



## Модифицированные композиции на основе отходов твердого сплава для правящих фильер строительной арматуры

Г.Г. Горанский<sup>1</sup>, В.И. Жорник<sup>2</sup>, А.И. Поболь<sup>3</sup>

### АННОТАЦИЯ:

Целью работы являлось научное обоснование целесообразности модифицирования твердосплавных отходов для коррекции технологических режимов их электроконтактного спекания при изготовлении правящих и направляющих фильер строительной арматуры, исследование эволюции строения и свойств композиций, а также эксплуатационных характеристик изделий. Установлено, что введение аморфизированных модификаторов систем Fe–Ni–Mo–Co–Cr–B–Si и Ni–Cr–Si–B в состав композита на основе отходов твердого сплава ВК6 сопровождается легированием матричной фазы β-Co атомами замещения с бóльшим атомным радиусом (Fe, Mo, Cr, Si) и примесями внедрения (B), приводящим к появлению атомных смещений в окрестностях атомов легирующей примеси и увеличению искаженности кристаллической решетки β-Co, что способствует упрочнению спеченного сплава, росту его механических и эксплуатационных свойств. Отмеченный эффект модифицирования твердосплавных отходов позволяет вовлечь их в производство электроконтактным спеканием правящих и направляющих фильер для строительной арматуры, существенно снизив стоимость изделий при высоком уровне их служебных характеристик.

### КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

отходы твердого сплава; модифицирование; правящие фильеры; строительная арматура

## 1. Введение

Твердые сплавы обладают высокой твердостью (88–92 HRA) и износостойкостью (в 10–20 раз выше износостойкости быстрорежущих инструментальных сталей). В то же время они отличаются значительной стоимостью ввиду дефицитности входящих в них компонентов (вольфрама, кобальта и др.), поэтому для повышения эффективности производства, использующих твердосплавный инструмент, необходим поиск путей снижения стоимости твердых сплавов. Одним из таких путей является использование отходов твердых сплавов.

Интенсивное развитие строительной индустрии в Беларуси и за рубежом увеличивает спрос на изделия из твердого сплава (в частности, на правящие и калибрующие фильеры при производстве стальной арматуры), что требует существенных валютных затрат на закупку готового инструмента и дорогостоящего импортного сырья (порошков твердых сплавов). Альтернативным дешевым сырьем могут выступать отходы производств (стружка твердых сплавов). Создание порошков на основе отходов твердого сплава предполагает модифицирование их структуры для активации процессов термобарической

<sup>1</sup> ГП Научно–технологический парк БНТУ Политехник, e-mail: georggoran@rambler.ru, orcid id: 0000-0001-8883-1201

<sup>2</sup> ГНУ Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, e-mail: zhornik@inmash.bas-net.by, orcid id: 0000-0002-5915-0105

<sup>3</sup> ГНУ Физико–технический институт НАН Беларуси, e-mail: alex.pobol@gmail.com, orcid id: 0000-0002-8426-8252

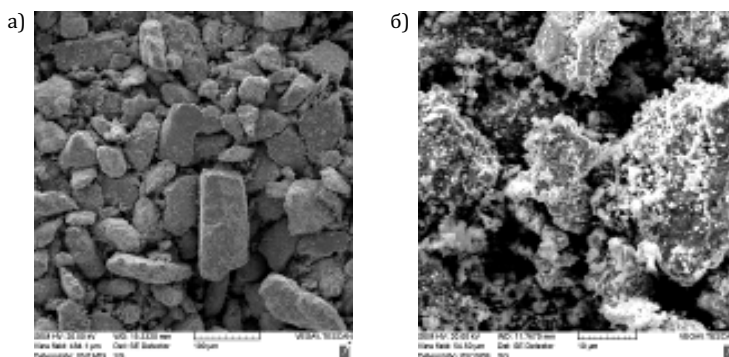
консолидации. Такие композиции реализуют высокий уровень свойств в микрообъемах. Исследование условий и рациональных методов формообразования порошков в макрообъемы без деградации их высоких свойств является актуальной научной и прикладной задачей.

## 2. Методика исследований

Твердосплавная стружка, являющаяся отходами производства направляющих прокатных роликов, диспергировалась в аттриторах. Средний размер карбидных зерен составлял 2–5 мкм и практически не менялся в процессе размола, а также при последующем изготовлении композиции. Морфология полученного порошка твердого сплава представлена на рисунке 1а.

