

ЛЕГИРОВАНИЕ ВАНАДИЕМ И РЕНИЕМ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**Рузиев Улугбек Нематович**

главный инженер
НПО “Алмалыкский ГМК”,
Республика Узбекистан, г. Алмалык

Гуро Виталий Павлович

зав. лабораторией,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vp_guro@gmail.com

Расулова Ситорабону Нормуродовна

докторант,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sitora_r91@mail.ru

Шаринов Хасан Турабович

директор,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ибрагимова Матлуба Анваровна

ст. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Эрназаров Умид Рустамович

соискатель,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

ALLOYING HARD METALS WITH VANADIUM AND RHENIUM**Ulugbek Ruziev**

Chief Engineer of Scientific-Production
Association “Almalyk MMC”,
Republic of Uzbekistan, Almalyk

Vitaliy Guro

Head of lab,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbekistan Academy of Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Sitorabonu Rasulova

Doctoral student,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Khasan Sharipov

Director,
 Institute of General and Inorganic Chemistry
 of Uzbekistan Academy of Sciences,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

Matluba Ibragimova

Researcher,
 Institute of General and Inorganic Chemistry
 of Uzbekistan Academy of Sciences,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

Umid Ernazarov

Applicant,
 Institute of General and Inorganic Chemistry
 of Uzbekistan Academy of Sciences,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Актуальной проблемой для НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК» стало повышение износостойкости изделий из твердых сплавов (ТС). Причиной отставания товарных изделий из них от требований мирового рынка являются: - присутствие примесей в сырье производства ТС; - несовершенная структура ТС, - вероятное микролегирование импортных аналогов. *Цель:* разработка и сравнительные испытания на твердость, износостойкость, выявление структуры сплавов групп модифицированных ВК и ВН. Показано, что для сплава ВК-6 применение добавок карбида ванадия и рения повышало износостойкость на 90,1%, а замена стандартного вольфрама содержащего сырья на особо чистое, приводило к увеличению этого показателя на 57,0%. При легировании ТС ВН-5 VC, а Ni-связки рением, максимальная эффективность достигнута их сочетанием.

ABSTRACT

An urgent problem for RPA PRM&HA JSC "Almalyk MMC" was to increase the wear resistance of products made of hard alloys (HA). The reason for the lagging of marketable products from them from the requirements of the world market is: - the presence of impurities in the raw materials; - imperfect structure - probable microalloying. *Purpose:* development and comparative tests for hardness, wear resistance, identification of the structure of modified HA of VK and VN groups. It is shown that for the VK-6 HA, the use of vanadium and rhenium carbide additives increased wear resistance by 90.1%, and the replacement of standard W raw materials with extra pure ones led to an increase in this indicator by 57.0%. When doping HA VN-5 VC, and Ni-bonds with Re, the maximum efficiency is achieved by their combination.

Ключевые слова: сплав, карбид вольфрама, ванадий, кобальт, никель, модифицирование, рений, износостойкость, твердость.

Keywords: alloys, tungsten carbide, vanadium, cobalt, nickel, modification, rhenium, wear resistance, hardness.

Введение. Важное назначение вольфрама – производство твердых сплавов (ТС) систем WC-Co, WC-Ni, где кобальт (марки ВК-6 и др.), никель (ВН-8, немагнитный сплав ВН-10М и др.) используются в качестве «связки», удерживающей зерна карбида вольфрама. В этом ряду разрабатываются составы ТС с Co-Re (марка ВРК-15), Fe-Ni (ВЖН-15) связкой [1]. Теоретической базой создания ТС нового поколения, на основе Ni-[4] или Co-связки, являются диаграммы состояния систем: W-C-Co, W-C-Ni и др. [2]. Известно, что при одинаковом содержании связующего ТС, его физико-механические свойства определяются размером зерна карбидной фазы, регулируемым в пределах от 0,1 до 15 мкм. Один из приемов – введение в состав ТС ингибиторов роста зерна: карбидов тантала, хрома, ванадия и др. Оценена эффективность легирования в составе ТС «WC-12% масс Со» с 10 % масс VC: она проявилась в улучшении износостойкости [3-4]. WC-Co-VC-покрытия, как и ТС этого типа, в сравнении с WC-Co, более стойки к истиранию [5-11]. НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК» производит ряд ТС WC-Co и WC-Ni групп.

Цель работы: разработка и испытания на твердость, износостойкость, выявление структуры сплавов групп ВК и ВН, модифицированных на основе заданий: 1 – легирование карбидной фазы ванадием; 2 – легирование «связки» рением; 3 – использование вольфрамового сырья повышенной степени очистки.

Объекты и методы исследования. Объект исследования – твердые сплавы систем WC-Co, WC-Ni, компоненты сырья для получения WC-VC-[Co(Ni)-Re] материалов. Они испытаны на износостойкость, твердость. Перекристаллизацию ПВА проводили в установке фильтрования под вакуумом.

