

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СПЕЧЕННЫХ БЕЗВОЛЬФРАМОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

(Обзор)

к.т.н., профессор А.Н. Степанчук, к.т.н., ст.н.сотр. В.К. Витрянюк, к.т.н.

Национальный технический университет Украины, "КПИ"

030056, Киев-56, пр-кт Победы, 39; Тел.(044)454-91-54; E-mail: astepanchuk@iff.kpi.ua

Проведен анализ современного состояния производства безвольфрамовых твердых сплавов инструментального назначения. Установлены пути совершенствования технологического процесса изготовления изделий из них с целью повышения эксплуатационных характеристик и экономических показателей.

Введение. В 70–90-х годах XX ст. и в начале XXI ст. обзору состояния работ в мире по спеченным безвольфрамовым твердым сплавам было посвящено достаточно много публикаций анализ которых достаточно полно освещен в работах [1–6], в том числе анализу патентной литературы [7]. Однако некоторые вопросы в указанных обзорах вообще не рассматривались или приведенные данные и материалы требуют уточнения и обновления. В последние годы большое внимание уделяется совершенствованию технологии изготовления безвольфрамовых твердых сплавов, использованию ультрадисперсных порошков и нанотехнологий, более совершенных приемов спекания, в частности горячего изостатического прессования (ГИП), а для изучения структуры и свойств материалов привлекаются последние достижения в области исследовательской инструментальной техники и приборов. Поэтому актуальным является развитие работ по усовершенствованию технологии получения изделий из безвольфрамовых твердых сплавов с целью повышения их эксплуатационных характеристик.

Цель работы. Рассмотреть современное состояние научных исследований по разработке безвольфрамовых твердых сплавов. Определить пути усовершенствования технологии изготовления изделий из них с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Литературные и экспериментальные данные и их обсуждение. Так как преобладающая доля твердых сплавов (и безвольфрамовых в том числе) используется для обработки материалов резанием, то мы не будем рассматривать особенности технологии производства твердых сплавов на основе карбида титана со стальной связкой (типа "ферротикар") и сплавы на основе карбида хрома, ибо такие материалы имеют преимущественно другое (специальное) назначение и подробно описаны в работах [8, 9].

Безвольфрамовые сплавы изготавливают по общепринятой схеме производства твердых сплавов [10], однако, имеются существенные особенности на целом ряде операций. Они связаны, в первую очередь, с недостаточной смачиваемостью карбида титана и его сплавов расплавленными металлами группы железа, за исключением Ni с добавками Mo. Также следует иметь в виду, что титан имеет большое сродство к кислороду и может образовывать оксикарбиды TiCO или чаще оксикарбонитриды TiCNO, то смачиваемость может еще больше ухудшаться.

В работах [11,12] было установлено, что положительные результаты по структуре и свойствам сплавов TiC–Ni–Mo достигаются при использовании вакуумных процессов карбидизации, сушки смесей после размолла и окончательного спекания. Температура восстановления-карбидизации диоксида титана углеродом обычно составляет 1800–2000 °C и содержание кислорода в карбиде желательно не более 0,08–0,15 %.

Как было показано выше, заметное влияние на свойства карбида титана и смачиваемость его расплавами металлов оказывает содержание углерода в пределах области гомогенности. Так, например, при уменьшении содержания углерода от 50 до 37 ат. % угол смачивания TiC расплавом никеля уменьшается с 20 до 0° [13].

Поэтому представлялось целесообразным выяснить минимально допустимое содержание углерода в карбиде титана, при котором обеспечивалась бы достаточная твердость, прочность и износостойкость сплавов. Это обстоятельство имеет также практическое значение, т.к. при промышленном производстве сплавов возможны колебания углерода в исходном карбиде. Для этого в работе [12] при проведении исследований использовали карбид титана с различным содержанием связанного углерода в пределах области гомогенности – $\text{TiC}_{0,74}$, $\text{TiC}_{0,87}$ и $\text{TiC}_{0,94}$. Установлено, что с уменьшением содержания углерода в карбиде размер зерен износостойкой фазы в сплавах возрастает, особенно это заметно для системы $\text{TiC}_{0,74}\text{--Ni--Mo}$. Аналогичный характер изменения размера зерен TiC обнаружен при изучении механизма собирательной рекристаллизации [14], причем энергия активации процесса уменьшается с повышением дефектности углеродной подрешетки. Данное обстоятельство обусловлено тем, что при снижении содержания углерода в карбиде титана увеличивается доля связей Me--Me и уменьшается доля связей Me--C . В результате повышается запас его свободной энергии и он становится более склонным к собирательной рекристаллизации.

Но, так как при небольшом дефиците по углероду прочность сплавов и ударная вязкость практически не изменяются, был сделан вывод [12] о допустимости колебаний содержания связанного углерода в исходном карбиде титана до ~ 6–8 % против стехиометрического состава. На практике для сплавов TiC--Ni--Mo используют карбид с содержанием связанного углерода 18,8–19,4 %.

Одновременно установили, что даже при небольших добавках ниобия (до 0,2 %) повышается однородность размеров зерен карбидной фазы, структура сплавов различных партий более стабильна, а, соответственно, более стабильны прочностные характеристики сплавов [12, 15].

В работе [16] отмечается, что для производства сплавов группы ТН наиболее приемлем карбид титана, полученный карботермическим восстановлением диоксида титана в среде водорода. При использовании карбида титана, полученного методом СВС, необходимо больше интенсифицировать процесс размолла смеси, однако и при этом условии получаемый сплав ТН20 уступает по своим свойствам сплаву, изготовленному традиционным способом.

В последнее время сообщалось [17], что нанокристаллический карбид титана можно синтезировать из порошков титана и различных источников углерода (активированный углерод, углеродные волокна или нанотрубки) с помощью механического легирования при комнатной температуре. По мнению авторов, в основе образования такого карбида лежит механизм диффузионного взаимодействия между компонентами шихты независимо от вида углеродсодержащего компонента.

Механизмы карботермического синтеза ультратонких и нанодисперсных порошков TiC рассмотрены и в работах [18–20].

В сплавах на основе карбонитрида титана марок КНТ-16 и ТВ4 используют карбонитрид эквимольного состава – примерно $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с содержанием (%): Ti – 78–79; $\text{C}_{\text{общ}}$ – 8,8–11,2; N – 10,2–12,7; $\text{C}_{\text{своб}}$ – не более 0,3 [21, 22]. По нашему мнению, как уже отмечалось выше, такой состав карбонитрида вряд ли можно считать рациональным, так как при большом содержании азота возможно некоторое ухудшение смачиваемости карбонитрида, а в процессе спекания из-за денитрирования (деазотирования) и выделения азота возможно образование повышенной пористости и снижение прочностных характеристик сплавов. О потере азота нитридом и карбонитридом титана в процессе твердофазного спекания и спекания в присутствии жидкой фазы сплавов $\text{TiC--(0–40) \% TiN--15 \% Mo}_2\text{C--10 \% Ni}$ сообщалось в [23]. При этом деазотирование с образованием

микропористости возрастает при увеличении содержания азота в исходных материалах и только спеканием под давлением азота можно получить плотные сплавы.