Для исследования были выбраны композиционные сплавы, содержащие порошки твердого сплава ВК6 грануляцией 20–40 мкм, полученные из отходов. Модифицирование основного материала осуществлялось совместным диспергированием в аттриторе с аморфизированными порошковыми добавками систем Fe-Ni-Mo-Co-Cr-B-Si и Ni-Cr-Si-B. Концентрация аморфизированной добавки составляла 5 и 10 мас.%. Совместный сухой помол сопровождался измельчением частиц добавки до 2–5 мкм и плакированием ими поверхности конгломератов частиц твердого сплава (средний размер последних при этом практически не менялся). Степень плакирования зависела от количества добавки и составляла в пределе до 38% поверхности конгломератов. Толщина слоя – 2–4 мкм. Разделения частиц со временем не происходило.

Морфология модифицированного композиционного порошка твердый сплав – сплав Fe-Ni-Cr-B-Si-Co-Mo представлена на рисунке 1б.



**Рис. 1.** Морфология полученного из отходов порошка твердого сплава (а) и модифицированной композиции твердый сплав – сплав Fe-Ni-Cr-B-Si-Co-Mo (б)

Электроконтактное спекание образцов модифицированных твердосплавных композиций проводилось на установке УЭКС-2 с модернизированным блоком управления РКС-801М. Шихта помещалась в теплоизоляционную форму между двумя электродами-пуансонами, коммутированными с измерительным комплексом приборов. На рисунке 2 представлена в сборке пресс-форма для электроконтактного спекания твердосплавной правящей фильеры строительной арматуры.

Рентгеноструктурный анализ фазового состава образцов исследуемых сплавов выполнялся на дифрактометре ДРОН-3.0. Съемки проводились в монохроматизированном  $\text{CoK}_\alpha$  излучении при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Параметр кристаллической решетки сплавов определялся по дифракционным линиям, расположенным на больших углах рассеяния. Для фазового анализа использовалась стандартная картотека PDF-2. Твердость сплавов по Виккерсу измерялась на приборе ТП при нагрузке 294 кН, микротвердость – на микротвердомере «Dura Scan 20» с нагрузкой 10, 25 и 100 г.

Металлографические исследования осуществлялись на микроскопе Альтами МЕТ1МТ. Исследование механических свойств спеченных сплавов при сжатии (размеры образцов  $\varnothing 10 \times 10$  мм) проводились на гидравлической испытательной машине Instron Satec 300LX. Триботехнические свойства спеченных сплавов изучались на установке АТВП (ОИМ НАН Беларуси) в режиме трения без смазки при давлении 1,0 МПа и скорости скольжения 0,1 м/с. При испытаниях использовалось контртело, изготовленное из закаленной стали У8 ( $HV = 7800-8000$  МПа). Определение величины износа цилиндрических образцов осуществлялось по убыли массы с использованием аналитических весов АДВ-200М с погрешностью измерения массы образца 0,05 мг. Путь трения при испытаниях составлял 1200 м.



Рис. 2. Пресс-форма для электроконтактного спекания твердосплавной фильеры в сборке

### 3. Результаты исследований

Дифрактограммы спеченного сплава с различными вариантами модифицирования представлены на рисунке 3.

На рентгеновской дифрактограмме спеченного сплава без модифицирующих добавок можно видеть, что сплав содержит гексагональный карбид вольфрама WC ( $P6m2$ ,  $a = 0,29062$  нм,  $c = 0,28378$  нм) и кубический  $\beta$ -Co ( $Fm3m$ ,  $a = 0,3560$  нм). Необходимо отметить, что  $\beta$ -Co, присутствующий в спеченном сплаве в качестве связующей фазы, имеет увеличенное значение параметра кристаллической решетки  $a = 0,3560$  нм по сравнению со значением параметра решетки  $\beta$ -Co, приведенным в картотеке стандартных дифракционных спектров PDF-2 (карточка 15-0806) и составляющем  $a = 0,3545$  нм. Увеличенное значение параметра кристаллической решетки  $\beta$ -Co может быть вызвано высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки в матричной фазе спеченного сплава.