Результаты и их обсуждение. Актуальной проблемой производства ТС в НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК» стало повышение износостойкости изделий из них, в частности, сплавов ВК-6 и ВН-5. Анализ причин выявил вероятные причины явления: - структура сплава или компонентов; - вредные примеси в сырье; - легирование ТС. Выполнены сравнительные испытания твердости и износостойкости образцов: с Co- связкой (табл. 1-2), с Ni (табл. 3).

Таблица 1.

Модифицированный карбидом ванадия твердый сплав ВК-6

ОБРАЗЦЫ, СОСТАВ, % МАСС			ТВЕРДОСТЬ, HRA	ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ (Δ), %
WC	CO	VC		
93	6	1	89,0	19,0
90	6	4	89,0	51,5
89	6	5	89,1	64,7
88	6	6	90,0	65,2
85	6	9	90,0	60,8
83	6	11	90,1	65,5
81	6	13	90,1	90,1

Таблица 2.

Модифицированный карбидом рения твердый сплав ВК-6 и Co(Re)-связка

ОБРАЗЦЫ, СОСТАВ, % МАСС			ТВЕРДОСТЬ, HRA	ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ (Δ), %
WC	CO	RE		
ОБРАЗЦЫ ПО ЗАДАНИЮ №2				
93	6	1	89,4	33,33
89	6	5	89,0	38,46
94	6	0	88,5	
94	6	0	88,5	
ОБРАЗЦЫ ПО ЗАДАНИЮ №3				
89	6	5	89,1	57
94	6	0	88,7	
89	6	5	89,3	0
94	6	0	88,9	
89	6	5	89,7	65,3
94	6	0	89,3	
СВЯЗКА НА ОСНОВЕ CO-RE				
0,0	97	3	90,2	39,0%
0,0	100	-	90,1	-

По заданию 1 испытаны WC-VC-Co образцы, в диапазоне концентраций 1,0-16,0% VC. По заданию 2 - WC-ReC-Co образцы, в диапазоне концентраций 1,0-16,0% ReC. По заданию 3 - «ВК-6-модифицированный 5% Re с дополнительной очисткой» (табл. 1, 2). Сырьем служили: WO₃-0, WO₃-1, WO₃-2, WO₃-3, прокаленные при 650-700 °С, соответственно: ПВА-0, ПВА-1, ПВА-2, ПВА-3. Образцы WO₃-0, WO₃-1,

WO₃-2, WO₃-3 восстановлены до порошков W металлического: W-0, W-1, W-2, W-3. Полуфабрикаты WO₃-0, WO₃-1, WO₃-2, WO₃-3; W-0, W-1, W-2, W-3 проанализированы. Независимо от содержания VC в образцах, твердость их меняется незначительно. В то же время, по мере роста содержания VC: износостойкость ТС росла до 90%, в случае содержания VC 13%.

Таблица 3.

Характеристика образцов из модифицированного ТС ВН-5

№	Твердость, НРА		ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ (Δ), %
	Виккерс	Роквелл	
16	91,0	89,0	
5	90,3	90,1	41,0%
6	89,5	90,2	
20	91,1	90,2	0,0%
6	89,5	90,2	
21	90,8	90,3	24,0%
6	90,8	90,1	
22	90,9	90,1	18,6%
6	90,3	90,2	
23	91,5	90,0	25,0%
6	90,8	90,1	
24	90,8	90,0	91,5%
6	90,8	90,1	
25	91,0	89,5	79,4%
6	90,8	90,1	
27	91,0	90,7	91,7%

Показано, что очистка W-сырья твердого сплава WC-ReC-Co (при фиксированной концентрации карбида рения 5% масс.), по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6 модифицированный 5% рения без дополнительной очистки», привела к росту износостойкости: с 38,5% (сплав «ВК-6 модифицированный 5% рения»), до 57,0% (однократная) и 65,3% (трехкратная очистка) сплава «ВК-6 модифицированный 5% рения с дополнительной очисткой», относительно немодифицированного ТС ВК-6. Показано, что 3% рения в Co-связке повышает износостойкость на 39,0%, и чем больше число перечисток ПВА, тем чище ТС по примеси. Из дифрактограмм и SEM поверхности сплавов ВК-6 и модифицированного ванадием ВК-6 следует, что VC уменьшает и стабилизирует размер зерна сплава, структурируя ТС, повышает износостойкость.

Выполнены сравнительные испытания твердости и износостойкости образцов с никелевой связкой (табл. 3). Использованы следующие образцы: - №5 Ni 97%, Re3%; - №6 ВН-5; - №16 Ni 100 %; - №20 ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит 1% VC); - №21 ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит 2% VC); - №22 ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит 3% VC); - №23 ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит 3 % VC) (вольфрам особо чистый); - №24 ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит 1 % VC), связка сплав Ni-3% Re; - №25 ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит 2% VC, связка - сплав Ni-3% Re); - №27 ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит

3% VC, связка - сплав Ni-3% Re; вольфрам особо чистый.

