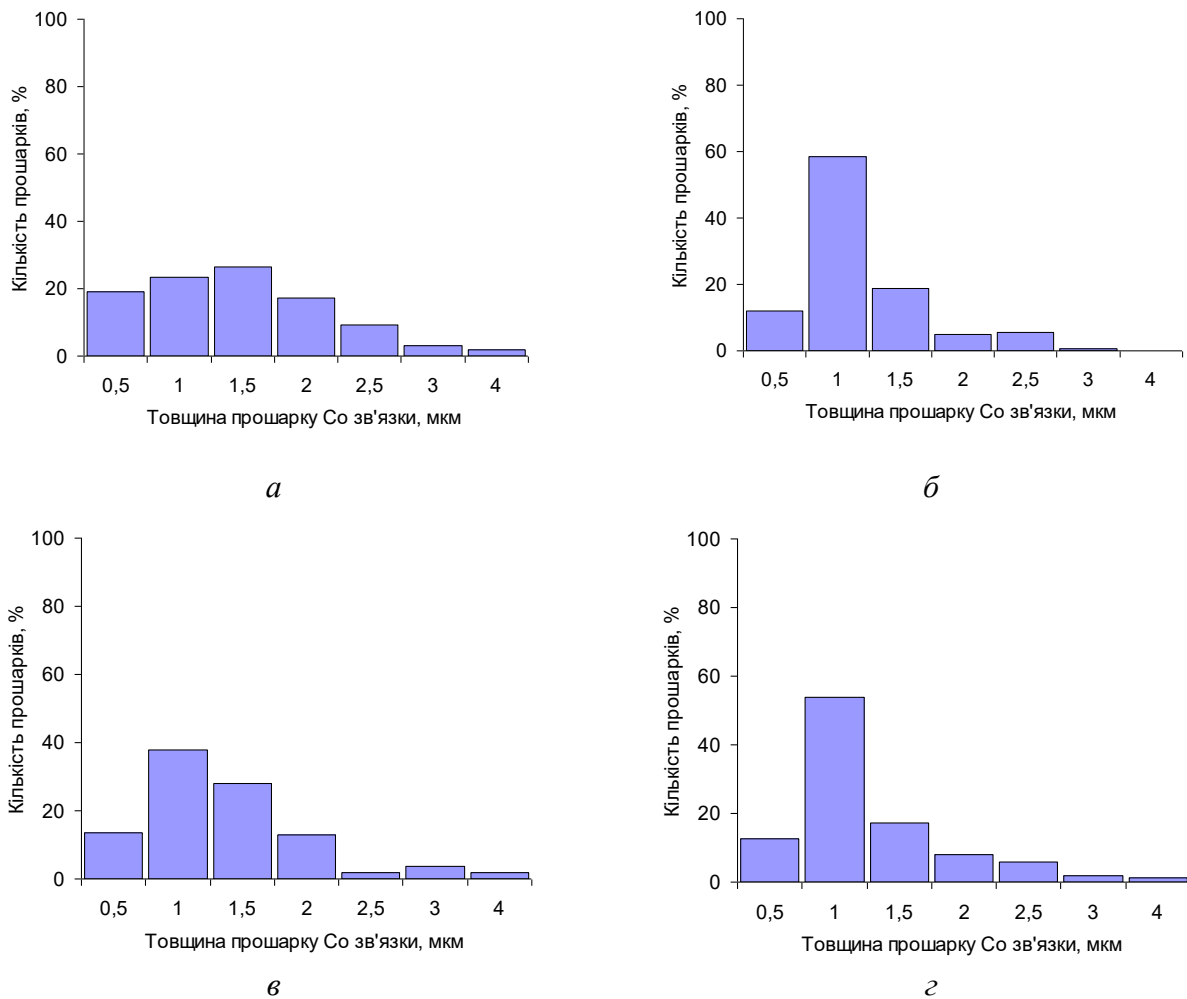


Рис. 4. Розподіл товщини прошарків Со-зв'язки в структурі твердого сплаву WC-4Co: а – вихідний, (б-г) – оброблений тиском за температури: б – 1310 °С; в – 1380 °С; г – 1450 °С

З наведених на рис. 4 розподілів прошарків Со можна зробити висновок, що прикладення тиску під час допікання призводить до зменшення кількості прошарків товщиною 0,5 мкм з 30 до 20%, та до істотного збільшення кількості прошарків Со товщиною 1 мкм. Зіставлення середнього значення товщини прошарків Со з середнім розміром зерна сплаву за різних умов спікання твердого сплаву WC-4Co наведено на рис. 5.

