

УДК 669.018.95:661.878.621

А.Ю. Патрушев¹, Д.П. Фарафонов¹, М.М. Серов¹

БЕЗВОЛЬФРАМОВЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-66-81

Представлен обзор научно-технической литературы и разработок в области безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС) или керметов – перспективных материалов нового поколения для изготовления металлообрабатывающих инструментов. Рассмотрены методы получения спеченных твердых сплавов, их структура и основные эксплуатационные свойства. Приведены основные направления повышения свойств твердых сплавов. Представлены результаты экспериментальных работ по получению БВТС методом высокоскоростной закалки расплава. Полученные материалы системы Fe–TiC–TiB₂ демонстрируют физико-механические свойства на уровне спеченных твердых сплавов, но при этом содержат в 2–3 раза меньше карбидной фазы.

Ключевые слова: безвольфрамовый твердый сплав, кермет, карбидная фаза, карбид титана, карбид хрома, микроструктура.

A.Yu. Patrushev¹, D.P. Farafonov¹, M.M. Serov¹

TUNGSTEN-FREE HARD ALLOYS: MANUFACTURING METHODS, STRUCTURE AND PROPERTIES (review)

In this paper provides an overview of scientific and technical literature and developments in the field of tungsten-free hard alloys or cermet as promising materials of a new generation metalworking tools. Methods of obtaining sintered hard alloys, their structure and basic operational properties are considered. The main directions of improving the properties of hard alloys are given. The results of experimental work on the production of cermet by high-speed quenching of the melt are presented. The obtained fast-quenched materials of the Fe–TiC–TiB₂ system demonstrate physical and mechanical properties at the level of sintered hard alloys, but at the same time it contain 2–3 times less of the carbide phase.

Keywords: tungsten-free hard alloy, cermet, carbide phase, titanium carbide, chromium carbide, microstructure.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

При разработке новых конструкционных материалов и изделий из них, прежде всего в авиационной и космической промышленности [1–3], предъявляется ряд требований к характеристикам инструментальных материалов (твердость, прочность, теплоустойчивость, экономичность и др.) для их обработки.

С целью повышения эксплуатационных характеристик металлообрабатывающего инструмента проводятся разработки в области создания перспективных безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС). Безвольфрамовые твердые сплавы, или керметы, – спеченные твердые сплавы на основе карбида или карбонитрида титана с матричным

металлическим связующим материалом в виде никеля, кобальта или их сплавов с упрочняющими добавками переходных металлов IV, V и VI групп (Mo, W, Cr, Nb и т. д.). Эти материалы имеют и свойства керамики (исключительные твердость и износостойкость, устойчивость к окислению, низкая адгезия к обрабатываемому материалу), и свойства металлов (высокие прочность и сопротивление удару). Важной отличительной особенностью БВТС, или керметов, является их микроструктура, а именно присутствие сложного карбида, образующего оболочечную структуру вокруг каждой частицы карбонитрида, которая обеспечивает прочную связь этих твердых частиц с пластичной металлической связкой.

Разработкой твердых сплавов как основного материала для создания инструментов с целью обработки металлов начали заниматься с середины XX в. [4]. Твердые сплавы, используемые для обработки резанием, должны обладать рядом свойств, а именно: высокими твердостью и прочностью, износо-, термо- и окалиностойкостью, малым коэффициентом трения. Материалами для изготовления твердых сплавов являются, как правило, порошкообразные твердые металлические карбиды (WC, TiC, Cr₃C₂, HfC, ZrC, TaC или сложные карбиды) и металлическая связка из никеля, кобальта, железа и их сплавов (рис. 1). Приблизительно 67 % от всего количества твердых сплавов используют при создании режущего инструмента [5]. Существует четыре основные группы инструментальных твердых сплавов, различающиеся составом карбидной основы: сплавы на основе карбида вольфрама, карбида вольфрама и титана, титанотанталовольфрамовая композиция и БВТС.