Как следует из табл. 3, в серии образцов №16-5: замена никелевой связки на бинарный сплав (Ni 97%, Re3%), повышает износостойкость сплава Ni-Re на 41%.

В серии измерений образцов №20-23, модифицирование ТС ВН-5 карбидом ванадия в концентрации 1% масс, не привело к заметному улучшению физико-механических свойств; но повышение концентрации VC на 2-3% повысило износостойкость на величину около 20%; дополнительная замена обычного вольфрамового сырья на особо чистое повысило износостойкость модифицированного образца ВН-5 на 25%.

В серии измерений (образцы 24-27) изучалось одновременное влияние вышеуказанных факторов. Так, для образца ВН-5 №24, модифицированного включением в карбидную фазу WC1 % VC, и одновременно, заменой связки Ni на сплав (97% Ni-3% Re) привело к приросту износостойкости до 91,5%. Для образца ВН-5 №25, отличающегося от образца №24 повышением концентрации VC до 2%, достигнута износостойкость 79,4% а для образца ВН-5 №27, отличающегося от образца №24 уже повышением концентрации VC до 3% и применением чистого вольфрамового сырья, показатель износостойкости равен 91,7%. Твердость образцов (табл. 3) мало отличалась друг от друга.

Заключение

Показано, что для модифицированных (VC 13%) образцов сплава ВК-6 достигнут прирост износостойкости до 90,1%. Модифицированные Респлавы WC-ReC-Co (при ReCот 1 до 5% масс.), оказались на 35% более стойкими к износу, относительно ВК-6 (однократная) и 65,3% (трехкратная очистка вольфрамового ангидрида). При ингибировании роста

WC-зерна образцов твердых сплавов ВН-5 карбидом ванадия (до 3%), с легированием материала связки никеля (до 3% рения) максимальная эффективность модифицирования достигнута при одновременном влиянии этих факторов. Для образца ВН-5, модифицированного включением в карбидную фазу WC1,0% VC, и заменой связки Ni на сплав (97% Ni-3% Re), отмечен прирост износостойкости до 91,5%.

Список литературы:

1. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИО, 2001.
2. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. – М.: Изд. «Руда и металлы». 2005.
3. Enoch N. Ogunmuyiwa, Natasha Sacks, Lennart Bergstrom & Farid Akhtar (2016): Effect of 10wt% VC on the friction and sliding wear of spark plasma sintered WC-12wt% Co cemented carbides / Tribology Transactions, DOI: 10.1080/10402004.2016.1159360, <http://dx.doi.org/10.1080/10402004.2016.1159360> pp. 1-29.
4. SUN Lan, JIA Cheng-chang, LIN Chen-guang, CAO Rui-jun. // Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium 2007. VC Addition Prepared Ultrafine WC-11Co Composites by Spark Plasma Sintering, pp. 85-89.
5. Poblano-Salas C.A., Cabral-Miramontes J.A., Gallegos-Melgar A. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoin-dentation. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (2014). doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.08.016
6. Zinyana1 S., Broccardo1 S., Hamar-Thibault L.A., Cornish1 M.J. et.al. Effect of composition on the (V,W)C constitution in V-W-C-Co alloys / 15"International Plansee Seminar, Eds.G. Kneringer, P. Rddhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte (2001), Vol. 4, P. 291-314.
7. A.S. Bolokang, D.G. Billing C. Banganayi, S. Luyckx. Production by mechanical alloying and characterization of nano-size (V,W)C powder. // International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials «Powder-Met2007», Denver, USA, 13-16 May 2007.
8. E.G. Obbard, S. Luyckx, S. Hamar-Thibault, C.H. Alliberta Determination of the composition range suitable to the formation of WC-(V,W)C-Co materials // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 19 (2001) 349-357.
9. S. Luyckx, C. Osborne, L.A. Cornish & D. Whitefield (1996) Fine Grained WC–VC–Co Hardmetal / Powder Metallurgy, 39:3, P. 210-212,
10. Enoch N. Ogunmuyiwa, Natasha Sacks, Lennart Bergstrom, Farid Akhtar / Luleå University of Technology / Effect of 10 wt % VC on the friction and sliding wear of spark plasma sintered WC-12 wt % Co cemented carbides // Tribology Transactions, April 2016, DOI: 10.1080/10402004.2016.1159360.
11. Лукашова Т.В. Твердые сплавы WC-Co-Ni-Re(Mn). – Дисс. канд. технических наук.– С.-Пб.– 1998. - 142 с.