

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК-6, ЛЕГИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ И РЕНИЕМ

**Рузиев Улугбек Нематович**

*соискатель PhD ученой степени, главный инженер НПО «Алмалыкский ГМК»,  
Узбекистан, Ташкентская область, г. Алмалык*

**Гуро Виталий Павлович**

*заведующий лабораторией «Металлургические процессы и материалы»,  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [ypguro@gmail.ru](mailto:ypguro@gmail.ru)*

**Сафаров Ёдгоржон Тойирович**

*старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [yodi.18@mail.ru](mailto:yodi.18@mail.ru)*

**Расулова Ситора Нормуратовна**

*докторант, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [sitora\\_r91@mail.ru](mailto:sitora_r91@mail.ru)*

## COMPARATIVE TESTS OF PRODUCTS MADE OF HARD ALLOY VK-6, DOPED WITH VANADIUM AND RHENIUM

**Ulugbek Ruziev**

*PhD degree candidate, Chief Engineer of Scientific-Production Association "Almalyk MMC"  
Uzbekistan, Tashkent region, Almalyk*

**Vitaliy Guro**

*Manager of lab of «Metallurgical processes and materials»  
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
Uzbekistan, Tashkent*

**Yodgorjon Safarov**

*Senior scientific researcher,  
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
Uzbekistan, Tashkent*

**Sitora Rasulova**

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

### АННОТАЦИЯ

Актуальной проблемой нефтегазовой и горно-металлургической отраслей народного хозяйства Узбекистана является низкий ресурс работы бурового оборудования, вызванный пониженной износостойкостью изделий из твердого сплава ВК-6, производства НПО АО «Алмалыкский ГМК», относительно импортных аналогов. Анализ причин их низкой износостойкости выявил следующие: - недостатки структуры сплава или его компонентов; - нежелательные примеси в сплаве или компонентах; - возможное легирование импортных аналогов. Ранее получены предварительные позитивные данные о путях решения этой проблемы за счет легирования ВК-6 ванадием.

*Цель исследования:* сравнительное испытание на твердость по Роквеллу, износостойкость, структурное исследование образцов твердого сплава ВК-6, легированных ванадием, рением, изготовленных из W-сырья разной степени очистки. Регламент испытания предусматривал выполнение 3-х заданий: 1 – легирование ванадием; 2 – легирование рением; 3 – использование вольфрамового сырья повышенной степени очистки. Физико-механические испытания образцов выполнены относительно сплава ВК-6.

Показано, что модифицированные ванадием твердые сплавы, в диапазоне концентрации карбида ванадия: от 1,0 до 16,0% масс. Оказались на  $\approx 3\%$  более твердыми и до 90% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6; модифицированные рением твердые сплавы, в диапазоне концентрации карбида рения: от 1 до 5% масс., оказались, на  $\approx 3\%$  более твердыми и на 35% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6. Дополнительная очистка W-сырья твердого сплава WC-ReC-Co, по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6 модифицированный 5% рения без дополнительной очистки», привела к росту сопротивления износу: с 38,5% (сплав «ВК-6 модифицированный 5% рения»), до 57,0% (однократная), 65,3% (трехкратная очистка) сплава, относительно немодифицированного ТС ВК-6.

#### ABSTRACT

The actual problem of the oil-gas and mining metallurgical sectors of the national economy of Uzbekistan is the low life of the drilling equipment, caused by the low wear resistance of tools made of hard alloy VK-6, produced by JSC Almalyk MMC, relative to imported analogues. Analysis of the reasons for their low wear resistance revealed the following: - deficiencies in the structure of the alloy or its components; - undesirable impurities in the alloy or components; - possible doping of imported analogues. Previously preliminary positive data were obtained on ways to solve this problem by doping the VK-6 with vanadium.

*The purpose of the study:* a comparative test of Rockwell hardness, wear resistance, structural study of hard metal VK-6 samples doped with vanadium, rhenium, made from W-raw materials of different degrees of purification. The test procedure provided for the implementation of 3 tasks: 1 - doping with vanadium; 2 - doping with rhenium; 3 - the use of tungsten raw materials with a high degree of purification. The physic-mechanical tests of the samples were carried out with respect to the VK-6 alloy.