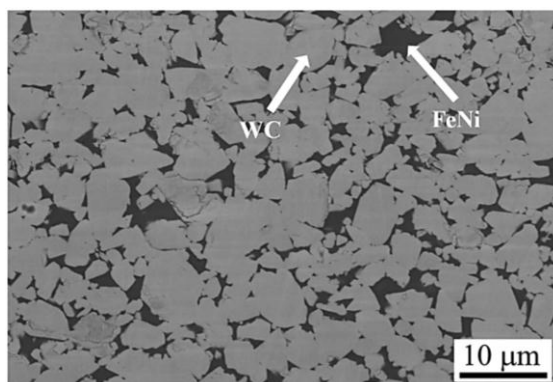


Рис. 1. СЭМ-изображение кермета системы WC–FeNi (стрелками указаны: темные участки – матричный материал (FeNi), светлые участки – карбидная фаза (WC)) [8]

Для сплавов на основе карбида вольфрама характерны высокие значения предела прочности при изгибе и вязкости (~ 1800 Н/мм²), но малые значения твердости (до 88 HRA) и теплостойкости [6]. Причем с увеличением содержания связующего металла повышается значение предела прочности при изгибе, однако снижаются значение твердости [7] и температура, при которой происходит схватывание с обрабатываемым материалом. Для этих сплавов также характерны низкие показатели коррозионной стойкости и стойкости к окислению при повышенных температурах.

На свойства твердого сплава существенное влияние оказывает размер зерна частиц карбида WC. Например, при величине зерна карбида вольфрама < 1 мкм наблюдают более высокие значения твердости, вязкости разрушения, прочности при растяжении и изгибе, а также повышенную износостойкость; и наоборот – с увеличением размера зерна карбида значения данных свойств снижаются [5]. На рис. 2 представлена зависимость твердости спеченных твердых сплавов типа ВК от размера зерна карбида WC и содержания в сплаве металлического связующего – кобальта.

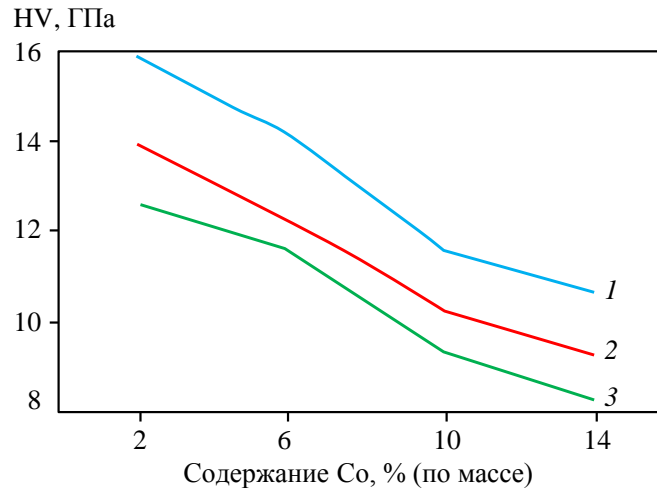


Рис. 2. Зависимость твердости сплавов типа ВК от содержания кобальта и размера зерна карбида, который составляет 1,64 (1); 3,2 (2) и 4,95 мкм (3)

В настоящее время наиболее распространенными сплавами на основе карбида вольфрама являются сплавы типа ВК (ВК6, ВК8, ВК10 и др.). В большинстве случаев такие сплавы применяют для обработки чугуна и других хрупких материалов, однако они непригодны для высокоскоростной обработки изделий ввиду их невысоких показателей жаростойкости и схватывания с обрабатываемым материалом. Для улучшения свойств сплавов данной группы, в частности показателей прочности и твердости, применяют различные методы термической обработки [9, 10], модифицирования структуры [11–15] и нанесения специальных покрытий [16, 17].

Сплавы, состоящие из титановольфрамовых карбидных композиций, имеют высокие значения твердости (до 92 НРА для сплава Т30К4 по ГОСТ 3882–74), тепло- и износостойкости по сравнению с вольфрамовыми сплавами, но при этом обладают меньшими по величине прочностными характеристиками. Карбид титана по сравнению с карбидом вольфрама имеет меньшую растворимость в металлах группы железа и поэтому обладает невысокой диффузией в них. Такая особенность позволяет применять твердые сплавы с карбидом титана при высоких скоростях резания с низким показателем свариваемости со стружкой обрабатываемого изделия. Титановольфрамовые сплавы типа ТК (Т5К10, Т15К6, Т30К4 и др.) используют при обработке стали на высоких скоростях резания.