G.S. Upadhyaya показано [24], что при добавлении нитрида титана (7–8 %) к сплавам на основе карбида вольфрама невозможно было получить теоретическую плотность спеканием в среде водорода при температурах до 1500°C из-за деазотирования нитрида титана. Несколько лучшие результаты давало применение в качестве среды спекания водорода и азота. Однако почти полного уплотнения (остаточная пористость менее 0,1–0,15 %) удалось достичь только после горячего изостатического прессования (ГИП) при 1450°C .

При получении нанокристаллических сплавов на основе карбонитрида титана также было обнаружено их деазотирование [25], которое в основном происходит при твердофазном спекании до появления жидкой фазы. При этом чем выше содержание азота в сплавах, тем интенсивнее идет этот процесс, и плотные изделия из таких материалов можно получить только в случае спекания под давлением.

В работе [26] исследовали газовыделение в процессе вакуумного спекания, в частности, “керметов” системы TiC-TiN-WC-Co-Ni и сплавов на основе карбида вольфрама, содержащих нитрид титана, системы WC-TiN-Co . Установлено, что в первую очередь происходит выделение оксида углерода CO , который образуется за счет взаимодействия свободного углерода, возможно, имевшегося в небольших количествах в исходных смесях, или углерода карбидов с адсорбированным кислородом и оксидными пленками на поверхности частиц кобальта и никеля. Как видно из рисунка 1, первые пики зарегистрированы при температуре 630°C для сплавов системы WC-TiN-Co и при 657°C для “керметов” системы TiC-TiN-WC-Co-Ni .

Вторичное выделение CO наблюдается при температуре 1100°C и заканчивается при $1250\text{--}1300^{\circ}\text{C}$, и оно обусловлено, по-видимому, восстановлением более трудновосстановимых оксидов, например TiO_2 .

Так как в составе сплавов присутствует нитрид титана, то для сплавов системы WC-TiN-Co обнаружено выделение азота при температуре примерно 1200°C , которое заканчивается около 1300°C (рис. 18). На наш взгляд, это обусловлено тем, что из-за низкого химического сродства между вольфрамом и азотом взаимодействие между карбидом вольфрама и нитридом титана происходит слабо и несвязанный TiN разлагается, а улетучивающийся газообразный азот образует множество микропор.

В противоположность этим сплавам в “керметах” системы TiC-TiN-WC-Co-Ni до температуры $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ между карбидом и нитридом титана идет активное взаимодействие с образованием карбонитрида титана. Свободного, непрореагировавшего нитрида титана становится меньше и, как следствие, резко уменьшается выделение газообразного азота.

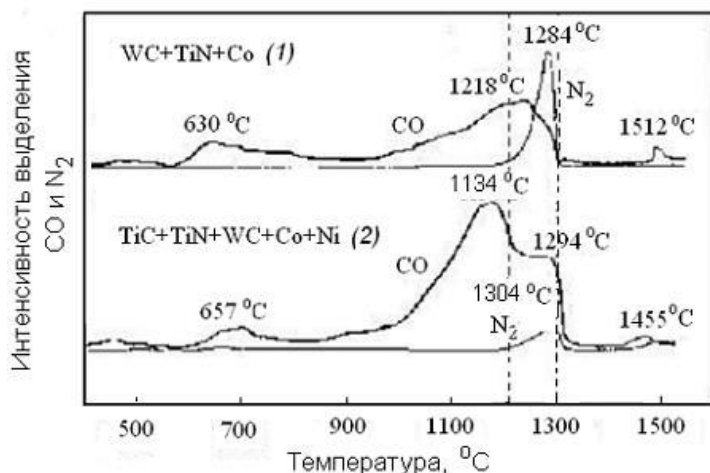


Рис. 1 – Интенсивность выделения газов в различных температурных интервалах спекания сплавов 1 и 2 [26]

При разработке сплавов на основе карбонитрида титана марок НТН [27–29] в качестве исходных составляющих использовали отдельно приготовленные порошки карбида титана и нитрида титана, а не готового карбонитрида титана. При таком способе в процессе спекания сплавов при взаимодействии частиц TiC и TiN образуется карбонитрид титана практически с заданным соотношением C/N , чего труднее добиться при карботермическом восстановлении-азотировании диоксида титана (в одну стадию). И, как отмечалось ранее, с позиций необходимости получения более пластичного карбонитрида титана и, тем самым, более прочных сплавов, а также ввиду деазотирования (денитрирования) материалов при большом содержании азота, в сплавах НТН содержание TiN было не высоким и существенно регламентировалось. Следует отметить, что деазотирование нитрида титана в этом случае практически не происходит (или возможно происходит в незначительной степени), так как он растворяется в карбиде титана при более низких температурах в процессе твердофазного спекания.

Еще одно преимущество данного способа в том, что частицы нитрида титана при твердофазном спекании могут играть роль ингибиторов роста зерен твердой составляющей, обеспечивая тем самым получение более мелкозернистой структуры материалов.

Кстати, Н. Pastor [30] делает вывод, что среди известных способов производства карбонитрида титана с экономической точки зрения наиболее приемлемым является метод карботермического восстановления – азотирования (КВА) [31], который в последнее время претерпевает изменения в связи с использованием в качестве исходных наноразмерных порошков.

Так, ультратонкие порошки карбонитрида титана получали способом КВА в работах [32,33] из гомогенных смесей наноразмерных порошков TiO_2 и сажи. Установлена следующая непрерывная стадийность процесса: первая стадия заканчивается образованием низших оксидов Ti_2O_3 или Ti_3O_5 ; на второй – Ti_2O_3 превращается в кубический оксикарбонитрид титана $\text{Ti}(\text{C,N,O})$, на третьей – образуется $\text{Ti}(\text{C,N})$.

В [33] отмечается, что сферические порошки карбонитрида титана $\text{TiC}_{0,45}\text{N}_{0,55}$ с размером частиц около 31 нм можно получать при соотношении нанодисперсных порошков TiO_2 и сажи в молярном соотношении 2,1:1 при температуре 1500 °С, времени 4 ч. и давлении азота 0,005 МПа.

В работе [34] наноразмерный порошок $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ с диаметром частиц 40–80 нм получали карботермическим восстановлением с одновременным азотированием смесей порошка гидрида титана и крахмала в среде N_2 при 1750 °С в течение 2 ч. Так как содержание азота в порошке карбонитрида уменьшается при увеличении температуры, продолжительности реакции и снижении парциального давления азота, то имели возможность контроля содержания азота в $\text{Ti}(\text{C,N})$ посредством оптимизации технологических параметров.

