

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i3.02>

Obtaining fine-grained hard alloys homogeneous in carbide grain

A.Zh. Terlikbaeva^{1*}, A.M. Alimzhanova¹, R.A. Shayakhmetova¹, A.A. Mukhametzhanova¹, G.K. Maldybaev¹, B.T. Sakhova¹, A.N. Kuandykova¹, Zh.V. Ereemeeva²

¹National Center for Integrated Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

²University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

*Corresponding author: alivyuchca@mail.ru

Abstract. The actual task of this work is to obtain homogeneous hard alloys with fine carbide grains, combining high hardness and strength. Studies were carried out to establish the most favorable phase compositions of hard alloys and the most rational technical methodology for their production.

In this research work, a nanostructured WC-TiC-Co powder charge was obtained by mechanochemical synthesis. Nanosized WC powder and nanopowder with precipitated Co were added to the hard alloy charge by mixing in a ball planetary mill. The process of pressing the powder charge at a pressure of 100-1000 MPa, as well as the sintering process at a temperature within the range of 1450-1600°C was applied. The chemical-metallurgical method of deposition of metal layers from salt solutions was applied to obtain the WC-Co hard alloy. X-ray structural analysis and scanning electron microscopy were applied. The effect of the preparation method on the phase composition of WC-TiC-Co consolidated samples was studied. In the microstructure of these hard alloys, intercrystalline particles of (Ti,W)C are observed, and the presence of the liquid phase can lead to a rounded shape. It was found that the addition of nano-sized WC powder leads to an increase in pressed density. It was revealed that the addition of WC nanosize additives or WC nanopowder with deposited cobalt makes it possible to obtain a fine-grained structure with a grain size of not more than 4-6 microns. It was found that the addition of WC nanopowder with precipitated cobalt to the alloy has the highest Brinell hardness values; in addition, it leads to an increase in the bending strength.

Keywords: fine-grained, sintering, hard alloys, phase, carbide, density.

1. Введение

Твердые сплавы, благодаря уникальному сочетанию твердости, износостойкости и прочности, занимают особое место в ряду композиционных материалов и находят широкое применение в различных отраслях промышленности. В связи с чем, проблема повышения эксплуатационных свойств достаточно широко исследуется. Отечественными и зарубежными исследователями описаны различные технологические приемы получения гомогенных твердых сплавов, в основном ведутся работы по установлению наиболее благоприятного фазового состава твердых сплавов и наиболее рациональных технологических режимов их получения [1, 2]. Многие авторы работ подчёркивают, что наиболее отрицательное влияние на структуру и свойства оказывает наличие свободного углерода и наличие хрупкой η-фазы, что приводит к заметному снижению механических и эксплуатационных свойств [3]. В последние годы растет количество работ по получению твердых сплавов с наноразмерными составляющими, также имеются исследования по получению иерархических структур в объеме твердых сплавов [4-6].

Особенно трудно реализовать наноразмерные и иерархические структуры твердых сплавов во время консолидации, это связано с быстропротекающими процессами диффузии, массопереноса, а также с процессами перекристаллизации. Например, при спекании

порошков сплавов с размером зерен 200-300 нм при температуре 1400°C в течение 2 минут имеет место рост зерен до 1-1.2 мкм. Анализ литературных данных [5, 7] показывает, что оптимальный комплекс свойств твердых сплавов обеспечивается не в области «нано», а в области субмикронных размеров зерен.

Необходимо отметить, что при тщательном смешивании мелкодисперсных и ультрадисперсных порошков, диффузия вследствие малых размеров частиц и их большой удельной поверхности приводит к очень быстрой гомогенизации, скорость диффузии в твердых сплавах растет по экспоненциальному закону. Гомогенизация твердых сплавов происходит значительно быстрее, если имеет место образование жидкой фазы. Причем в работе [8, 9] предлагается представлять процессы консолидации двухкарбидных твердых сплавов следующим образом, с ростом температуры образуются пары металлов и неметаллов, которые фокусируют экзотермическую реакцию образования твердых соединений с очень высокой скоростью. Консолидация образующихся твердых соединений достигается при повышении температуры вплоть до температур плавления [10].

В твердых сплавах системы WC-TiC-Co повышенное содержание кобальта приводит к увеличению прочности при изгибе, у данных сплавов более высокая прочность наблюдается при большей мелкозернистости. Также на прочность твердых сплавов оказывает и содержание

посторонних примесей, и качество получаемых порошковых смесей, наличие свободного углерода и другие факторы.