Титанотанталовольфрамовые сплавы имеют более высокие прочностные свойства, но показатели твердости и теплостойкости у них значительно меньше, чем у титановольфрамовых сплавов. Кроме того, титанотанталовольфрамовые сплавы обладают высокими износостойкостью (при содержании карбида ТаС в количестве 2–4 % (по массе) износостойкость в 2 раза больше), эксплуатационной прочностью и сопротивлением ударным нагрузкам, а также они устойчивы к вибрациям и выкрашиванию. Добавки карбида ТаС способствуют уменьшению размера зерен (добавление карбида ТаС в количестве 0,6 % (по массе) снижает размер карбидной фазы с 0,9 до 0,5 мкм для сплава ВК10 [18]), тем самым затормаживая процесс рекристаллизации карбидной фазы и повышая твердость сплавов. Такие сплавы можно спекать в более широком температурном диапазоне, и, следовательно, они менее чувствительны к пережогу (табл. 1) [4].

Таблица 1

Физико-механические свойства сплавов на основе карбида вольфрама

Сплав	Метод улучшения свойств	Предел прочности при растяжении, МПа	Плотность, г/см ³	Твердость HRA	Ссылка на источник
BK8	Химико-термический	2996	–	1562 (HV)	[9]
	–	1666	14,50–14,80	88,0	ГОСТ 3882–74
BK10	Закалка в растворе	2980	–	87,3	[10]
	Введение добавки	2449	14,40	92,5	[11]
	–	1764	14,20–14,60	87,0	ГОСТ 3882–74
BK15	Химико-термический	2070	–	1518 (HV)	[9]
	Модернизированный режим спекания	–	13,97	1033 (HV)	[19]
	–	1862	13,90–14,40	86,0	ГОСТ 3882–74

Сплавы, включающие карбид WC, подвергаются интенсивному износу при высоких скоростях резания, вследствие чего на поверхности обрабатываемой детали могут образовываться выкрашивания, что негативно сказывается на шероховатости поверхности изделия.

Начиная с 1980-х гг. проблеме разработки БВТС системы Ti(C, N)–Ni/Co–Mo во всем мире уделяется особое внимание ввиду повышения стоимости вольфрама (рис. 3). Безвольфрамовые твердые сплавы по сравнению со сплавами на основе карбидов вольфрама обладают меньшей прочностью при изгибе, однако при этом их значения твердости значительно больше (2000 HV – у WC, 3000 HV – у TiC). Кроме того, для БВТС характерны более низкая теплопроводность и высокий температурный коэффициент линейного расширения. Благодаря наличию карбидной фазы (TiC, Cr₃C₂, ZrC и др.) сплавы имеют высокие твердость и износостойкость. В табл. 2 представлены некоторые характеристики карбидов металлов.

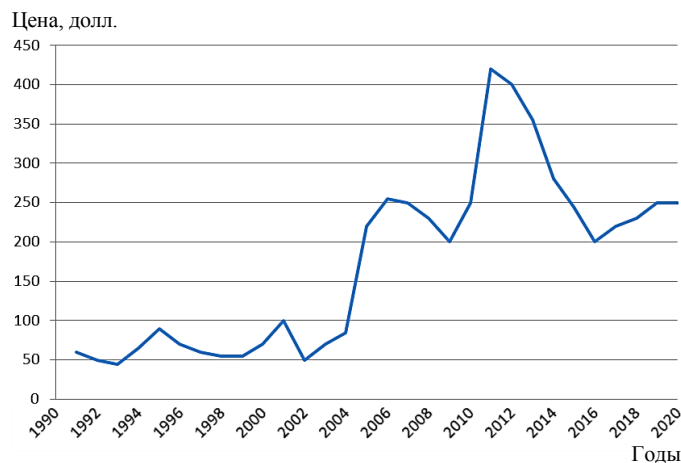


Рис. 3. Динамика изменения цены концентрата оксида вольфрама на мировом рынке

Таблица 2

Физико-механические свойства карбидов металлов

Свойства	Значения свойств для карбидов						
	WC	TiC	Cr ₃ C ₂	ZrC	NbC	HfC	VC
Тип кристаллической решетки	Гексагональная	Кубическая	Ромбическая	Кубическая	Кубическая	Гранецентрированная кубическая	Кубическая
Плотность, г/см ³	15,80	4,93	6,68	6,78	7,56	12,70	5,77
Температура плавления, °C	2720	3147	1890	3400	3480	3890	2800

Связующий металл придает твердому сплаву определенные прочность и вязкость, необходимые при работе инструментов в условиях высоких нагрузок. Немаловажной характеристикой при разработке БВТС является краевой угол смачивания металлическим связующим карбидной фазы (табл. 3). Благодаря высокой смачиваемости (краевой угол смачиваемости близок к 0) обеспечиваются прочная связь по границам фаз и высокие плотность и прочность изделий из них после спекания. Кроме того, карбидная фаза должна обладать термодинамической прочностью, малыми скоростью диффузии в связующий металл и растворимостью в ней во избежание образования хрупких, вторичных фаз в спеченном материале.