В [35] нанокристаллический карбонитрид синтезировали в процессе размола частиц титана и углерода в среде азота в высокоэнергетической шаровой мельнице Spex 8000 – образование карбонитрида идет по реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

В ряде исследований [36–40] изучали возможность получения композиционных нанокристаллических порошков. Так, например, в работе [36] синтезировали нанокристаллические порошки системы $(\text{Ti, Me})(\text{C,N})\text{--}20\text{Ni}$ и $(\text{Ti, Me}_1, \text{Me}_2)(\text{C,N})\text{--}20\text{Ni}$ с использованием оксидов чистотой выше 99 % зернистостью (мкм): TiO_2 – 45; WO_3 – 20; MoO_3 – 20; Nb_2O_5 – 45; Ni – 45. После смешивания-размола оксидов с углеродом в планетарной мельнице (при соотношении веса шаров из твердого сплава на основе карбида вольфрама к весу шихты 40:1) смеси были подвергнуты карботермическому восстановлению в среде азота. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что вначале, примерно при температуре 1000–1100 °С, образуются карбиды NbC и Mo_2C , и затем, при температурах 1100–1200 °С – $\text{TiC/Ti}(\text{C,N})$ и WC . Формирование окончательного твердого

раствора на основе карбида (карбонитрида) титана происходит при температурах примерно на 100 °С выше.

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что в порошках, полученных восстановлением-карбидизацией-азотированием при температурах выше 1200 °С, содержание кислорода ниже, чем в коммерческих порошках, а соотношение C/N составляло примерно 2:1.

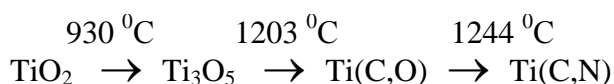
Таблица 1

Химический состав композиционных порошков, полученных восстановлением-карбидизацией-азотированием [36]

Композиция	Температура получения, °С	Содержание, %		
		Углерод	Азот	Кислород
(Ti,15Mo)(C, N)–Ni	1000	17,80	3,93	2,56
	1100	11,17	6,83	1,23
	1200	10,37	2,70	0,12
	1300	5,64	1,59	0
(Ti,10Mo,5Nb)(C, N)–Ni	1000	18,76	3,17	2,74
	1100	12,66	7,38	1,20
	1200	12,00	5,68	0,27
	1300	11,31	3,90	0
(Ti,15W)C–Ni	1200	14,99	0,13	0,05
	1300	12,14	0,52	1,14
(Ti,15W)(C, N)–Ni	1300	11,45	5,58	0,36
(Ti,15W,5Mo)(C, N)	1300	7,61	1,65	0,05
(Ti,15W,5Nb)(C, N)	1300	15,22	4,28	0,05
(Ti,30W)C–Ni	1300	10,65	0,38	1,08
(Ti,30W)(C, N)–Ni	1300	10,39	3,66	0,08
TiC _{0,7} N _{0,3} –15WC–20Ni	Коммерческий	10,10	4,44	0,81
TiC _{0,7} N _{0,3} –30WC–20Ni	Коммерческий	9,00	3,39	0,83

Авторы статьи отмечают, что примененный высокоэнергетический размол смесей порошков оксидов с углеродом обеспечил формирование аморфных фаз и низкий энергетический уровень атомов элементов, а это способствовало прохождению процесса восстановления-карбидизации-азотирования при относительно низких температурах. Средний размер частиц полученных таким образом композиционных порошков составил 200–400 нм, а размер зерен был около 30 нм.

В работе [37] ультратонкие (наноразмерные) композиционные порошки сложного карбонитрида титана (Ti,W,Mo,V)(C, N) с никелем с глобулярными частицами диаметром ~50–300 нм синтезировали при статическом давлении азота из оксидов с помощью недорогого метода, сочетающего традиционный низкоэнергетический размол и последующее КВА. Этот процесс ускоряется благодаря наличию наночастиц TiO₂ и углерода. Восстановление-науглероживание WO₂ и MoO₂ происходит при температуре ниже 900 °С, а реакции восстановления-карбидизации-азотирования двуоксида титана идут по схеме:



В целом получение материала (Ti,15W,5Mo,0,2V)(C, N)–20Ni происходит при 1300 °С в течение 1 ч.

В другой работе этих авторов [38] методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) изучен фазовый состав порошков, синтезированных в интервале температур 900–1300 °С. Показано, что в порошках, полученных уже при 1250 °С, присутствуют в основном две фазы – твердый раствор (Ti, W, Mo, V)(C, N) и фаза на основе никеля. Повышение

температуры синтеза до 1300°C приводит к увеличению интенсивности дифракционных линий этих фаз.

При температуре 1350°C с увеличением времени изотермической выдержки все больше атомов вольфрама, молибдена и ванадия растворяются в твердом растворе на основе карбонитрида титана, в результате чего период его решетки уменьшается (рис. 2). При этом несколько возрастает размер зерен твердой составляющей.

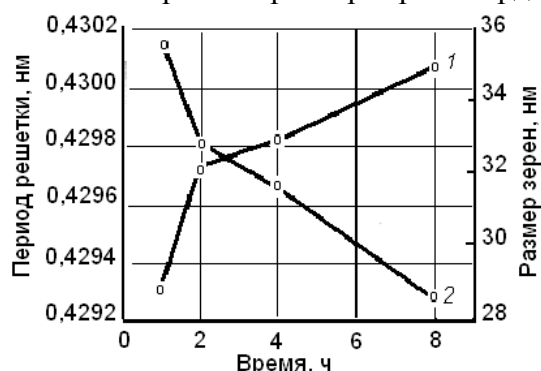


Рис. 2 – Зависимость размера зерен (1) и периода решетки (2) твердого раствора ($\text{Ti}, \text{W}, \text{Mo}, \text{V}(\text{C}, \text{N})$) от времени выдержки при температуре синтеза 1350°C в среде азота давлением $0,001 \text{ МПа}$ [38]

порошков составил 200–500 нм с размером зерен около 35 нм.

В [39] этими же авторами сообщается, что благодаря применению нового метода, получение нанокпозиционных порошков ($\text{Ti}, 15\text{W}, 5\text{Mo}, 0,5\text{V}(\text{C}, \text{N})$) с размером частиц 10–100 нм происходит при температуре 1200°C в течение 2 ч. Понижение температуры синтеза авторы объясняют гомогенностью используемой исходной комплексной смеси и ее высокопористой структурой.