Известны случаи получения карбида вольфрама обработкой в планетарно-центробежной мельнице, при 100-часовой обработке были получены ультрадисперсные порошки карбида вольфрама с размером частиц 100 нм. Также таким методом были получены и порошковые смеси WC-TiC-Co, причем размер частиц данной смеси не превышал 40 нм, но при такой длительной обработке в планетарно-центробежной мельнице нельзя избежать сильного истирания материала мелющих тел на порошок смеси, поэтому следует рекомендовать проводить размол твердосплавными мелющими телами.

Следует отметить, что при разном протекании процесса консолидации двухкарбидных твердых сплавов может иметь место неполная смачиваемость карбидов, а также очень малая анизотропия. В структуре данных твердых сплавов можно наблюдать сросшиеся частицы (Ti,W)C, которые из-за присутствия жидкой фазы могут приобретать округлую форму. Поэтому многие исследователи процесса консолидации системы WC-TiC-Co исследуют как тройную эвтектику W+Co+C, так и четверную эвтектику W-Co-Ti-C. Были зафиксированы карбидные фазы из α -(WC) и β -(TiC) твердых растворов, пронизывающих один другой в виде двух взаимно связанных независимых каркасов, причем β -(TiC) очень легко выявляется при травлении. Конечный состав двухкарбидных твердых сплавов зависит от исходного состояния, от размера и формы исходных частиц порошков, от качества смешивания, от условий формования и спекания [11, 12]. Одной из ключевых задач данной работы является получение однородных по карбидному зерну мелкозернистых твердых сплавов, обеспечивающих уникальное сочетание в них высокой твердости и прочности.

В последнее время встречается большое количество патентов по получению наноразмерных порошков карбидов вольфрама, титана, тантала, ниобия, молибдена. Так в патенте США [13] описана технология по получению нанопорошков вольфрама, молибдена и карбида вольфрама методом прокалки паровольфрамата аммония, паромолибдата аммония при температуре процесса 600°C в среде. Размер частиц порошка вольфрама, полученного по такой технологии, составляет 600 нм, а размер частиц порошка молибдена составляет 700 нм. Для дальнейшего получения порошка карбида вольфрама или молибдена их смешивали с сажей. Потом производили прокалку в токе H₂ в течение 45 минут. Полученный порошок карбида вольфрама имел средний размер частиц 1.0 мкм, а порошок карбида молибдена имел 1.3 мкм средний размер частиц.

Используемые немецкими и австрийскими научными центрами технологии основаны на традиционных подходах «прокаливание-восстановление-карбидизация». Именно используя такую технологию в этих научных центрах получают порошки карбида вольфрама со средним размером зерен 200-400 нм. Данная технология основана на твердофазном разложении при температуре 600°C в среде водорода или азота паравольфрамата аммония, при последующей прокалке с использованием сажи при температуре 1500°C [14].

Многочисленные научные центры Китая также разрабатывают новые технологии получения ультрадисперсных

порошков карбидов вольфрама, титана, тантала и ниобия. так, например, в работе [15] описана технология получения в газовой фазе системы WCl₆-CH₄-H₂ наноразмерного порошка карбида вольфрама. Данный процесс идет в горизонтальном трубчатом реакторе. Температура процесса сильно влияет на размер получаемого порошка, так, например, при температуре 400°C размер частиц составляет 40-50 нм, а при 1000°C – 80-100 нм. По такой же технологии авторами [16] был синтезирован в газовой фазе из системы WCl₆-C₂H₂-H₂ наноразмерный карбид вольфрама. Был получена смесь WC и W₂C. При использовании этой технологии сохранилась также тенденция, что с увеличением температуры синтеза идет рост размера частиц, так при температуре 800°C размер частиц составлял 100 нм, а при 1000°C частицы имели размер 1 мкм.

В работе [17] показано, что при наноструктурированном состоянии твердого сплава не наблюдается снижения твердости и трещиностойкости, хотя в теории твердых сплавов обычно твердость обратно пропорциональна их размеру зерна. Имеет место повышения вязкости разрушения твердых сплавов системы WC-TiC-Co при наноразмерном состоянии, когда размер карбидных фаз составляет несколько нанометров. Также отмечается, что границы зерен являются своеобразным препятствием при движении трещин.

В работе [18] представлены данные по различным видам формования и спекания твердых сплавов системы WC-TiC-Co, причем спекание проводили как твердофазное, так и жидкофазное, температура консолидации от 1300 до 1500°C, время спекания от 5 до 480 минут, приводятся данные о том, что при спекании наноразмерных порошков даже спекание в течение 5 минут приводит к росту зерна.