Таблица 3

Смачиваемость карбидной фазы расплавленными металлами (среда – вакуум) [20]

Карбидная фаза	Смачивающий металл	Температура плавления металла, °С	Краевой угол смачивания, градус
WC	Fe	1490	~0
	Co	1420	0
	Ni	1380	~0
TiC	Fe	1550	41
	Co	1500	5
	Ni	1450	30
Cr ₃ C ₂	Fe	1490	~0
	Co	1420	~0
	Ni	1380	~0
ZrC	Fe	1490	45
	Co	1420	36
	Ni	1380	24
HfC	Fe	1490	45
	Co	1420	40
	Ni	1380	23
VC	Fe	1490	20
	Co	1420	13
	Ni	1380	17
NbC	Fe	1490	25
	Co	1420	14
	Ni	1380	18

В отличие от твердых сплавов, содержащих вольфрам, БВТС обладают рядом преимуществ: высокая окалиностойкость, стойкость к окислению на воздухе, хорошие показатели скольжения, которые облегчают сход стружки по поверхности инструмента и др. Безвольфрамовые твердые сплавы характеризуются повышенной жаростойкостью из-за образования на поверхности изделий тонкой оксидной пленки. Причем такая пленка обладает хорошей адгезией и выступает в качестве твердой смазки в процессе эксплуатации инструмента при повышенных температурах.

К недостаткам БВТС по сравнению со сплавами, содержащими карбид вольфрама, следует отнести низкие значения прочности и модуля упругости, а также склонность к трещинообразованию. Кроме того, такие сплавы более чувствительны к тепловым и ударным нагрузкам.

В настоящее время серийное применение для получистового и чистового точения, а также фрезерования углеродистых, легированных и жаропрочных сталей нашли БВТС таких марок, как ТН-20, КТН-16 [21], КТН-20, КТН-30 и др.

Технологические особенности изготовления безвольфрамовых твердых сплавов

Классическая технологическая цепочка изготовления БВТС представлена на рис. 4.

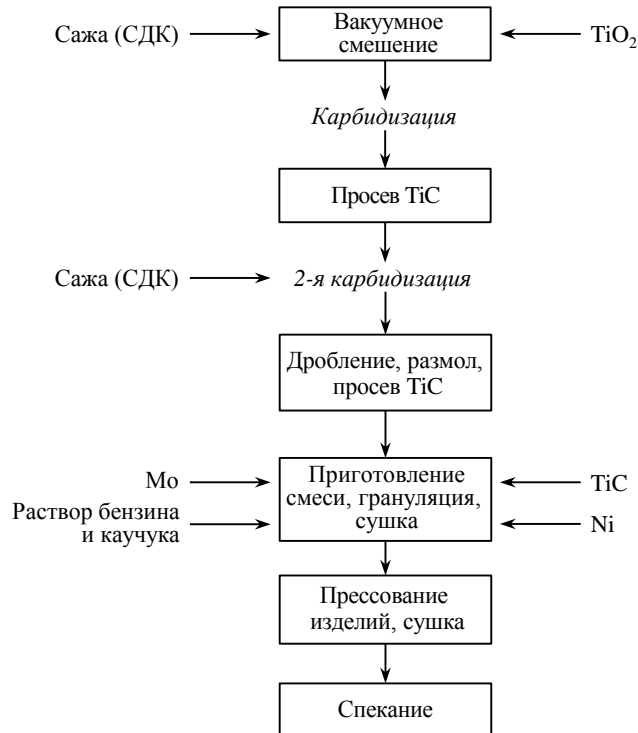


Рис. 4. Типичная схема изготовления безвольфрамовых твердых сплавов

На структуру и свойства сплавов существенное влияние оказывает интенсивность размолла порошков карбидов и связующих металлов при изготовлении смесей. Так, в процессе размолла увеличивается дефектность зерен, возрастает запас свободной энергии. При спекании такие порошки более склонны к интенсивному и неравномерному росту зерен карбидной фазы. Смешивание порошков карбидной фазы с металлическим связующим материалом проводят, как правило, с добавлением спирта для предотвращения окисления.