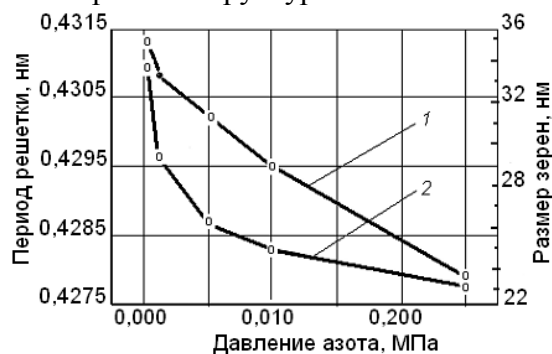


Рис. 3 – Зависимость размера зерен (1) и периода решетки (2) твердого раствора ($\text{Ti}, \text{W}, \text{Mo}, \text{V}(\text{C}, \text{N})$) от давления азота в процессе нагрева при температуре 1350°C и времени выдержки 4 ч [38]

гомогенизацией смеси и улучшением контактов между твердой составляющей (TiC , TiN , NbC , TaC , Mo_2C , WC) и связкой Ni , Mo , Co увеличивается дефектность зерен, повышается запас их свободной энергии. В результате при спекании такие порошки склонны к более интенсивному и часто (что хуже всего) к неравномерному росту зерен карбидной (карбонитридной) фазы. Поэтому подбор оптимальных режимов размола, его интенсивности оказывает существенное влияние на структуру и свойства сплавов.

В более ранних наших работах [11,41] было установлено, что положительные результаты по свойствам и эксплуатационным характеристикам сплавов достигаются при соотношении веса шаров к весу шихты 10:1 и времени размола до 96 ч.

Повышение давления азота в процессе синтеза при температуре 1350°C также приводит к уменьшению периода решетки твердого раствора на основе карбонитрида титана (рис. 3), что, вероятно, связано с ростом в нем содержания азота, т. е. с образованием композиции с большим соотношением $\text{N}/(\text{N} + \text{C})$. Но при повышении содержания азота возможно снижение растворимости молибдена и, особенно, вольфрама в карбонитриде титана. Следовательно, этот процесс должен тщательно контролироваться и давление азота должно быть подобрано таким образом, чтобы обеспечить в конечном сплаве заданное соотношение $\text{N}/(\text{N} + \text{C})$. Средний размер полученных композиционных

Таким образом, уже имеются некоторые разработанные приемы получения нанопорошков карбонитридов или сложных карбонитридов для использования их в качестве основы или добавок при изготовлении сплавов на основе карбонитридов.

Смешивание или операция приготовления смесей является одной из основных в общей схеме технологического процесса получения твердых сплавов, особенно безвольфрамовых. В процессе мокрого размола наряду с диспергированием компонентов,

Для оптимизации технологического процесса были проведены дополнительные исследования [42] режимов размол с использованием шаров из сплавов ВК6 и ТН20, значительно отличающихся плотностью (ВК6 – 15 г/см³; ТН20 – 5,7 г/см³).

Как видно из результатов, приведенных в таблице 20, при использовании шаров ВК6 смеси получают более мелкозернистыми, но при спекании происходит существенный неравномерный рост зерен карбидной фазы. При использовании шаров из сплава ТН20 размер частиц исходных порошков несколько крупнее, однако, при спекании формируется более однородная и мелкозернистая структура и прочность повышается. Поэтому было рекомендовано при серийном производстве сплавов ТН (а затем и сплавов НТН30) применять 3-суточный мокрый размол смеси шарами из сплава ТН20 при соотношении веса шаров к весу шихты 7:1. Учитывая достаточно высокую дисперсность получаемых смесей, в процессе размол добавляется 0,5 % гомогенизированного парафина, который, обволакивая частицы порошков, в некоторой мере предотвращает их окисление.

Таблица 2

Влияние интенсивности мокрого размол на свойства сплавов ТН20

Условия размол		Дисперсность смеси, d_{cp} по Фишеру, мкм	Свойства сплавов		
Материал шаров	Время размол, ч		Плотность, г/см ³	Твердость, HRA	$\sigma_{сж}$, МПа
ВК6	24	0,68	5,77	91,0	1147
	48	0,50	5,72	91,5	1137
	72	0,48	5,71	91,0	941
	96	0,46	5,78	91,5	931
ТН20	24	0,80	5,58	91,0	1098
	48	0,75	5,61	91,0	1205
	72	0,62	5,64	91,5	1248
	96	0,60	5,62	91,5	1210

Как показали исследования микроструктуры сплавов на основе карбида титана [43], сплав ТН20 действительно отличается довольно однородной и мелкозернистой структурой – содержание зерен фракции до 1 мкм составляет 60–70 %, а связка распределена равномерно, что подтверждает эффективность разработанных режимов размол смесей, приведенных выше.

Полученные результаты подтверждаются более поздними исследованиями М. Ueki и др. [44], где также показано, что при времени размол смесей “керметов” $TiC_{0,5}N_{0,5}$ –10 %об. Mo_2C –10 %об. Ni более 60 ч. мало изменяется их твердость как при комнатной температуре, так и при повышенной (1100 °С). При этом не имеет значения, в каком виде использовали карбонитрид титана – то ли в виде смеси $TiC + TiN$, то ли – готового соединения $Ti(C, N)$.

Вместе с тем следует отметить, что, вероятно, предпочтительнее было бы использовать для размол смесей безвольфрамовых твердых сплавов атриттор, поскольку в этом случае сокращается время размол, а сам процесс протекает более эффективно и экономично [45]. Однако, ввиду отсутствия таких аппаратов, подтвердить данное предположение и получить сплавы практически не представилось возможным.

Во избежание окисления смесей их сушка после мокрого размол с удалением спирта проводится в вакуумных шкафах или в специальном вакуумном агрегате [46,47] при температуре 100–110 °С (более приемлемой была бы сушка распылением). Сушку спрессованных заготовок также желательно производить в вакуумных шкафах при температуре 120–140 °С.

Особое внимание уделяется разработке оптимальных режимов спекания прессованных изделий из безвольфрамовых сплавов. Предварительными опытами было установлено [11, 12], что спекание сплавов на основе карбида титана желательно

осуществлять в две стадии. На первой стадии – в среде остроосушенного водорода (точка росы не менее -50°C) при температуре $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$. При этом происходит удаление пластификатора (каучука и добавок парафина), а также довосстановление легко восстановимых оксидов. Как было показано позже [19], для сплавов на основе карбонитридов титана типа НТН можно было бы обойтись без предварительного спекания в водороде. Однако в этом случае происходило бы загрязнение вакуумных печей спекания парафином. При наличии печей соответствующих конструкций удаление пластификатора и окончательное спекание можно производить в одной печи (очень благоприятным было бы применение компрессионно-вакуумного спекания или, как принято, вакуумного спекания с последующим ГИП). Это позволяло бы получать более качественные материалы.