Авторы работы [19] использовали нанопорошок карбида вольфрама фирмы «Nanodyne Inc.» (США), консолидацию проводили при температуре 1400°C, отмечается, что при 30 секундной выдержки порошок с размером частиц 200 нм дошел до 2 мкм, а при консолидации при температуре 1200°C в течение 15 минут в структуре обнаруживается много крупных и выросших зерен.

Многие ученые предполагают, что для твердых сплавов с наноразмерным зерном их высокие характеристики по механическим свойствам соотносятся с минимизацией дефектов [20]. Во многих работах подчеркивается, что поры в данных сплавах также имеют наноразмеры, и поэтому если размер зерна составляет 30-50 нм, то размер пор также не превышает 5-8 нм, это обстоятельство благоприятно сказывается на вязкости разрушения и твердости.

В научной работе [21] показано, что при получении наноструктурного твердого сплава системы WC-TiC-Co значительно повышаются такие свойства вязкость разрушения K_{IC} – 15.0 МПа/м², твердость HRA – 97.0.

На кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ МИСиС проводятся исследования по получению нанодисперсных твердых сплавов WC-Co с использованием карбида вольфрама, полученного методом СВС. Для формования таких твердых сплавов используется метод «мокрого» формования, а спекания проводилось в высокотемпературной вакуумной печи фирмы ВАК-Это. Размер зерна полученного по данной технологии твердого сплава марки ВК6 составлял 200-400 нм, твердость 20, а предел прочности на изгиб 2150 МПа.

По вышеизложенному обзору можно сказать, что применение нанопорошков карбида вольфрама и карбида титана является перспективной тематикой для изучения титановых сплавов. К тому рекомендуется смешивать твердосплавных смесей наиболее эффективно проводить в высокоэнергетических планетарно-центробежных мельницах.

2. Методы и материалы

2.1. Экспериментальная часть

Для выполнения экспериментов были использованы порошки карбида вольфрама (ТУ 48-19-72-92), карбида титана (ТУ 1798-111-75420116-2006), а также нанодисперсный порошок карбида вольфрама компании «Yongwu».

В работе применяли порошок кобальта (чистотой 99.97 мас.%) со средним размером частиц 1.25 мкм производства компании «Nanjing Nanrui Cobalt Co, Ltd.» (Китай). Смешивание WC с Co осуществляли в шаровой вращающейся мельнице ударного действия с твердосплавной футеровкой при соотношении масс шары: материал = 2:1 в течение времени до 120 ч. В полученные смеси вводили пластификатор-раствор парафина марки П-2 (ГОСТ 23683-2021) в гексане (СТП ТУ КОМП 2-557-13). Для получения композиций WC-Co использовался также химико-металлургический метод осаждения слоев металла из растворов солей, позволяющий равномерно наносить на поверхность наночастиц WC ультратонкие слои кобальта.

Прессование проводилось на гидравлическом прессе модели ТРА-80HS фирмы DORST (Германия). Высота прессовки составляла 5 мм. Для прессования двухкарбидных твердых сплавов была использована двухсторонняя схема приложения нагрузки. Давление формования составляло от 100-1000 МПа с шагом 100 МПа.

Спекание твердых сплавов системы WC-TiC-Co проводили в печах СТН 1.6 в атмосфере водорода. Температура спекания двухкарбидного твердого сплава составляла 1450-1600°C, время спекания 120 минут.

Испытания для определения предела прочности при трехточечном изгибе твердосплавных образцов проводили согласно ГОСТ 14019-80 на универсальной гидравлической установке марки LF-100KN 100 фирмы Walter + Bai AG (Швейцария) в автоматическом режиме с помощью персонального компьютера ИВМРХ. Скорость нагружения при проведении испытания составляла 2.5 мм/мин.

Твердость образцов определялась по методу Виккерса согласно ГОСТ 2999-75 - Метод измерения твердости по Виккерсу черных и цветных металлов и сплавов при нагрузках от 9.807 Н (1 кгс) до 980.7 Н (100 кгс).

Структура сплавов была определена с помощью микроскопа Zeiss AxioObserver 7 с программным обеспечением Thixomet (Германия).