It is shown that vanadium modified hard alloys in the range of vanadium carbide concentration: from 1.0 to 16.0% of the mass. It turned out to be  $\approx 3\%$  harder and up to 90% more resistant to wear compared to VK-6 alloy; rhenium-modified hard alloys, in the range of rhenium carbide concentration: from 1 to 5 wt.%, turned out to be  $\approx 3\%$  harder and 35% more resistant to wear compared to VK-6 alloy. Additional purification of W-raw material WC-ReC-Co, compared with alloys: VK-6 and VK-6 modified 5% rhenium without additional purification, led to an increase in wear resistance: from 38.5% (alloy “VK-6 modified 5% rhenium”), up to 57.0% (single), 65.3% (threefold purification) of the alloy, relatively unmodified VK-6 hard alloy.

**Ключевые слова:** твердые сплавы, карбид ванадия, карбид вольфрама, кобальт, износостойкость, твердость.  
**Keywords:** hard alloys, vanadium carbide, tungsten carbide, cobalt, wear resistance, hardness.

#### Введение

Один из товарных продуктов НПО АО «Алмалыкский ГМК» - твердый сплав (ТС) ВК-6 [1-2], в изделиях, в т.ч. в инструментах, применяемых в практике буровых и землепроходческих работ АО «Навоийский ГМК», обнаруживает, в сравнении с импортными аналогами, пониженные износостойкие свойства [3]. Однако, ранее показано, что модифицированием системы WC-Co карбидом ванадия способно улучшить физико-механические характеристики ВК-6. В этой связи, создание технологии производства твердого сплава на основе сплава ВК-6, легированного ванадием, актуально и способствует созданию твердых сплавов нового поколения.

Модифицирование твердых сплавов системы WC-Co возможно за счет легирования «ингибиторами роста зерен», к которым относят карбид ванадия [4-5]. Улучшение физико-механических свойств сплава достигается его нано-структурированием [6-9], повышением чистоты сырьевого вольфрама.

**Цель исследования:** сравнительное испытание на твердость по Роквеллу, износостойкость, структурное исследование образцов твердого сплава ВК-6, легированных ванадием, рением, изготовленных из W-сырья разной степени очистки. Регламент испытания предусматривал выполнение 3-х заданий: 1 – легирование ванадием; 2 – легирование рением; 3 – использование вольфрамового сырья повышенной степени очистки. Физико-механические испытания образцов выполнены относительно сплава ВК-6.

Сплавы типа ВК-6 состоят из фаз WC в Co-матрице, их твердость зависит от состава и структуры [10]. С учетом ингибирования роста зерен ванадием и, предположительно, рением, представляло интерес изготовить, сравнить твердость и износостойкость обычных дисперсных WC-Co образцов с образцами ультрадисперсных [11-14] сплавов WC-V(Re)C-Co, а также выявить зависимость этих параметров от концентрации лигатуры и чистоты W-сырья.

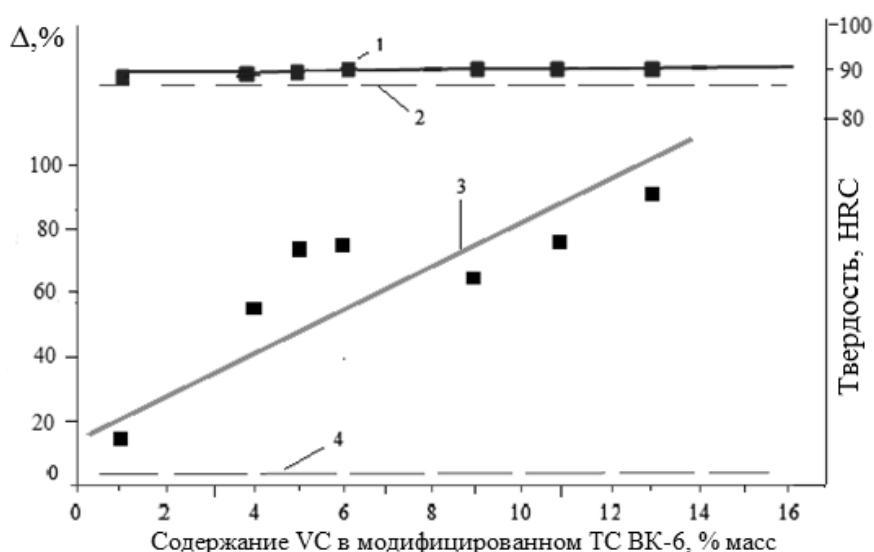
**Объекты и методы исследования.** Объект исследования – сплавы системы WC-Co, компоненты и сырье их производства, а также ванадиевая и рениевая лигатура. Поскольку в промышленной практике продуктом переработки W-сырья является паравольфрамат аммония, при термическом разложении которого получают триоксид вольфрама, представляло интерес получить это сырье различной степени очистки для синтеза и сравнительного испытания образцов ВК-6, легированных и нелегированных ванадием. При изготовлении образцов ВК-6 использовал схему: 1) получение порошков карбидов и Co методом восстановления из оксидов; 2) измельчение порошков карбидов и кобальта (производится на шаровых мельницах в течение 2-х суток) до 1-2 микрон; 3) просеивание и повторное измельчение при необходимости; 4) приготовление смеси (порошки смешивают в пропорции, обеспечивающей состав); 5) холодное прессование; 6) спекание под нагрузкой при 1400 °С. Карбиды W, V, Re получены в одинаковых условиях по общей технологии.