Добавление аморфизированных модифицирующих добавок в количестве 5 и 10 мас. % в спекаемую композицию приводит к некоторому возрастанию твердости спеченных сплавов с  $HV = 8500$  МПа до  $HV = 8700-10700$  МПа. Вместе с тем данные рентгеноструктурного анализа не обнаруживают изменения фазового состава спеченных сплавов. Отсутствие новых фаз в спеченных сплавах свидетельствует о растворении элементов, входящих в состав модифицирующих добавок, в матричной фазе  $\beta$ -Co. В пользу указанного вывода свидетельствует увеличение параметра кристаллической решетки  $\beta$ -Co, регистрируемое для спеченных сплавов с добавками аморфизированных модификаторов. При этом значение параметра кристаллической решетки, оцененное по угловому положению дифракционной линии 311, для покрытий, модифицированных добавками системы Fe-Ni-Mo-Co-Cr-B-Si в количестве 5 и 10 мас. %, составляет  $a = 0,3575$  нм и  $a = 0,3580$  нм соответственно, а в случае сплава, спеченного с 5 и 10 мас. % добавки системы Ni-Cr-Si-B, значение параметра кристаллической решетки составляет  $a = 0,3573$  нм и  $a = 0,3570$  нм соответственно. Увеличение параметра кристаллической решетки матричной фазы связано, по нашему мнению, с ее легированием компонентами модифицирующих добавок,

имеющими больший, чем у кобальта атомный радиус  $r$  (атомный радиус Co составляет  $r_{Co} = 0,125$  нм, тогда как  $r_{Fe} = 0,126$  нм,  $r_{Mo} = 0,139$  нм,  $r_{Si} = 0,134$  нм,  $r_{Cr} = 0,127$  нм). Кроме этого значительный вклад в увеличение параметра кристаллической решетки  $\beta$ -Co может вносить ее легирование примесью внедрения – бором, в значительном количестве входящим в состав модифицирующих добавок. Легирование матричной фазы  $\beta$ -Co атомами замещения с большим атомным радиусом и примесями внедрения (В) приводит к появлению атомных смещений в окрестностях атомов легирующей примеси и увеличению искаженности кристаллической решетки  $\beta$ -Co, что, в свою очередь, способствует упрочнению спеченного сплава.

