

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ЛЕГИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК-6 КАРБИДОМ ВАНАДИЯ

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: vpguro@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*

Расулова Ситора Нормуратовна

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

DOPING OF HARD ALLOY VK-6 WITH VANADIUM CARBIDE

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 НПО АО «Алмалыкский ГМК» стала необходимость повышения износостойкости изделий из твердых сплавов, что вызвано низкой износостойкостью инструментов из него. Анализ причин этого явления выявил следующие: - структура сплава или его компонентов; - нежелательные примеси в сплаве или компонентах; - возможное легирование импортных аналогов.

Цель исследования: поиск способов повышения износостойкости твердого сплава системы WC-Co. *Задачи исследования:* подбор лигатуры, повышающей износ ТС ВК-6, изготовление установки испытания на износ; измерение твердости, физико-химические исследования.

Объект исследования – сплавы системы WC-Co, а также ванадиевая лигатура. Оценивалась твердость и износостойкость материалов, рентгенофазовый контроль на дифрактометре EMPYREAN XDR с зондом элементного анализа методом рентгенофлуоресценции

Показано, что при легировании твердого сплава ванадием достигается повышенная износостойкость сплава. Из серий дифрактограмм и снимков на электронном микроскопе, следует, что добавка карбида ванадия – 1% масс., уменьшает и стабилизирует размер зерна сплава: наблюдается нано-структурирование.

Измерены износостойкость и твердость образцов систем WC-Co и WC-VC-Co. Сделаны снимки электронной микроскопии их поверхности, изучены рентгеноструктурные данные этих образцов.

ABSTRACT

The urgent problem of the Research-and-Production Association of JSC Almalyk MMC was the need to increase the wear resistance of products made from hard alloys, which is caused by low wear resistance of tools made from them. The analysis of the causes revealed the probable causes of this lag: - the structure of the alloy or its components; - undesirable impurities in the alloy or components; - possible alloying of imported analogues.

Purpose of the research: to find ways of increasing the wear resistance of the hard alloy of the WC-Co system. Research objectives: selection of ligature, which increases wear of TC VC-6, manufacturing of the testing apparatus for wear; hardness measurement, physical and chemical studies.

The object of research is the alloys of the WC-Co system, as well as the vanadium master alloy. The hardness and wear resistance of the materials were evaluated, X-ray diffraction on an EMPYREAN XDR diffractometer with an elemental analysis probe by X-ray fluorescence.

It is shown that when doping a hard alloy with vanadium, an increased wear resistance of the alloy is achieved. From the series of diffractograms and images on an electron microscope, it follows that the addition of vanadium carbide - 1% by mass, reduces and stabilizes the grain size of the alloy: nanostructuring is observed.

The wear resistance and hardness of samples of WC-Co and WC-VC-Co systems were measured. Images of electron microscopy of their surfaces are made, X-ray diffraction data of these samples are studied.

Ключевые слова: твердые сплавы, карбид ванадия, карбид вольфрама, кобальт, износостойкость, твердость.

Keywords: hard alloys, vanadium carbide, tungsten carbide, cobalt, wear resistance, hardness.

Введение. Буровой инструмент изготавливают преимущественно из твердых сплавов на основе карбида вольфрама с Co связкой по ГОСТ 3882-84, получаемых методами порошковой металлургии. Он имеет ограниченный ресурс, а его повышение - актуальная задача, поставленная перед его производителем – НПО АО «Алмалыкский ГМК» нефтегазовой и горно-металлургической отраслями республики Узбекистан [1].

Решение ее возможно на пути создания технологии модифицирования твердых сплавов системы WC-Co [2] за счет повышением чистоты вольфрама, нано-структурированием [3-6], легированием (модифицированием) сплавов «ингибиторами роста зерен». К последним относят карбид ванадия [7-9].

Цель исследования: разработка технологии переработки сырья производства твердого сплава, нано-структурирование компонентов, микролегирования сплава карбидом ванадия и рения, испытание технологии.

Технологические приемы позволяют получить сплавы с размером зерен карбидов - от долей до 15 мкм [2,10]. Однако, наиболее эффективно применение ингибитора роста зерна - ванадия. Сравнивали твердость этих ультрадисперсных WC-Co с тонкодисперсными легированными сплавами WC-VC-Co. Сплавы состояли из фазы (V, W)C в Co-матрице, их микротвердость зависит от состава и структуры сплава [11].