Согласно [48], современное оборудование Sinter-NIP обеспечивает возможность после спекания в вакууме производить обработку изделий давлением газа (аргона) методом ГИП. Дополнительное уплотнение достигается при давлении газа $5\text{--}10$ МПа. Это относительно низкое давление эффективно, в особенности, когда оно увеличивается весьма быстро при приближении к температуре изотермической выдержки, так как при этом интенсифицируется пластически-вязкое течение жидкой связующей фазы. В результате изделие с низкой начальной плотностью, полученной в процессе вакуумного спекания, приобретает высокую плотность. В качестве примера на рисунке 4 показано изменение предела прочности при изгибе для сплава $\text{WC} + 9\% \text{Co}$ в зависимости от пористости после вакуумного спекания и ГИП. Исследования структуры в оптическом и электронном микроскопах показывают, что после ГИП уменьшается количество пор (более существенно при повышенной исходной пористости), в то время как параметры структуры связующей фазы и твердой составляющей остаются неизменными [49].

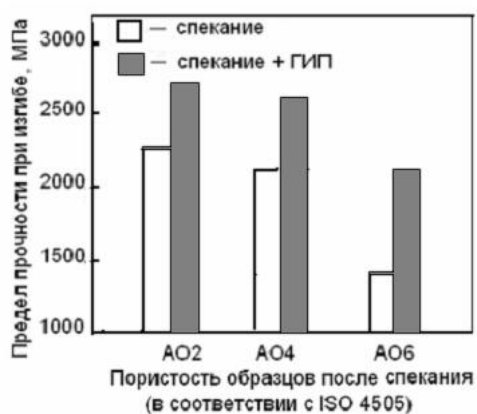
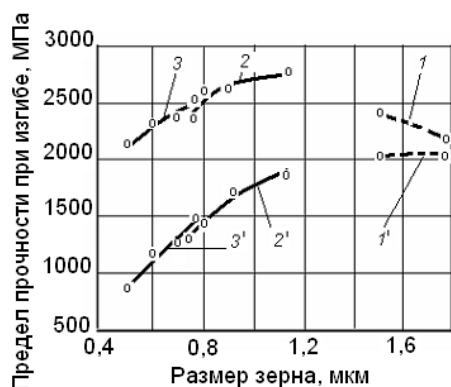


Рис. 4 – Предел прочности при изгибе сплава $\text{WC} + 9\% \text{Co}$ в зависимости от условий спекания (пористость, % об.: AO2 – 0,02; AO4 – 0,06; AO6 – 0,2)

Весьма существенное влияние оказывает ГИП на свойства спеченных сплавов на основе карбонитрида титана (с учетом возможного денитрирования $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ и образования повышенной пористости).

В ряде работ Н. Suzuki с соавторами [50–52] показано, что для сплавов с разным соотношением $\text{C}/(\text{C} + \text{N})$ и независимо от зернистости материалов дополнительное ГИП позволяет повысить предел прочности при изгибе примерно на 50 % и более (рис.5). Заметно, что для сплавов на основе карбонитрида титана эквимольного состава ($\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$) при несколько меньшей зернистости прочность ниже, чем для сплавов на основе карбонитрида $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$. При этом,

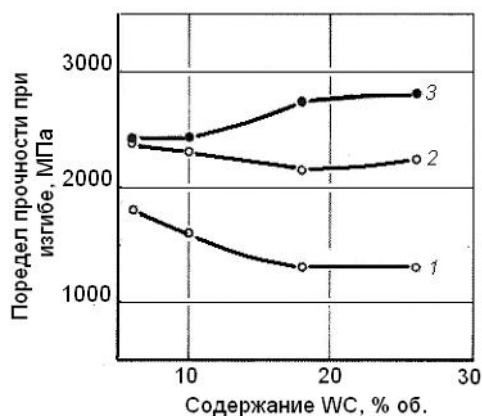
по сравнению со спеканием, повышение прочности после ГИП более значительное (примерно 66–90 % против 55–70 %), так как, по-видимому, пористость сплавов на основе карбонитрида $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ после спекания была выше, чем сплавов с $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$. Для сплавов же на основе чистого карбида титана возрастание прочности после ГИП по сравнению со сплавами, полученными спеканием, менее значительное (10–20 %).



1, 2, 3 – после ГИП;
1', 2', 3' – после вакуумного спекания

Рис. 5 – Влияние ГИП на изменение предела прочности при изгибе сплавов $TiC-15Mo_2C-25Ni$ (1, 1'), $TiC_{0,7}N_{0,3}-14Mo_2C-24Ni$ (2, 2') и $TiC_{0,5}N_{0,5}-14Mo_2C-24Ni$ (3, 3') при различной их зернистости [50]

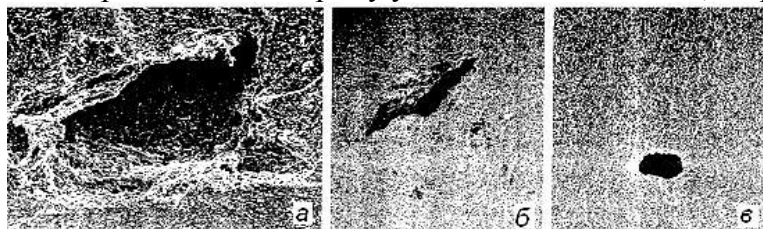
сплавов и несколько устранить скопления связки, то, вероятно, повторное спекание в среде азота изменяет также соотношение между углеродом и азотом в сплаве.



1 – обычное спекание; 2 – спекание и ГИП;
3 – ГИП и повторное спекание

Рис. 6 – Зависимость предела прочности при изгибе сплавов $TiC_{0,7}N_{0,3}-xWC-16,4\% \text{ об. Ni}$ от содержания карбида вольфрама

После ГИП при $1350^\circ C$ в среде аргона давлением 70 МПа в течение 30 мин крупные поры уменьшились в размере до 50 мкм (рис. 7, б) и несколько снизилась общая пористость, что и привело к некоторому увеличению плотности, твердости и прочности примерно на 30 %.



а – вакуумное спекание, 60 мин;
б – ГИП, 30 мин; в – ГИП, 90 мин

Рис. 7 – Зависимость размера пор от способа спекания и времени изотермической выдержки [53]

Горячее изостатическое прессование в течение 90 мин. обеспечило более существенное изменение структуры и свойств сплавов. Размер крупных пор уменьшился до 25 мкм (рис. 7, в), общая пористость снизилась до приемлемого уровня, а прочность возросла в 1,8 раза по сравнению с прочностью сплавов после вакуумного спекания (табл. 3).

В [51] наряду со спеканием и ГИП применяли повторное спекание в среде азота при температурах $1400-1500^\circ C$ в течение 1 ч. При этом пытались получить максимально плотные материалы, в частности, сплавы $TiC_{0,7}N_{0,3}-(6-26)\% \text{ об. WC}-16,4\% \text{ об. Ni}$. Результаты исследования представлены на рисунке 6. Видно, что в сплавах с 10 % об. WC ГИП после обычного спекания повышает прочность сплавов примерно на 50 %, в то время как повторное спекание после ГИП – незначительно.