3. Результаты и обсуждение

Формование твердосплавных смесей проводилось на гидравлических прессах при давлении прессования от 10 до 60 МПа. На рисунке 1 представлены результаты влияния давления формования и вида шихты на плотность прессовок системы WC-TiC-Co. Для исследований использовали: 1 стандартную шихту, содержащую 15%

TiC, 6% кобальта в качестве связующего, 3% пластификатора, остальное WC; 2 шихту, содержащую 15% TiC, 6% кобальта, 3% пластификатора, 50% нанопорошка карбида вольфрама, остальное WC; 3 шихту, содержащую 15% TiC, 3% пластификатора, 50% нанопорошка карбида вольфрама, покрытого кобальтом в количестве 6%, остальное WC.

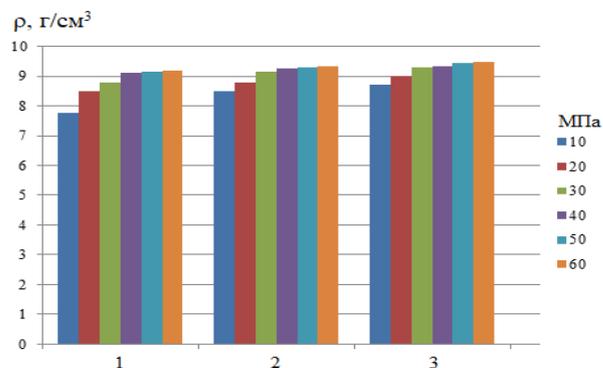


Рисунок 1. Влияние давления прессования и вида шихты для твердого сплава T15K6 на плотность прессовок WC-TiC-Co (в пределах 10-60): шихта 1 – стандартная; 2 – с добавлением нанопорошка WC; 3 – с добавлением нанопорошка WC с осажденным кобальтом

Из представленных результатов видно, что плотность прессованных образцов твердых сплавов с нанокарбидами вольфрама находится в пределах 8.5-9.3 г/см³, а с нанокарбидами вольфрама, покрытыми кобальтом, 8.7-9.5 г/см³. Наибольшая плотность прессовок наблюдается у образцов, содержащих нанокарбиды вольфрама, покрытые кобальтом. По сравнению со стандартной шихтой она повысилась на 3.5%. В целом увеличение давления прессования в пределах 10-60 МПа незначительно сказывается на увеличении плотности прессовок твердого сплава, по сравнению со стандартными образцами из карбида вольфрама. Рекомендуемое давление прессования на гидравлическом прессе для формования твердосплавных смесей 50 МПа.

Как уже отмечалось, консолидация твердых сплавов является самой важной операцией в данной технологии. В процессе консолидации высокопористая заготовка, полученная на операции формования, превращается в практически беспористую заготовку, с остаточной пористостью 0.1-0.2%. Необходимо чтобы после проведения спекания данная заготовка отвечала всем требуемым характеристикам.

Для получения порошка с частицами размером 10-15 мкм спек измельчали в планетарно-центробежной мельнице «Активатор 4М». Результаты измельчения представлены в таблице 1.

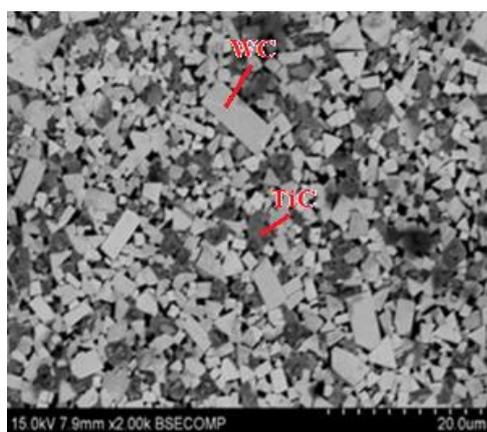
Наиболее благоприятный режим измельчения сложного титановольфрамового карбида протекает в планетарно-центробежной мельнице: скорость вращения диска – 200-300 об/мин; отношение массы шаров к массе шихте 10:1; продолжительность измельчения 15-30 мин. При этом образуется порошок сложного титановольфрамового карбида с частицами размером 8 мкм.

На рисунке 2а представлена структура сплава T15K6 с крупным зерном после проведения спекания. Из представленной фотографии видно, что размер зерен WC составляет от 5 до 15 мкм, а размер зерен TiC от 3 до 8 мкм.