Нано-кристаллические порошки (V,W)C синтезировали легированием с целью получения сплавов WC-VC-Co из тонкого помола зерна. Исходные по-

рошки - W,V и CV/W подвергали спеканию в атмосфере аргона, но некоторое окисление приводило к наличию углерода в полученном порошке [12].

Фазовые равновесия системы W-V-C-Co определены в интервале концентраций добавки VC_x, соответствующей цементированным карбидным сплавам WC-Co. Проведен микроанализ фазового состава в образцах, термообработанных при 1450 и 1200 °C. Выявлены межфазные особенности, важные для микроструктуры материалов [13]. Изучены свойства VC-WC-Co сплавов, содержащих 10 мас % VC и 10 мас % Co. Спексаемость их оказалась лучше, чем ожидалось, а твердость выше, чем твердость известных сплавов WC-Co, с равным содержанием кобальта. Прочность их выше, чем у сплавов WC-Co одинаковой твердости [14].

При испытании износостойкости, анализ изношенных поверхностей показал, что механизм износа включает пластическую деформацию, преимущественное удаление связующего, разрушение карбидного зерна [15].

В промышленной практике продуктами процессов переработки W-сырья являются вольфрамовая кислота, паравольфрамат аммония, при термическом разложении которых получают триоксид вольфрама [16].

Объекты и методы исследования. Объект исследования – сплавы системы WC-Co, компоненты и сырье их производства, а также ванадиевая лигатура. При изготовлении образцов твердых сплавов использовал следующую схему процесса: 1) получение порошков карбидов и Co методом восстановления из

оксидов; 2) измельчение порошков карбидов и кобальта (производится на шаровых мельницах в течение 2-3 суток) до 1-2 микрон; 3) просеивание и повторное измельчение при необходимости; 4) приготовление смеси (порошки смешивают в количествах, соответствующих химическому составу изготавливаемого сплава); 5) холодное прессование (в смесь добавляют органический клей для временного сохранения формы); 6) спекание под нагрузкой (горячее прессование) при 1400 °С (при 800-850°С клей сгорает без остатка); при 1400 °С Co плавится и смачивает порошки карбидов, при последующем охлаждении Co кристаллизуется, соединяя частицы карбидов.

Оценивалась твердость (Роквелл HRC) и износостойкость WC-Co и WC-VC-Co материалов (установка контактного трения 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. Получены образцы твердого сплава на основе модифицированного сплава ВК-6, системы WC-VC-Co, в диапазоне концентрационной доли VC 1-12%. (таблица 1).

Таблица 1.

Образцы твердого сплава ВК-6, с долей VC 0-12% масс

№ образца	Состав образца твердого сплава, % масс (исходный состав ВК-6)		
	WC	Co	VC
0	94	6	0
1	93	6	1
2	91	6	3
3	89	6	5
4	87	6	7
5	85	6	9
6	82	6	12

Получены дифрактограммы и электронно-микроскопические снимки поверхности образцов сплавов ВК-6 (без и с 1% масс VC) (рис. 1-2).

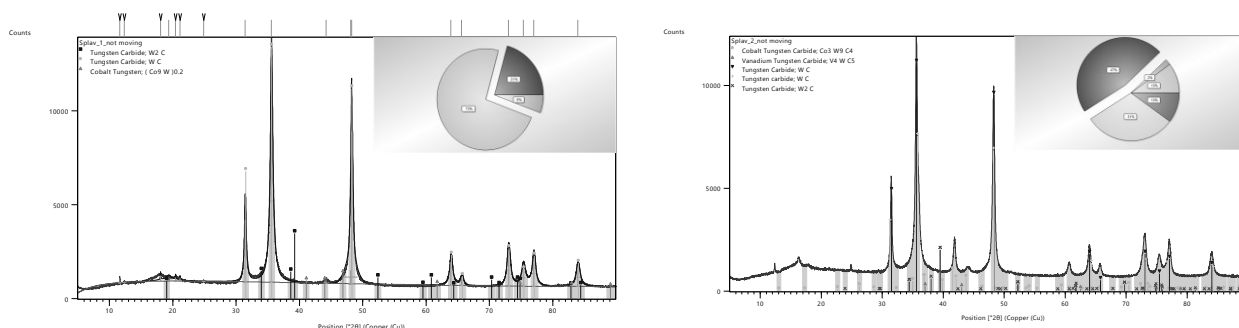


Рисунок 1. Дифрактограмма образцов ВК-6: без VC (слева), с 1% VC (справа)