При большем содержании карбида вольфрама в сплавах разница между значениями прочности после ГИП и после повторного спекания возрастает. И если ГИП позволяет повысить плотность

Ж. Xiong и др. [53] исследовали “керметы” на основе ультрадисперсного порошка карбонитрида титана $TiC_{0,7}N_{0,3}$ (размер частиц 0,13 мкм), карбида молибдена (0,45 мкм), карбида вольфрама (1,0 мкм), карбида тантала (1,0 мкм) и порошков кобальта и никеля с размером частиц 1 мкм. При этом содержание карбида молибдена Mo_2C составляло 10 %, карбида тантала и вольфрама суммарно 22 % и кобальта и никеля суммарно 14,5 %. После вакуумного спекания при температуре $1400^\circ C$ в течение 1 ч. в образцах наблюдали отдельные поры размером около 100 мкм при общей неудовлетворительной пористости – AO4BO2C00 по ISO 4505, и были выявлены скопления никелевой связки (рис. 7, а, табл. 3).

В работе [54] также отмечается, что прочность “керметов” 26,0 % TiC + 27,0 % TiN + 20 % WC + 8,6 % TaC + 1,1 % NbC + 1,0 % Ti₂AlC + 8,2 % Ni + 8,6 % Co после вакуумного спекания имела значения 1400–1600 МПа, а после ГИП – 2200–2400 МПа.

Таблица 3

Свойства “керметов” после вакуумного спекания и ГИП [53]

Способ спекания	Плотность, г/см ³	Пористость	Твердость, HRA	σ _{сж} , МПа
Вакуумное спекание	6,39	A04B02C00, Скопления Ni	92,2	963
Спекание + ГИП (30 мин)	6,51	A04B02C00	93,0	1235
Спекание + ГИП (90 мин)	6,45	A02B00C00	92,5	1740

Следовательно, достижение высоких физико-механических и, как следствие, эксплуатационных характеристик твердых сплавов на основе карбонитрида титана только после вакуумного спекания без дополнительного горячего изостатического прессования весьма проблематично.

В связи с отсутствием соответствующего оборудования, для разработанных в бывшем СССР безвольфрамовых сплавов были отработаны режимы спекания в вакуумных печах при давлении 2–5 Па. Оптимальные температуры спекания изделий составляют для ТН20 – 1370 °С, а для КНТ16, ТВ4 и НТН30 – 1460–1480 °С, что примерно на 90 °С выше температуры образования эвтектик для соответствующих систем – карбида и карбонитрида титана со связкой (TiC–Ni–Mo и Ti(C, N)–Ni–Mo). Для сверхмелкозернистых и нанокмпозиционных “керметов” на основе Ti(C, N) оптимальными температурами спекания по данным [55] являются 1410 и 1450 °С, соответственно, а согласно [56] для микронных сплавов – 1430 °С.

ВЫВОДЫ

На основе проведенного в работе анализа литературных данных и собственных исследований можно сделать вывод, что в мировой науке и практике уделяется большое внимание разработке новых и усовершенствованию имеющихся безвольфрамовых твердых сплавов. При этом осуществляются попытки усовершенствования всех технологических цепочек, от которых зависят свойства сплавов и их эксплуатационные характеристики.

В этом отношении перспективным является разработка новых и совершенствование имеющихся методов получения исходного сырья для получения безвольфрамовых твердых сплавов. Перспективными являются вакуумные технологии, методы получения порошков исходных материалов в нанодисперсном состоянии.

Важным в технологической цепочке является получение смесей исходных порошков (получение исходной шихты для прессования) и их грануляция. Перспективными являются высокоэнергетические методы смешивания (смешивание с одновременным размолотом в атриторах и пр.), грануляция полученных смесей распылением с одновременной сушкой.

Для спекания изделий из безвольфрамовых твердых сплавов наряду со спеканием в среде водорода и вакуума целесообразным является компрессионное спекание в автоклавах, которое позволяет значительно повысить механические характеристики сплавов 1,5–2,0 раза спекание по сравнению со сплавами спеченных в вакууме.

Для производства безвольфрамовых твердых сплавов типа ТН20 и НТН30 может быть рекомендована технологическая схема представленная на рисунке 8. Для сплавов марок КНТ16 и ТВ4 она практически идентична. Только первой стадией является получение карбонитрида титана карботермическим восстановлением-азотированием диоксида титана.

При использовании современного технологического оборудования (атриторов, установок для сушки смесей распылением, соответствующих печей спекания) эта схема может претерпеть существенные изменения, а свойства всех сплавов – ТН20, КНТ16, ТВ4, НТН30 могут быть значительно выше.