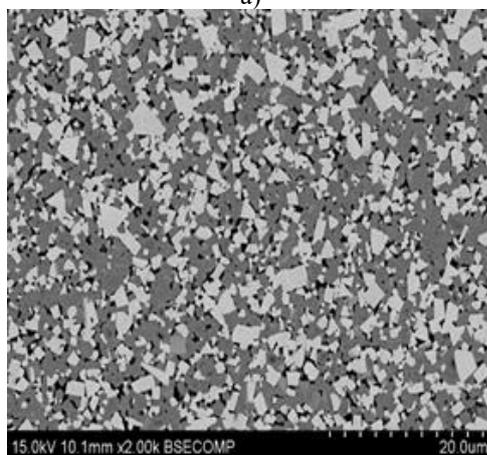
Таблица 1. Влияние режимов размол в планетарно-центриробежной мельнице «Активатор 4М» на содержание железа и размер частиц титановольфрамового карбида

Скорость вращения диска, об/мин	Отношение массы шаров к массе шихты	Продолжительность размол, мин	Содержание, Fe, %	Средний размер частиц, мкм
200	10:1	15	0.2	10
200	10:1	30	0.2	8
200	10:1	45	0.4	4
200	20:1	15	0.2	6
200	20:1	30	0.3	4
200	20:1	45	0.55	3
300	10:1	15	0.2	10
300	10:1	30	0.25	8
300	10:1	45	0.5	4
300	20:1	15	0.4	5
300	20:1	30	0.55	4
300	20:1	45	0.6	2
400	10:1	15	0.55	5
400	10:1	30	0.7	3
400	10:1	45	0.8	1,5
400	20:1	15	0.6	4
400	20:1	30	1.1	2
400	20:1	45	1.3	0.5

На рисунке 2б показана структура мелкозернистого твердого сплава T15K6, где видно, что размер зерен WC не превышает 4 мкм, а размер зерен TiC от 1 до 3 мкм. Структура мелкозернистого твердого сплава T15K6 равномерная.

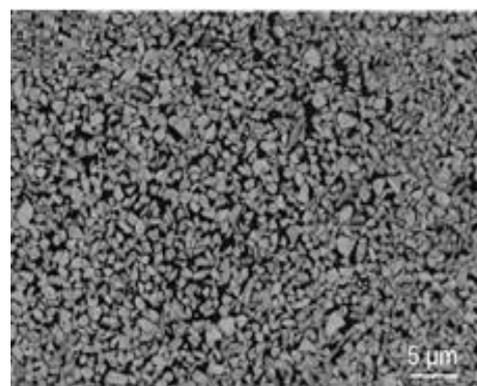


а)

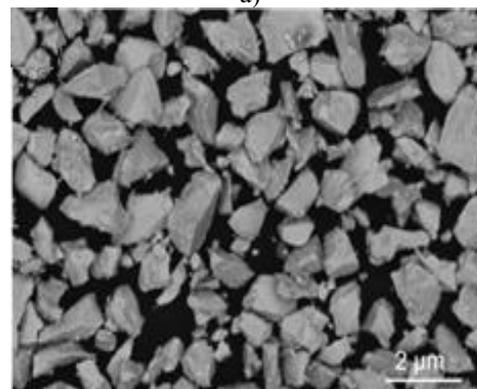


б)

Рисунок 2. Структура сплава T15K6: а – крупнозернистый; б – мелкозернистый



а)



б)

Рисунок 3. Структура сплава T15K6: а) с добавлением нанопорошка WC; б) с добавлением нанопорошка WC с осажденным кобальтом

Введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом позволяет получать мелкозернистую структуру с размером зерен не более 4-6 мкм (рисунок 3 а, б).

При спекании двухкарбидных твердых сплавов (Ti,W)C-Co наблюдаются округлые частицы. Такую округлую форму они приобретают из-за наличия жидкой фазы. Для этой системы характерна малая анизотропия и неполная смачиваемость.

При этом в процессе консолидации одновременно с перегруппировкой и изменением формы идет рост частиц карбида. Механизм роста карбида во многом зависит от степени кристаллографической анизотропии поверхностной энергии σ_k и величины отношения σ_k/σ_s , определяющей смачиваемостью данного твердого сплава.

При данной жидкофазной консолидации имеют место быть два механизма роста частиц карбида. Первый механизм - перекристаллизация через жидкую фазу, второй - коалесценция.

Коалесценция представляет собой срастание группы частиц карбида путем исчезновения внутренних границ между ними. Этот механизм не требует переноса вещества через жидкую фазу и осуществляется за счет диффузии твердых частиц принципиально так же, как и при твердофазном спекании.

Основной движущей силой жидкофазной консолидации будет минимизация поверхностной энергии, причем структура, полученная в результате консолидации, будет обусловлена анизотропией энергии межфазных границ системы. Также в результате кристаллографической анизотропии границ WC-TiC-Co имеет место преобладание

роста частиц твердой фазы и их скругление, если же имеет место высокой анизотропии, то эффективным способом минимизации поверхностной энергии системы является формирование их габитусной огранки, а это сказывается на изменении скорости роста частиц твердой фазы, заполнения пор и перераспределения связки.