Для перекристаллизации ПВА использована установка для фильтрования под вакуумом. Оценивалась твердость (Роквелл HRC, индентор - стальной шарик диаметром 1,588 мм (1/16); он вдавливался в испытуемый материал под действием двух последовательно прилагаемых нагрузок: предварительной  $P_0$ , равной 10 кгс и основной  $P_1$ ) и износостойкость WC-Co и WC-VC-Co материалов при контакте образцов под нагрузкой с абразивом. Рентгенофазовый контроль - на EMPYREAN XDR с проведением измерений «на просвет» и с зондом элементного анализа. Использовали сканирующий электронный микроскоп SEM-EDS EVO-MA Carl Zeiss, Oxford Instrum.

#### Результаты и их обсуждение

По заданию 1 изготовлены и испытаны на твердость и износ WC-VC-Co образцы (рис. 1). По заданию 2 изготовлены и испытаны на твердость и износ WC-ReC-Co образцы (табл. 1). По заданию 3 изготовлены и испытаны на твердость и износ образцы «ВК-6-модифицированный 5% рения с дополнительной очисткой» (табл. 1 и 2).

Исходным сырьем их производства служили образцы:  $WO_3$ -0,  $WO_3$ -1,  $WO_3$ -2,  $WO_3$ -3, полученные прокалкой при температуре 650-700°С исходных порошков, соответственно: ПВА-0, ПВА-1, ПВА-2, ПВА-3. В токе водорода образцы  $WO_3$ -0,  $WO_3$ -1,  $WO_3$ -2,  $WO_3$ -3 восстановлены до порошков вольфрама металлического: W-0, W-1, W-2, W-3. Полуфабрикаты  $WO_3$ -0,  $WO_3$ -1,  $WO_3$ -2,  $WO_3$ -3; W-0, W-1, W-2, W-3 проанализированы (табл. 2).



**Рисунок 1.** Твердость по Роквеллу (HRC) и относительная износостойкость ( $\Delta$ ) образцов задания №1. Обозначение: 1 – твердость модифицированного ТС ВК-6 в диапазоне концентраций 1,0-16,0% VC; 2 – твердость немодифицированного ВК-6; 3 -  $\Delta$  модифицированного ТС ВК-6 в диапазоне концентраций 1,0-16,0%; 4 -  $\Delta$  немодифицированного ТС ВК-6

Как следует из рис. 1, независимо от содержания ванадия в образцах, твердость их практически не меняется, превышая В. В диапазоне концентраций 1-16% VC, твердость твердого сплава ВК-6 на 3%. В то же время, по мере роста содержания этой лигатуры: от 0 до 16%, износостойкость сплава монотонно растет, превышая базовую (0% в сплаве ВК-6), вплоть до 90% прироста в случае содержания лигатуры VC 16%.

В таблице 1 приведен состав и свойства образцов из модифицированного твердого сплава ВК-6; в табл. 2 – характеристика чистоты W-полуфабрикатов.

Образцы на основе сырья повышенной степени очистки изготовлены следующим образом. Взяты 4

пробы порошка вольфрама металлического из паравольфрамата аммония – продукта гидрометаллургического цеха полуфабрикатов вольфрама НПО ПРМиТС), по схеме переочистки:

1) ПВА-0: растворение ПВА-0 в  $HNO_3$  до получения вольфрамовой кислоты; фильтрация; промывка вольфрамовой кислоты до нейтрального значения pH; фильтрация; растворение вольфрамовой кислоты в аммиачной воде; упарка раствора вольфрамата аммония; выделение кристаллов ПВА;

2) ПВА-1 - аналогично; сырьем служил ПВА-0;

3) ПВА-2 - аналогично; сырьем служил ПВА-1;

4) ПВА-3 - аналогично; сырьем служил ПВА-2.