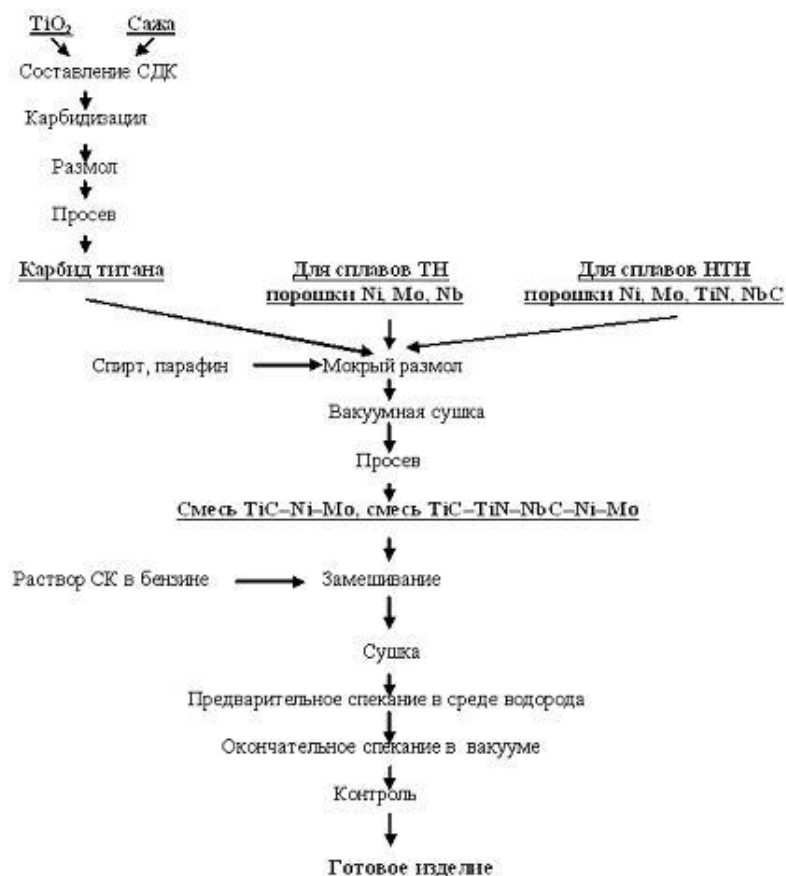


Рис. 8 – Технологическая схема производства сплавов марок TH и НТН

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко В.П. Современные тенденции в развитии производства и научных исследований в области твердых сплавов в Украине // Сб. науч. трудов "Современные спеченные твердые сплавы". – К.: ИСМ НАН Украины, 2008. – С. 38–83.
2. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – С. 5–43.
3. Kolaska H., Grewe H. Историческое развитие и технические данные. // Там же, – С. 44–64.
4. Спригс Дж.Е. История твердых сплавов // Инструментальный світ. – 1998. – № 3. – С. 6–14.
5. Витрянюк В.К., Степанчук А.Н. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы. – К.: ЗАО "Випол", 2011. – 248 с.
6. Музыкант Я.А., Самойлов В.С. Режущие инструменты с пластинами из безвольфрамовых твердых сплавов. – М.: НИИмаш, 1984. – 58 с.
7. Состав и технология твердых сплавов инструментального назначения: Обзор патентной литературы [части I и II] / И.Б. Пантелеев, А.М. Хохлов, М.С. Голубенков, С.С. Орданьян // Цветные металлы. – 1996. – № 2. – С. 54–59; № 3. – С. 57–61.
8. Бондаренко В.П., Халепя А.П. Высокопрочные карбидохромовые твердые сплавы // Инструментальный світ. – 1998. – № 3. – С. 40–41.
9. Маслюк В.А. Науково-технологічні принципи створення порошкових композиційних матеріалів на базі твердих сполук хрому для зносокорозійностійких деталей і покриттів: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – К.: ІПМ НАН України, 1994. – 46 с.
10. Степанчук А.Н., Билик И.И., Бойко П.А. Технология порошковой металлургии. – К.: Вища шк., 1989. – 416 с.
11. Металлокерамические твердые сплавы на основе карбида титана / Г.В. Самсонов, Н.Н. Сергеев, Г.Т. Дзодзиев, В.К. Витрянюк // Порошковая металлургия. – 1971. – № 9. – С. 42–45.
12. Дзодзиев Г.Т. Разработка технологии и исследование свойств металлокерамических твердых сплавов на основе карбида титана: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – К.: КПИ, 1972. – 24 с.
13. Ramqvist L. Wetting of Metallic Carbides by Liquid Copper, Nickel, Cobalt and Iron // Int. J. Powder Metallurgy. – 1965. – 1, N 4. – P. 2–21.
14. Кушталова И.П. Рекристаллизация и дисперсное упрочнение металлов и сплавов. К.: Наук. думка, 1969. – 123 с.
15. Спеченный твердый сплав на основе карбида титана: А. С. 647348 СССР: Кл. 2, C22C 29/00 / Г.Т. Дзодзиев, А.А. Кальков, Л.И. Клячко, Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, С.А. Алексеев, В.С. Кожухарь. – Заявл. 20.02.75; Опубл. 15.02.79, Бюл. № 6.
16. Золотарев Г.Р., Кулик А.И., Микулинская Л.Ф. Влияние способа получения карбида титана на физико-механические свойства сплава TH20 // Сб. трудов ВНИИТС "Твердые сплавы и инструмент". – М.: Металлургия, 1986. – С. 98–103.
17. Formation of nanocrystalline TiC from titanium and different carbon sources by mechanical alloying / Jia Haoling, Zhang Zhonghua, Qi Zhen et al. // J. Alloys and Compounds. – 2009. – 472, N 1-2. – P. 97–103. – Реф. в: Металлургия: РЖ. – 10.03. – 15Е.107.
18. Ren R.M., Yang Z.G., Shaw L.L. Synthesis of nanostructured TiC via carbothermic reduction enhanced by mechanical activation // Scr. Mater. – 1998. – 38, N 5. – P. 735–741.
19. Koc R., Folmer J.S. Carbothermal synthesis of titanium carbide using ultrafine titania powders // J. Mater. Sci. – 1997. – 32, N 12. – P. 3101–3111.
20. Koc R. Kinetics and phase evolution during carbothermal synthesis of titanium carbide from ultrafine titania/carbon mixture // Ibid. – 1998. – 33, N 4. – P. 1049–1055.
21. Синтез и некоторые физико-химические свойства керметов на основе карбонитрида титана / Б.В. Митрофанов, Е.К. Плаксин, Г.П. Швейкин, В.Д. Любимов // Изв. АН СССР "Неорганические материалы". – 1974. – 10, № 6. – С. 1001–1005.
22. Третьяков В.И., Самойлов В.С. Безвольфрамовые твердые сплавы и области их применения при резании металлов // Сб. трудов ВНИИТС "Твердые сплавы". – М.: Металлургия, 1981. – № 22. – С. 5–9.
23. Ueki M., Saito T., Susuki H. The Sinterability of Nitrogen Contained TiC-Mo₂C-Ni Cermet // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. – 1989. – 36, N 4. – P. 371–373. – Реф. в: Металлургия: РЖ. – 1990. – 3Е219.