Были исследованы такие свойства различных твердых сплавов системы WC-TiC-Co на основе T15K6, как твердость по Бринеллю шкала А, предел прочности при изгибе. Результаты испытаний по механическим свойствам твердых сплавов T15K6: крупнозернистого, мелкозернистого, с введением в исходную шихту нанопорошка WC, а также при введении в исходную шихту нанопорошковой смеси WC-Co приведены на рисунках 4, 5.

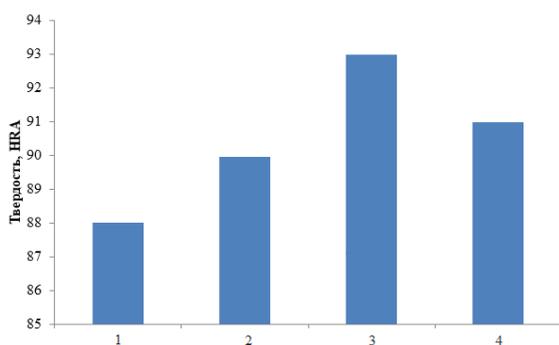


Рисунок 4. Твердость твердых сплавов системы WC-TiC-Co: 1 – крупнозернистый сплав T15K6; 2 – мелкозернистый сплав T15K6; 3 – сплав с добавлением нанопорошка WC; 4 – сплав с добавлением нанопорошка WC с осажденным кобальтом

Из приведенных на рисунке 4 данных видно, что мелкозернистый сплав T15K6 и твердые сплавы с нанодобавками имеют более высокие показания твердости по HRA, чем стандартный крупнозернистый твердый сплав T15K6. Сплав с добавлением нанопорошка WC с осажденным кобальтом имеет наиболее высокие показатели твердости по HRA.

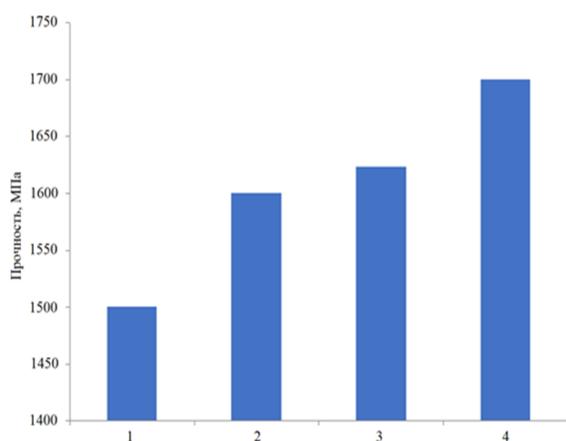


Рисунок 5. Предел прочности на изгиб твердых сплавов системы WC-TiC-Co: 1 – крупнозернистый сплав T15K6; 2 – мелкозернистый сплав T15K6; 3 – сплав с добавлением нанопорошка WC; 4 – сплав с добавлением нанопорошка WC с осажденным кобальтом

Как видно из результатов исследований по определению предела прочности на изгиб, максимальная проч-

ность наблюдается у мелкозернистых твердых сплавов и соответствует 1600-1700 МПа. Введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом ведет к увеличению предела прочности на изгиб на 8-14%.

4. Заключение

В данной работе методом механохимического синтеза получена наноструктурная порошковая шихта WC-TiC-Co. Изучено влияние метода получения на фазовый состав консолидированных образцов WC-TiC-Co. Для увеличения прочностных свойств твердых сплавов системы WC-TiC-Co рекомендуется введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом, что ведет к увеличению предела прочности на изгиб на 8-14%. Введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом позволяет получать мелкозернистую структуру с размером зерен не более 4-6 мкм.