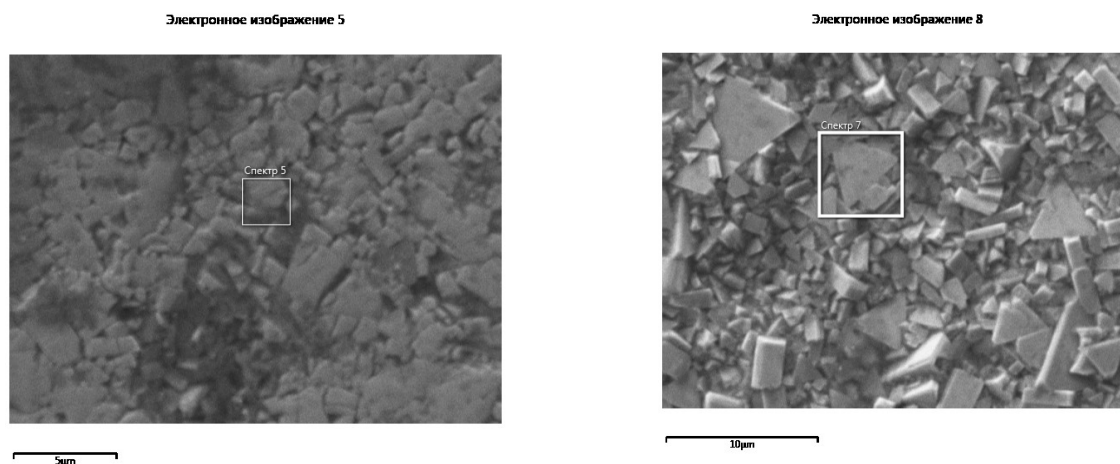


Рисунок 2. Вид поверхности образцов ВК-6: без VC (слева), с 1% VC (справа)

Из дифрактограмм и снимков поверхности образцов следует, что добавка карбида ванадия, начиная с доли 1% масс., уменьшает и стабилизирует размер зерна образцов твердых сплавов – наблюдается их нано-структурирование, что приводит к росту их износостойкости и твердости. На примере модификации карбидом ванадия твердых сплавов ВК-6 показано структурирование карбида вольфрама, обеспечивающее лучшую микроструктуру сплава, повышение износостойкости изделий из него на 33-50%.

Показано также, что увеличение доли VC с 1 до 12% масс. незначительно повышает твердость образцов: не более чем на 3%, и значительно повышает износостойкость: на 33-50%, относительно немодифицированного ВК-6 сплава.

Заключение. Распространенные способы модифицирования твердых сплавов - структурирование компонентов и микролегирование. В частности,

сплавы с меньшим размером карбидной фазы более износостойки. Из легирующих добавок наиболее распространен карбид ванадия: от 1 до 12% массы сплава. Выполнено исследование по ингибированию роста зерна ВК-6 1% карбида ванадия. Показано, что при этом достигается повышенная износостойкость и стабильно высокая твердость сплава. Из серий дифрактограмм и снимков на электронном микроскопе, следует, что добавка карбида ванадия – 1% масс., уменьшает и стабилизирует размер зерна сплава: наблюдается наноструктурирование. Модифицированные ванадием твердые сплавы системы WC-VC-Co (в диапазоне концентрации карбида ванадия: от 1 до 12% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались на \approx 3% более твердыми и на 33-50% более стойкими к износу, по сравнению с немодифицированным сплавом ВК-6 системы WC-Co, с равным содержанием кобальта.

Список литературы:

1. 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.
2. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. – М.: Издательский дом «Руда и металлы». – 2005. – 413 с.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. A. Lovea, S. Luyckx, N. Sacks. Quantitative relationships between magnetic properties, microstructure and composition of WC–Co alloys / Journal of Alloys and Compounds, 489 (2010), pp 465–468
7. 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.
8. 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.
9. 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
10. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСИО, 2001. – 326 с.
11. Zinyana1, S. Broccardo1, S. Hamar-Thibault, LA Cornish1, MJ Witcomb, C. H. Allibert and S. Luyckx. Effect of composition on the (V,W)C constitution in V-W-C-Co alloys / 15th International Plansee Seminar, Eds.G. Kneringer, P. Rddhammer and H.Wildner, Plansee Holding AG, Reutte (2001), Vol. 4, P. 291-314.
12. 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.
13. 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.
14. S. Luyckx, C. Osborne, L. A. Cornish & D. Whitefield (1996) Fine Grained WC–VC–Co Hardmetal / Powder Metallurgy, 39:3, P. 210-212,
15. 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>
16. Зеликман А.Н. Metallurgy тугоплавких редких металлов. – М.: Metallurgy, 1986. – 439 с.