Таблица 1.

## Характеристика образцов из модифицированного твердого сплава ВК-6

№ ОБРАЗЦА	ОПЫТНЫЕ ОБРАЗЦЫ, СОСТАВ, % МАСС			ТВЕРДОСТЬ, НРС	ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ (Δ), %
	WC	CO	RE		
ОБРАЗЦЫ ПО ЗАДАНИЮ №2					
19	93	6	1	89,4	33,33
20	89	6	5	89,0	38,46
21	94	6	0	88,5	
22	94	6	0	88,5	
ОБРАЗЦЫ ПО ЗАДАНИЮ №3					
23	89	6	5	89,1	57
24	94	6	0	88,7	
25	89	6	5	89,3	0
26	94	6	0	88,9	
27	89	6	5	89,7	65,3
28	94	6	0	89,3	

Таблица 2.

## Результаты контроля чистоты проб полуфабрикатов в задании №3

№ проб	Полуфабрикат	Концентрация примеси, %							
		Fe	Al	Si	Ca	Mg	Mo	As	Ni
120/1	WO <sub>3</sub>	0,009	0,001	0,01	0,04	0,04	0,25	0,002	0,002
121/2	WO <sub>3</sub>	0,0005	след	0,0018	0,003	0,002	0,045	след	след
122/3	WO <sub>3</sub>	след	след	0,001	0,001	0,0009	0,01	след	след
123/4	WO <sub>3</sub>	след	след	след	след	след	0,005	след	след
1	W	0,008	0,001	0,016	0,05	0,035	0,35	0,002	0,002
2	W	0,002	-	0,002	0,004	0,002	0,05	-	-
3	W	0,001	-	0,001	0,002	0,001	0,012	-	-
4	W	-	-	-	-	-	0,005	-	-

Из табл. 1 следует, 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. Из табл. 2 видно: чем больше число перечисток ПВА, тем чище он по вредным примесям.

**Выводы:** Модифицированные ванадием твердые сплавы WC-VС-Co (в диапазоне концентрации карбида ванадия: от 1,0 до 16,0% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались, соответственно с ростом доли лигатуры, на ≈ 3% более твердыми и до 90% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-

6 системы WC-Co, с равным содержанием кобальта. Модифицированные рением твердые сплавы WC-ReC-Co (в диапазоне концентрации карбида рения: от 1 до 5% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались, соответственно с ростом доли лигатуры, на ≈ 3% более твердыми и на 35% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6 системы WC-Co, с равным содержанием кобальта. Дополнительная очистка (перекристаллизацией) 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 сопротивления износу: 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.

## Список литературы:

- ГОСТ 3882-84. Сплавы твердые спеченные. М.: Госстандарт. – 16 с.
- Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 439 с.
- Рузиев У.Н., Гуро В.П., Сафаров Ё.Т., Ибрагимова М.А., Расулова С.Н. Твердосплавный инструмент нового поколения, легированный ванадием / В мат. Международной научно-технической конференции «Перспективы инновационного развития горно-металлургического комплекса» г. Навои, Узбекистан, 22-23 ноября 2018 г., г. Навои, типография НГМК. - С.313.

4. 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.
5. Poblano-Salas CA, Cabral-Miramontes JA, Gallegos-Melgar A. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoindentation, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (2014), doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.08.016
6. Xiao Liang Shi, Hua Yang, Gangqin Shao, Xing long Duan, Zhen Xiong. Nanoindentation study of ultrafine WC-10Co cemented carbide / Materials characterization, V.59 (2008), P.374-379.
7. Нанокристаллический карбид вольфрама - Materials Science Fo-rum Vols 343-346 (2000) pp 933-940 © (2000) Trans Tech Publications, Switzerland. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.343-346.933.
8. Z. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, H.Y. Sohn. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide / Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 288-299.
9. A. Lovea,c, S. Luyckxb, N. Sacksb. Quantitative relationships between magnetic properties, microstructure and composition of WC-Co alloys / Journal of Alloys and Compounds, 489 (2010), pp 465-468
10. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСИО, 2001. – 326 с.
11. 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, Colorado, USA, 13-16 May 2007.
12. 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.
13. S. Luyckx, C. Osborne, L. A. Cornish & D. Whitefield (1996) Fine Grained WC-VC-Co Hardmetal / Powder Metallurgy, 39:3, P. 210-212,
14. 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 To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10402004.2016.1159360>