24. Upadhyaya G.S. Processing and properties of sintered tool steels and cemented carbides // Bull. Mater. Sci. – 1993. – **16**, N 6. – P. 465–476. – Реф. в: *Металлургия*: РЖ. – 1995. – 9Е16.
25. Усадка и изменение химического состава микронных металлокерамик на основе Ti(C, N) в процессе спекания / Zhou Shu-zhu, Wang She-quan, Wang Ling-sen, Ding Ze-liang // Zhongguo youse jinshu xuebao / Chin. J. Nonferr. Met. – 2006. – **16**, N 8. – P. 1343–1348. – Реф. в: *Металлургия*: РЖ. – 08.02. – 15Е.97.
26. Fundamentals of liquid phase sintering for modern cermets and functionally graded cemented carbonitrides (FGCC) / L. Chen, W. Lengauer, P. Ettmayer, K. Dreyer et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2000. – **18**. – P. 307–322.
27. Твердые сплавы на основе карбида и нитрида титана / Г.Т. Дзодзиев, В.Я. Шлюко, В.К. Витрянюк и др. // Тезисы докладов XV Всесоюз. научно-техн. конференции по порошковой металлургии. – К., 1985. – С. 380–381.
28. Спеченный твердый сплав: А. С. 1292361 СССР, А1 4С22С 29/10,29/00 / Г.Т. Дзодзиев, В.К. Витрянюк, В.Я. Шлюко и др. – Заявл. 16.10.1984.; Оpubл. 22.10.1986.
29. Изучение путей повышения прочностных свойств безвольфрамовых твердых сплавов: Отчет по теме № 19–85 / Г.Т. Дзодзиев, Г.Р. Золотарев, Р.В. Кантор и др. – М.: ВНИИТС, 1986. – 80 с.
30. Pastor H. Titanium carbonitride – based hard alloys for cutting tools // Mater. Sci. and Eng. – 1988. – **A.106**, N 1-2. – P. 401–409. – Реф. в: *Металлургия*: РЖ. – 1989. – 7Е140.
31. Jha A., Yoon S.J. Formation of titanium carbonitride phases via the reduction of TiO₂ with carbon in the presence of nitrogen // J. Mater. Sci. – 1999. – **34**. – P. 307.
32. Reaction sequences and influence factors during preparation of Ti(C, N) powders / Xiang Daoping, Liu Ying, Zhao Zhiwei et al. // J. Alloys and Compounds. – 2007. – **429**, N 1-2. – P. 264–269. – Реф. в: *Металлургия*: РЖ. – 08.11. – 15Е.97.
33. Синтез и исследование нанокристаллических порошков твердых растворов Ti(C_{0,45}N_{0,55}) / Xiang Daoping, Liu Ying, Zhao Zhiwei et al. // Xiyou jinshu cailiao yu dongcheng/Rare Metal Mater. and Eng. – 2006. – **35**, supP. 2. – P. 339–342. – Реф. в: *Металлургия*: РЖ. – 07.10. – 15Е.70.
34. Синтез нанопорошков карбонитрида титана / Li Xi-kun, Xiu Zhi-meng, Sun Xun-dong, Zheng Long-xi // Dongbei daxue xuebao. Ziran kexue ban/J. Northeast. Univ. Natur. Sci. – 2003. – **24**, N 3. – P. 272–275. – Реф. в: *Металлургия*: РЖ. – 04.02. – 15Е95.
35. Synthesis of nanocrystalline titanium carbonitride during milling of titanium and carbon in nitrogen atmosphere / Yin Feng-shi, Zhou Li, Xu Zhi-feng et al. // J. Alloys and Compounds. – 2009. – **470**, N 1-2. – P. 369–374. – Реф. в: *Металлургия*: РЖ. – 10.08. – 15Е.85.
36. Synthesis of (Ti, M₁ M₂)(C, N)–Ni nanocrystalline powders / S. Park, Y.J. Kang, H.J. Kwon, S. Kang // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2006. – **24**. – P. 115–121.
37. Synthesis of ultrafine (Ti, W, Mo, V)(C, N)–Ni composite powders by low-energy milling and subsequent carbothermal reduction–nitridation reaction / Y. Jin, Y. Liu, Y. Wang, J. Ye // J. Alloys and Compounds. – 2009.
38. Influence factors and microstructure evolution during preparation of nanocrystalline (Ti, W, Mo, V)(C, N)–Ni composite powders / Y. Jin, Y. Liu, Y. Wang, J. Ye // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2009. – **27**, N 6. – P. 957–961.
39. Synthesis of (Ti, W, Mo, V)(C, N) nanocomposite powder from novel precursors / Y. Jin, Y. Liu, Y. Wang, J. Ye // Ibid. – 2010. – **28**, N 4. – P. 541–543.
40. Study on phase evolution during reaction synthesis of ultrafine (Ti, W, Mo, V)(C, N)–Ni composite powders / Y. Jin, Y. Liu, Y. Wang, J. Ye // Mater. Chem. Phys. – 2009. – **18**. – P. 191–196.
41. Влияние молибдена на свойства металлокерамических твердых сплавов TiC–Ni / Г.В. Самсонов, Г.Т. Дзодзиев, Л.И. Клячко, В.К. Витрянюк // Порошковая металлургия. – 1972. – № 4. – С. 57–60.
42. Изучение путей повышения прочностных свойств безвольфрамовых твердых сплавов: Отчет по теме № 19–85 / Г.Т. Дзодзиев, Г.Р. Золотарев, Р.В. Кантор и др. – М.: ВНИИТС, 1986. – 80 с.
43. Микроструктура безвольфрамовых твердых сплавов / И.Н. Чапорова, Р.Ф. Чебураева, Э.И. Репина, Г.Я. Букина // Сб. трудов ВНИИТС “Твердые сплавы”. – М.: Металлургия, 1984. – № 22. – С. 9–14.
44. Ueki M., Kinoshita S., Suzuki H. The Properties of Nitrogen Contained Titanium Carbide Based Cermet Influenced by Nitrogen Adding Methods // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. – 1991. – **38**, N 6. – P. 729–732
45. Kolaska H., Schulz P. Производство твердых сплавов // Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – С. 89–111.
46. Агрегат для вакуумной сушки твердосплавных смесей / Г.Т. Дзодзиев, Н.А. Шалимов, С.А. Алексеев, В.К. Витрянюк // НТБ “Цветная металлургия”. – М.: 1971. – № 16. – С. 39–41.
47. Витрянюк В.К. Особенности технологии производства безвольфрамовых твердых сплавов // Сб. тез. докл. “Технология изготовления твердосплавных изделий в условиях мелкосерийного производства”. – М.: ЦНИИТИЭИ, 1976. – С. 27.
48. Kolaska H., Grewe H., Kunz H.G. Спекание – техника и основные принципы // Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – С. 112–145.
49. Kolaska H., Grewe H. Физические и механические свойства // Там же. – С. 170–189.
50. Suzuki H., Matsubara H., Saitoh T. The Transverse-Rupture Strength of Ti(C, N)–Mo₂C–Ni Alloys Affected by Nitrogen Content and Particle Size // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metal. – 1985. – **32**, N 8. – P. 305–310.
51. Suzuki H., Matsubara H. Some Properties of Ti(C, N)–WC–Ni Alloy // Ibid. – 1986. – **33**, N 4. – P. 199–203.
52. The Difference in Structures between TiC plus TiN and Ti(C, N) Based Cermets / N. Tsuchiya, O. Terada, M. Saito, H. Suzuki // Ibid. – 1991. – **38**, N 5. – P. 605–609.
53. Fracture origin and intrinsic strength of ultra-fine TiC_{0,7}N_{0,3}-based cermet / Ji Xiong, Zhixing Gu, Baoluo Shen, Ding Cao // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2007. – **25**, N 3. – P. 256–262.
54. Ti(C, N) Cermets – Metallurgy and Properties / P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, K. Dreyer // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1995. – **13**. – P. 343–351.
55. Влияние температуры спекания на микроструктуру и свойства металлокерамики на основе Ti(C, N) / Liu Wenjun, Zheng Yong, You Min. // Sanxia daxue xuebao. Ziran kexue ban/J. China Three Gorges Univ. Natur. Sci. – 2003. – **25**, N 2. – С. 114–117. – Реф. в: *Металлургия*: РЖ. – 04.10. – 15Е.121.
56. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets // Yonglin Yan, Yong Zheng, Haijun Yu et al. // Порошковая металлургия. – 2007. – № 9-10. – P. 44–49.