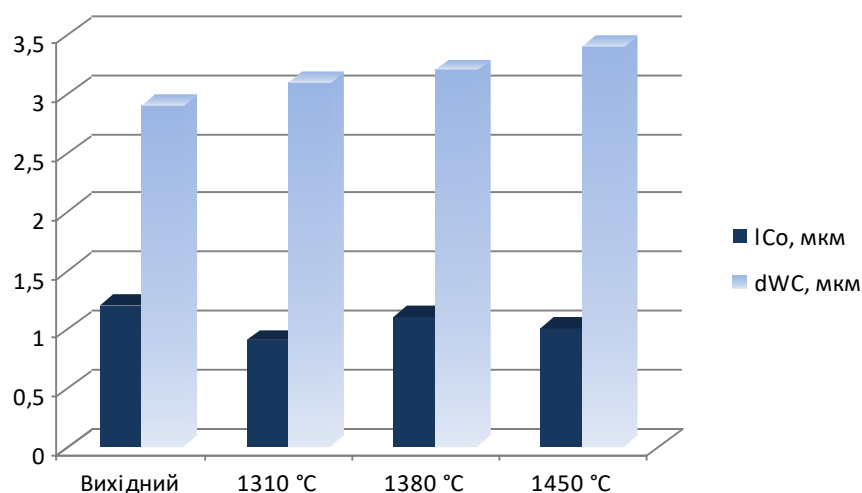


Рис. 5. Зміна товщини прошарків Со–зв’язки ( $l_{Co}$ ) та середнього розміру зерна WC ( $d_{WC}$ ) залежно від умов спікання твердого сплаву WC–4Co

З рис. 5 видно, що з прикладенням тиску та температури під час допікання твердого сплаву WC–4Co відбувається прямопропорційне збільшення середнього розміру зерна WC, а середня товщина прошарків Со–зв’язки від температури допікання має складний характер, бо на її величину по різному впливають тиск і температура.

Товщина прошарків Со–фази змінюється за складним законом. За температури 1310 °C зменшується кількість як прошарків товщиною 0,5 мкм, так і товщиною 2,5–4,0 мкм, бо збільшення зерен WC ще незначне. За температури 1380 °C і 1450 °C тиск і ріст зерен WC складно впливають на товщину прошарків Со–зв’язки. Кількість прошарків товщиною 2,5 мкм за 1380 °C продовжує зменшуватись, але кількість прошарків товщиною 3 і 4 мкм починає збільшуватися завдяки збільшенню кількості крупних (9–15 мкм) зерен WC. За 1450 °C кількість прошарків товщиною 2,5 мкм знову збільшується.

### Висновки

Застосування тиску до 4,5 ГПа за температур допікання в діапазоні існування рідкої фази дає змогу зменшити загальну мікропористість твердих сплавів з рівня А4 до рівня А1 внаслідок проникнення рідкої фази в пори.

З підвищенням температури допікання середній розмір зерен WC закономірно збільшується, тому що вплив температури перевищує вплив тиску. Товщина прошарків Со–фази під час допікання зумовлюється трьома факторами: температурою, розміром зерна і кількістю рідкої фази. Тому залежність товщини Со фази від температури допікання не є монотонною.

Для більш точного визначення впливу умов допікання на товщину прошарків необхідні додаткові спеціальні експерименти.

*Приведены результаты исследований в области обработки твердого сплава типа WC–4Co в условиях высокого давления (4,5 ГПа) и температуры (1310–1450 °C). Обработку предварительно спеченных в вакууме образцов проводили в аппарате высокого давления. Исследование микроструктуры образцов твердого сплава проводили методами металлографического анализа. Показано, что термобарическая обработка твердого сплава приводит к снижению уровня общей*

пористости и уменьшению числа дефектов в структуре обработанного в условиях высокого давления твердого сплава. Результаты исследования могут быть полезны в области разработки технологий изготовления конструктивных элементов аппаратов высокого давления для синтеза и спекания сверхтвердых материалов.

**Ключевые слова:** твердый сплав, спекание, высокое давление, структура.

**I. O. Hnatenko, V. P. Bondarenko, O. I. Borymsky, I. V. Andreiev**  
**THE INFLUENCE OF A BAROTHERMAL TREATMENT**  
**ON THE STRUCTURE OF CEMENTED CARBIDE WC-4Co**

*The results of researches of treatment of cemented carbide WC-4Co under high pressure (4.5 GPa) and temperature (1310–1450 °C) are observed. Processing of pre-sintered samples in a vacuum was carried out in a high pressure apparatus. The studying of the microstructure of samples of cemented carbides was carried out by methods of metallographic analysis. It is shown that barothermal treatment of cemented carbide leads to a decrease in the porosity and defects in the structure of the cemented carbide processed under high pressure conditions. The results of the study may be useful in the development of structural elements of high pressure apparatus for the synthesis and sintering of superhard materials.*