Литература / References

- [1] Fal'kovskii, V.A, Kliachko, L.I. (2005). Hard alloys. *Ruda i metally, Moscow*
- [2] Andrievskii, R.A, Ragulia, A.V. (2005). Nanostructured materials. *Akademiia, Moscow*
- [3] Luo, R., Chen, N., Xiong, H. & Li, Z. (2020). Microhomogeneous WC-TiC-Co composite powders with enhanced sinterability via a two-step carburization method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, (95), 105413. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2020.105413>
- [4] Fang, Z., Maheshwari, P., Wang, X, Sohn, H., Griffo, A. & Riley, R. (2005). An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC-Co powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23(4-6), 249-257. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2005.04.014>
- [5] Panov, V.S. (2015). Nanostructured sintered WC-Co hard metals (Review). *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, (53), 643-654
- [6] Dong, B-X., Qiu, F., Li, Q., Shu, S-L., Yang, H-Y. & Jiang, Q-C. (2019). The Synthesis, Structure, Morphology Characterizations and Evolution Mechanisms of Nanosized Titanium Carbides and Their Further Applications. *Nanomaterials*, 9(8), 1152. <https://doi.org/10.3390/nano9081152>
- [7] Krakhmalev, P.V., Sukumaran, J. & Gaard, A. (2007). How hardmetals react to wear: Nano is not always the best. *Metal Powder Report*, 62(2), 30-35
- [8] Fal'kovskii, V.S. (2008). Innovations in hard alloy technology: nano- and ultrafine structures. *MITKhT im Lomonosova, Moscow*
- [9] Terlikbaeva, A.Zh., Alimzhanova, A.M., Eremeeva, Zh.V., Mukhametzhanova, A., Maldybaev, G.K., Shayahmetova, R.A., Abedi, M. & Moskovskikh, D. (2022). Synthesis and Sintering of Tungsten and Titanium Carbide: A Parametric Study. *Metals*, (12), 2144. <https://doi.org/10.3390/met12122144>
- [10] Borovskii, G.V., Blagoveshchenskii, Iu.V., Abramov, A.V. (2009). Nanostructured WC-Co hard alloys produced from plasma chemical powders. *17th International Seminar on Powder Metallurgy Materials, Reutte, Austria*
- [11] Zaitsev, A.A., Vershininikov, V.I., Panov, V.S. (2013). News of universities. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*, (3), 21-27
- [12] Buravlev, I.Yu., Shichalin, O.O., Papynov, E.K., Golub, A.V., Gridasova, E.A., Buravleva, A.A., Yagofarov, V.Yu., Dvornik, M.I., Fedorets, A.N., Reva, V.P., Yudakov, A.A. & Sergienko, V.I. (2021). WC-5TiC-10Co hard metal alloy fabrication via mechanochemical and SPS techniques. *International Journal of*

- Refractory Metals and Hard Materials*, (94), 105385. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105385>
- [13] McCandlish, L.E., Kear, B.H. & Bhatia S.J. (1994). Mixing tungsten and cobalt compounds, drying to form homogeneous precursor powder, thermochemically converting in carburizing gas. *Patent § 5352269 A (US)*
- [14] Conner, C.L. (1997). Proceedings of 14th International Plansee Seminar, Austria. *RWF Werbegesellschaft*
- [15] Hojo, J., Oku, T. & Kato, A.J. (1978). Less-Common Metall. 59(1), 85
- [16] Wan, C-W., Chen, B-S. & Sohn, H.Y. (1993). Preparation of ultrafine tungsten carbide powder by CVD method from WC16–C2H2–H2 mixtures. *Journal of Materials Research*, (8), 2702-2708. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.2702>
- [17] Panov, V.S., Chuvilin, A.M. & Fal'kovskij, V.A. (2004). *Технологија и својства спеченног тврдог сплава. М.: МИСиС*
- [18] Fang, Z.Z., Eason, J.W. (1995). Study of nanostructured WC-Co composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 13(5), 297-303. [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(95\)92675-A](https://doi.org/10.1016/0263-4368(95)92675-A)
- [19] McCandlish, L.E., Kear, B.H. & Kim, B.K. (1992). Processing and properties of nanostructured WC-Co. *Nanostructured Materials*, 1(2), 119-124. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(92\)90063-4](https://doi.org/10.1016/0965-9773(92)90063-4)
- [20] Gille, G., Szesny, B., Dreyer, K., van den Berg, H., Schmidt, J., Gestrich, T. & Leitner, G. (2002). Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 20(1), 3-22. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00066-X)
- [21] Bartha, L., Atato, P. & Toth, A.L. (2000). Investigation of HIP-Sintering of Nanocrystalline WC/Co Powder. *Journal of Advanced Materials*, 32(3), 23-26

Карбид дәні бойынша біртекті ұсақ түйіршікті қатты қорытпаларды алу

А.Ж. Терликбаева^{1*}, А.М. Алимжанова¹, Р.А. Шаяхметова¹, А.А. Мухаметжанова¹, Г.К. Малдыбаев¹, Б.Т. Сахова¹, А.Н. Куандыкова¹, Ж.В. Еремеева²

¹Қазақстан Республикасының минералды шикізатты қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы, Алматы, Қазақстан

²МИСИС ғылым және технологиялар университеті, Мәскеу, Ресей

*Корреспонденция үшін автор: aliyuchca@mail.ru

Андатпа. Жұмыстың өзекті мәселесі - қаттылығы мен беріктілігі жоғары ұсақ карбидті дәндері бар біртекті қатты қорытпаларды алу. Зерттеулер қатты қорытпалардың ең қолайлы фазалық құрамдарын және оларды өндірудің ең ұтымды техникалық әдістерін анықтау үшін жүргізілді.