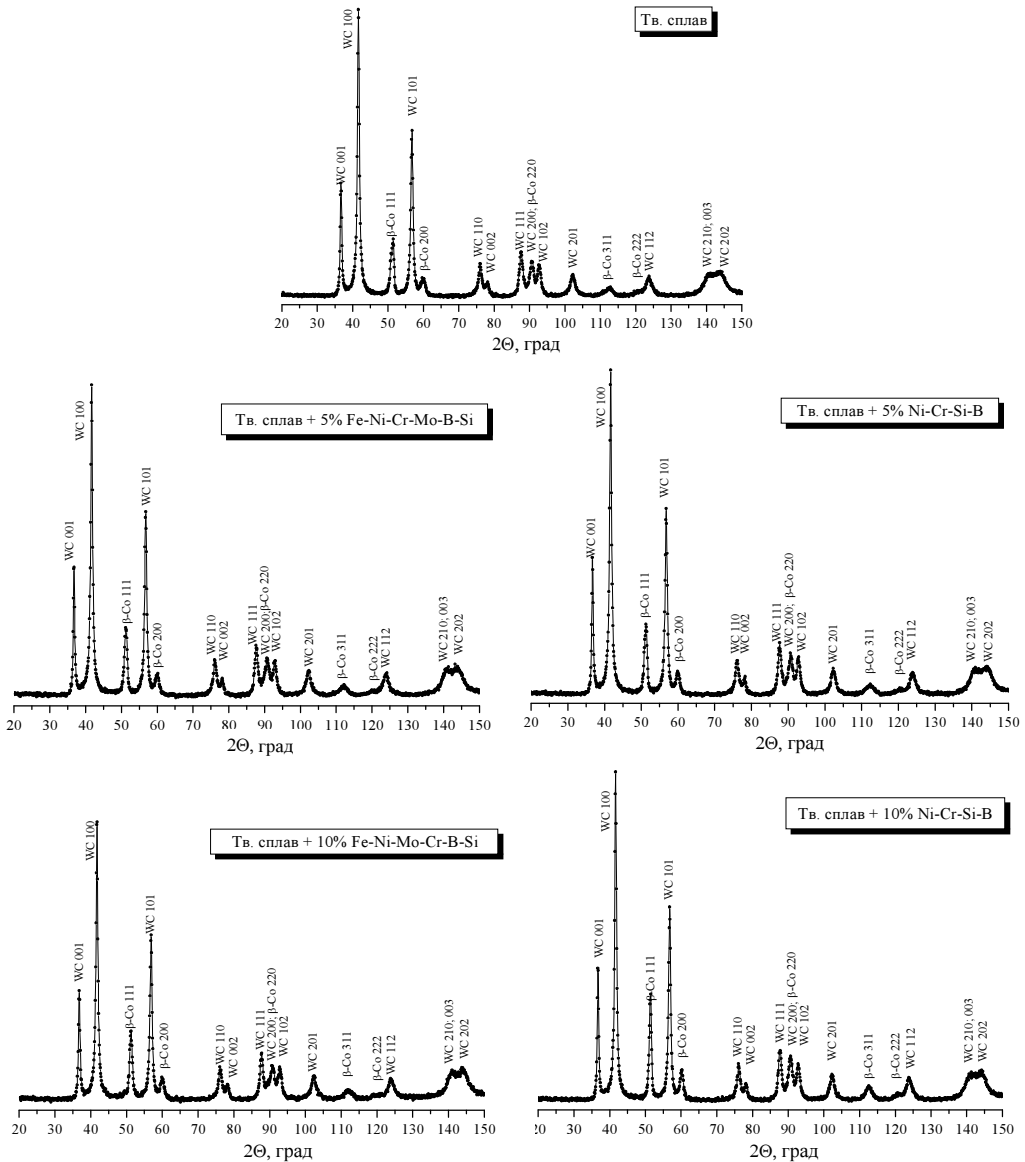


Рис. 3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ( $CoK_{\alpha}$ ) поверхностных слоев спеченных сплавов с различным содержанием аморфизированных модифицирующих добавок

Таким образом, добавление аморфизированных модификаторов в состав спекаемой композиции приводит к легированию  $\beta$ -Co примесями замещения и внедрения, увеличивающими параметр кристаллической решетки  $\beta$ -Co и упрочняющими матричную фазу. На рисунке 4 приведены характерные микроструктуры спеченных твердых сплавов.

Из приведенных в таблице 1 данных можно видеть, что с точки зрения износостойкости оптимальной является концентрация модификатора в количестве 5 мас. %. В частности, величина интенсивности изнашивания  $I_q$  для сплава, спеченного с добавлением 5 мас. % Fe-Ni-Mo-Co-Cr-B-Si, в 2,1 раза, а для модификатора Ni-Cr-Si-B – в 1,2 раза ниже по сравнению с твердым сплавом, спеченным без добавок модификатора. Повышение концентрации модификатора до 10 мас. % снижает износостойкость спеченных сплавов. В то же время наилучшие антифрикционные свойства (коэффициент трения в 1,4–1,7 раза ниже по сравнению с твердым сплавом без модификатора) имеют сплавы с содержанием модифицирующей добавки в количестве 10 мас. %.

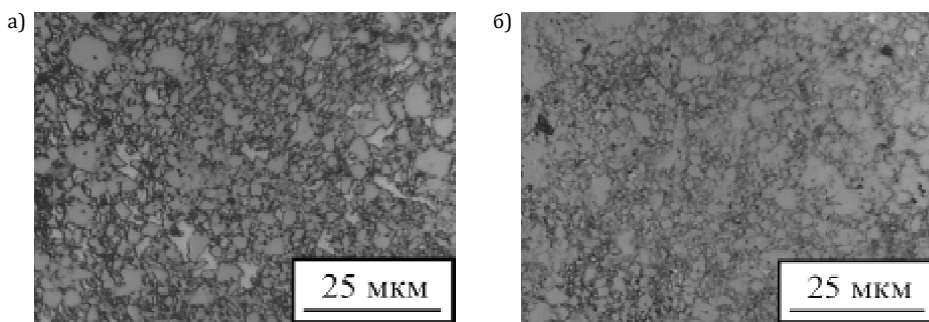


Рис. 4. Микроструктура спеченных твердых сплавов: а) без модификаторов; б) с добавкой 10 мас. % Fe-Ni-Mo-Co-Cr-B-Si

Таблица 1

Интенсивность износа и коэффициента трения спеченных композитов

Состав спеченного сплава	Интенсивность изнашивания, $I_q \cdot 10^4$ мг/м	Коэффициент трения $f$
ТС без модификаторов	6,2	0,9–1,0
ТС + 5 мас. % Fe-Ni-Mo-Co-Cr-B-Si,	2,9	0,8–0,9
ТС+10 мас. % Fe-Ni-Mo-Co-Cr-B-Si	10,7	0,7–0,8
ТС + 5 мас. % Ni-Cr-Si-B	5,3	0,7–0,8
ТС + 10 мас. % Ni-Cr-Si-B	5,9	0,6–0,7

Анализ результатов механических испытаний при сжатии спеченных твердых сплавов (таблица 2) показывает, что модифицирование сплава ВК6 добавками аморфизированных сплавов систем Fe-Ni-Mo-Co-Cr-B-Si и Ni-Cr-Si-B приводит к возрастанию прочностных и пластических свойств спеченных композитов. В частности, предел прочности при сжатии увеличивается в 1,2–1,7 раза, пластичность – в 1,5–1,9 раза, а твердость по Виккерсу – на 200–2200 МПа.