**Key words:** cemented carbide, sintering, high pressure, structure.

**Література**

1. Прокопів Н. М., Бондаренко В. П., Харченко О. В., Гнатенко І. А. Влияние термокомпрессионной обработки на структуру и свойства сплава WC-Co с добавками Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> // Сверхтв. материалы. – 2006. – № 6 – С. 47–51.
2. Grewe H., Osterman G. Hot isostatic secondary compression of hardmetals // *Technische Mitteilungen Krupp: Forschung berichte.* – 2001. – 35, N 1. – P. 51–58.
3. Лаптев А. В., Пономарев С. С., Очкас Л. Ф. Особенности структуры и свойств сплава 84 % WC–16 % Co, полученного горячим прессованием в твердой и жидкой фазах // Порошковая металлургия. – 2001. – № 9/10. – С. 3–13.
4. Лошак М. Г., Александрова Л. И. Упрочнение твердых сплавов. – Киев: Наукова думка, 1977. – 148 с.
5. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 328 с.
6. Гнатенко І. О. Удосконалення методу оцінювання стану карбідного скелета вольфрамівих твердих сплавів і визначення впливу технологічних факторів на нього: автореф. на здобуття ступеня канд. техн. наук за спеціальністю 05.02.01-«Матеріалознавство» – Київ, 2017. – 168 с.

*Надійшла 15.06.18*

**References**

1. Prokopiv, N. M., Bondarenko, V. P., Kharchenko, O.V., and Gnatenko, I. A. (2006). Effect of the thermal-compression machining on the structure and properties of the WC-Co alloy with the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> additives, *Superhard Mater.*, Vol. 28, 6, 47–51.
2. Grewe, H., & Osterman, G., (2001). Hot isostatic secondary compression of hardmetals, *Technische Mitteilungen Krupp: Forschungberichte*, Vol. 35, 1, 51–58.
3. Laptev, A. V., Ponomarev, C. S., & Ochkas, L. F.(2001). Osobennosti struktury i svoistva splava 84 % WC–16 % Co, poluchennogo goriachim pressovaniem v tverdoi i zhidkoi fazakh [Peculiarities of the structure and properties of the alloy 84% WC–16%

- Co, produced by pressing in the solid and liquid phases], *Powder Metallurgy*, 9/10, 3–13[in Russian].
4. Loshak, M. G. & Aleksandrova, L. I.(1977). *Uprochnenie tverdykh splavov [Strengthening of hard alloys]*. Kiev: Naukova Dumka [in Russian].
  5. Loshak, M. G.(1984). *Prochnost' and dolgovechnost' tverdykh splavov [Strength and durability of hard alloys]*. Kiev: Naukova Dumka [in Russian].
  6. Hnatenko I. O. (2017). Udoskonalennia metodu otsiniuvannia stanu karbidnogo skeleta volframovykh tverdykh splaviv i vyznachennia vplyvu tekhnologichnykh factoriv na niogo [Improving the state evaluation method of tungsten carbide hard metal skeleton and determine the impact of technological factors on it]. *Extended abstract of candidates thesis*. Kyiv [in Ukrainian].

УДК 669.017.16

**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України, **М. О. Юрчук**, канд. техн. наук

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

### **ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО ОДНООСЬОВОГО СТИСКУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОПЕРЕДНЬО СПЕЧЕНОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ ВН20 (80% WC + 20% Ni) ПРИ КІНЦЕВОМУ СПІКАННІ У ВАКУУМІ**

*Наведено результати дослідження впливу зовнішнього одноосьового статичного стиску рівного 0,7 МПа на зміну структури та властивості при спіканні у вакуумі попередньо спеченого карбидовольфрамowego твердого сплаву з нікелевою зв'язкою (80% WC + 20% Ni) ВН20 при температурі 1460 °С.*

**Ключові слова:** *твердий сплав, стиск, структура, властивості, спікання, температура.*

В роботі наведені результати дій зовнішнього одноосьового статичного стиску до 0,7 МПа різної тривалості на зміну структури та властивості при спіканні у вакуумі попередньо спеченого при різних режимах карбидовольфрамowego твердого сплаву з нікелевою зв'язкою (80% WC + 20% Ni) ВН20 при температурі 1460 °С. Відмінність наведеного методу одержання сплаву від методу гарячого пресування, що широко використовується, полягає в тому, що твердосплавну заготовку спікають під тиском у не в графітовій формі, яка надає заготовці відповідні форму та розміри, крім того вона призводить до надлишкового науглецювання заготовки. Також використання графітової форми погіршує умови праці, підвищує собівартість виробів.

Результати аналогічних більш прогресивних експериментів спікання твердих сплавів наведено в [1, 2]. Також можна відзначити, що відмінним приведеного методу одержання сплаву є прикладання стиску тільки до торця заготовки. За такої схеми спікання заготовка не обмежується з боків і може вільно розтікаться в різні боки.

Мета дослідження – дослідити вплив різної величини одноосьового стиску на структуру та властивості попередньо спеченого карбидовольфрамowego твердого сплаву з нікелевою зв'язкою (80% WC + 20% Ni) ВН20, при спіканні у вакуумі при температурі 1460 °С.