Бұл ғылыми жұмыста механика – химиялық синтез әдісімен WC-TiC-Co наноқұрылымдық ұнтақ шихтасы алынды. Наноөлшемді WC ұнтағы мен тұндырылған Со наноұнтағы шар тәрізді планетарлық диірменде араластыру арқылы қатты қорытпа шихтасына қосылды. Ұнтақты шихтаны 100-1000 МПа қысыммен престоу процесі, сондай-ақ 1450-1600°C температурада біріктіру процесі жүргізілді. WC-Co қатты қорытпасын алу үшін тұз ерітінділерінен металл қабаттарын тұндырудың химия-металлургиялық әдісі қолданылды. Рентгендік құрылымдық талдау және сканерлеуші электронды микроскопия әдістерімен зерттелді. WC-TiC-Co үлгілерінің тұрақты фазалық құрамын алу әдісінің әсері қарастырылды. Бұл қатты қорытпалардың микроқұрылымында (Ti,W)C кристаларалық бөлшектер байқалады және сұйық фазаның болуы дөңгелек пішінге әкелуі мүмкін. Наноөлшемді WC ұнтағын қосу престоу тығыздығының жоғарылауына әкелетіндігі анықталды. Тұндырылған Со бар наноөлшемді WC қоспаларын немесе WC наноұнтағын қосқанда дән мөлшері 4-6 мкм аспайтын ұсақ түйіршікті құрылымды алуға мүмкіндік беретіндігі анықталды. Тұндырылған Со бар WC наноұнтағын қорытпаға қосу Бринель қаттылығы бойынша ең жоғары көрсеткіштерге ие екендігі анықталды, сонымен қатар бұл иілу беріктігінің жоғарылауына әкеледі.

Негізгі сөздер: ұсақ түйіршікті, біріктіру, қатты қорытпалар, фаза, карбид, тығыздық.

Получение однородных по карбидному зерну мелкозернистых твердых сплавов

А.Ж. Терликбаева^{1*}, А.М. Алимжанова¹, Р.А. Шаяхметова¹, А.А. Мухаметжанова¹, Г.К. Малдыбаев¹, Б.Т. Сахова¹, А.Н. Куандыкова¹, Ж.В. Еремеева²

¹Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

²Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

*Автор для корреспонденции: aliyuchca@mail.ru

Аннотация. Актуальной задачей данной работы является получение однородных твердых сплавов с мелкими карбидными зёрнами, сочетающих высокую твердость и прочность. Исследования осуществлялись для установления наиболее благоприятных фазовых составов твердых сплавов и наиболее рациональной технической методики их производства.

В данной научной работе была получена наноструктурная порошковая шихта WC-TiC-Co методом механохимического синтеза. Наноразмерный порошок WC и нанопорошок с осажденным Co добавляли в шихту твердого сплава путем смешивания в шаровой планетарной мельнице. Был применен процесс прессования порошковой шихты при давлении 100-1000 МПа, а также – процесс спекания при температуре в пределах 1450-1600°C. Для получения твердого сплава WC-Co был применен химико-металлургический метод осаждения слоев металла из растворов солей. Были применены рентгеноструктурный анализ, и сканирующая электронная микроскопия. Изучено влияние метода получения на фазовый состав консолидированных образцов WC-TiC-Co. В микроструктуре этих твердых сплавов наблюдаются межкристаллические частицы (Ti,W)C, а присутствие жидкой фазы может привести к округлой форме. Установлено, что добавление наноразмерного порошка WC приводит к увеличению плотности прессовок. Выявлено что, при добавлении наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом дает возможность получить мелкозернистую структуру с размером зерен не более 4-6 мкм. Было установлено, что добавление в сплав нанопорошка WC с осажденным кобальтом имеет наиболее высокие показатели твердости по Бринелю, к тому же это приводит к увеличению предела прочности на изгиб.

Ключевые слова: мелкозернистость, спекание, твердые сплавы, фаза, карбид, плотность.

Received: 19 January 2022

Accepted: 15 June 2023

Available online: 30 June 2023