Полученные рабочие элементы фильеры имели форму втулки с наружным диаметром  $\varnothing 20$  мм, внутренним диаметром  $\varnothing 10$  мм и высотой  $h = 10$  мм.

Пористость после электроконтактного спекания распределена равномерно по высоте и радиальному сечению фильер и составляла около 4–6%. Средний размер пор – 5–7 мкм. Образцы имеют типичную структуру твердого сплава (карбидные включения и кобальтовая связка). Средний размер отдельных карбидов – в пределах 2–5 мкм, что близко

к размерам включений WC, полученных после диспергирования. Размеры зерен Co, обусловленные термобарическими и временными параметрами электроконтактного спекания, составляли порядка 2 мкм, что ниже, чем при традиционном вакуумном спекании, когда аналогичные размеры около 6–8 мкм.

**Таблица 2**

Предел прочности  $\sigma_B$ , пластичность  $\delta$  и твердость  $HV$  спеченных композитов

Образец	Пластичность $\delta$ %	Предел прочности $\sigma_B$ МПа	Твердость $HV$ МПа
ТС без модификаторов	8,70	1262	8500
ТС + 5 мас.% Ni–Cr–B–Si	12,64	1382	8700
ТС + 10 мас.% Ni–Cr–B–Si	12,03	1528	8900
ТС + 5 мас.% Fe–Ni–Mo–Cr–B–Si	12,42	1843	8800
ТС + 10 мас.% Fe–Ni–Mo–Cr–B–Si	16,89	2117	10 700

Плотность спеченных изделий достигала 14,4–14,6 г/см<sup>3</sup>, работа разрушения 28 МДж/м<sup>3</sup>.

Операция пайки рабочего элемента фильеры с корпусом осуществлялась на установке УЭКС–2 с применением соответствующей оснастки. В качестве припоя использовался тот же порошок, что и для матрицы рабочего элемента. Внешний вид правящей фильеры для строительной арматуры, изготовленной из модифицированных отходов твердого сплава методом электроконтактного спекания, показан на рисунке 5.



**Рис. 5.** Фильера для правки строительной арматуры

#### 4. Выводы

Установлено, что введение аморфизированных модификаторов систем Fe–Ni–Mo–Co–Cr–B–Si и Ni–Cr–Si–B в состав композита на основе отходов твердого сплава ВК6 сопровождается легированием матричной фазы  $\beta$ -Co атомами замещения с большим атомным радиусом (Fe, Mo, Cr, Si) и примесями внедрения (B), приводящим к появлению атомных смещений в окрестностях атомов легирующей примеси и увеличению искаженности кристаллической решетки  $\beta$ -Co, что способствует упрочнению спеченного сплава, росту его механических и эксплуатационных свойств.

Отмеченный эффект модифицирования твердосплавных отходов позволяет вовлечь их в производство электроконтактным спеканием правящих и направляющих фильер для строительной арматуры, существенно снизив стоимость изделий при высоком уровне их служебных характеристик.

## **Modified compositions, based on hard alloy wastes, for straightening dies of construction fittings**

### **ABSTRACT:**

The aim of the work was the scientific substantiation of the feasibility of modifying of hard alloy wastes to correct the technological modes of their electrical contact sintering in the manufacture of the straightening and guide dies of construction fittings; the study the evolution of the structure and properties of the compositions, as well as the operational characteristics of the products. It has been established that the introduction of amorphized modifiers of the systems Fe-Ni-Mo-Co-Cr-B-Si and Ni-Cr-Si-B into the composite, based on the hard alloy WCo6 wastes, is accompanied by doping the matrix  $\beta$ -Co phase by atoms with more atomic radius (Fe, Mo, Cr, Si) and interstitial impurities (B), leading to the appearance of atomic displacements in the vicinity of dopant atoms and an increase the lattice distortion of  $\beta$ -Co phase, which contributes to the hardening of the sintered alloy, the growth of its mechanical and operational properties. The noted effect of modifying of hard alloy wastes makes it possible to involve them in the production by electrocontact sintering of the straightening and guide dies for construction fittings, significantly reducing the cost of products at a high level of their performance characteristics.

### **KEYWORDS:**

hard alloy wastes; modification; straightening dies; construction fittings