Спекание твердых сплавов является заключительной операцией при изготовлении деталей из твердых сплавов. Процесс спекания проводят в вакууме или среде водорода при температуре меньше температуры плавления карбида. Жидкая фаза образуется благодаря плавлению матричной металлической связки. Жидкий металл смачивает зерна карбидной фазы и незначительно растворяет ее с последующей кристаллизацией при остывании. Важно, чтобы процесс проходил в бескислородной среде, поскольку присутствие кислорода в карбидной фазе повышает угол смачиваемости. При достижении температуры плавления эвтектики «карбид–связующий металл» в системе образуется жидкая фаза и процесс спекания в значительной степени определяется условиями взаимодействия карбида и связующей фазы, которые для каждой системы индивидуальны. В присутствии расплава существенно увеличивается скорость диффузии компонентов, что облегчает перемещение твердых частиц относительно друг друга.

Другими направлениями усовершенствования БВТС являются изменение состава металлического связующего, например путем добавления в композицию TiN, WC и других фаз, а также совершенствование технологии и оборудования для изготовления композиций БВТС и изделий из них. Рассмотрим более подробно возможные методы повышения свойств БВТС.

Безвольфрамовые твердые сплавы системы TiC(TiN)–Ni(Co)–Mo

Одними из наиболее широко распространенных и изученных твердых сплавов на безвольфрамовой основе являются сплавы с карбидом титана [22–27]. В пользу выбора титана в качестве основного элемента для замены дорогостоящего вольфрама свидетельствует его распространенность в земной коре (четвертое место после алюминия, железа и магния) [28]. Сам карбид титана в качестве твердого наполнителя благодаря высокой температуре плавления и микротвердости (табл. 2) чаще остальных карбидов используют при разработке БВТС.

Так, разработан ряд сплавов на основе карбида титана с легированной сталью или с жаропрочным никелевым сплавом в качестве матричных материалов. Твердые сплавы марок КТС-1 и КТС-2 содержат 15–17 % (по массе) Ni и 7–9 % (по массе) Mo, а сплавы группы ТН – от 16 до 30 % (по массе) Ni и от 5 до 9 % (по массе) Mo, остальное – карбид TiC [29]. Главным достоинством таких сплавов является возможность их эксплуатации при повышенных температурах. Сплавы со стальной связкой можно эксплуатировать при температурах до 500–700 °С, а сплавы со связкой из жаропрочного никелевого сплава – вплоть до 950–1000 °С [30].

Для получения БВТС на основе карбида титана в качестве металлической связующей фазы, как правило, используют бинарные системы: TiNi, NiCr, NiCo. В работе [31] установлено, что при жидкофазном спекании системы TiC–TiNi наблюдается перераспределение атомов титана, никеля и углерода. Вследствие большого сродства титана к углероду происходит обеднение связующей фазы по титану и образуется карбид титана. В результате образуется фаза Ni₃Ti, обладающая повышенной хрупкостью, что влечет за собой уменьшение прочности твердого сплава. В работе [32] установлено, что добавление порошка титана в процессе смешивания порошков армирующей и матричной компонент замедляет рост зерен карбидной фазы в процессе спекания.

Добавление молибдена в металлическую связку [33] позволяет значительно уменьшить краевой угол смачивания при спекании и существенно увеличить прочность твердого сплава. Известно также, что при растворении молибдена в карбиде TiC на поверхности последнего образуется мелкозернистая структура, благодаря которой повышаются значения прочности и твердости сплава. В работе [23] отмечается, что добавление в композицию Mo в количестве до 1,8 % (объемн.) ведет к увеличению микротвердости до 11,4 ГПа по сравнению с показателем 9,2 ГПа, характерным для композиции TiC–NiTi, вследствие взаимодействия молибдена с NiTi-матрицей и образованием фазы (Ti, Mo)C.

Добиться значительного улучшения свойств (прочности и твердости) возможно также благодаря совершенствованию микроструктуры БВТС путем устранения дефектов в микроструктуре с помощью модифицирования поверхности. В работе [34] отмечается увеличение значений микротвердости композиции TiC–TiNi благодаря образованию закалочных точечных дефектов, полученных вследствие облучения поверхности образцов пучком ионов аргона и циркония. После проведения электронно-пучковой обработки образцов из БВТС карбидом TiC с Ni–Cr–Al-матрицей, представленной в работе [35], износостойкость материала увеличивается (рис. 5), а выкрашивания режущей кромки устраняются. Кроме того, известен способ улучшения свойств БВТС за счет нанесения на поверхность изделий наноструктурированных многослойно-композиционных покрытий [36]. Наноконпозиции Ti–TiN–TiCrAlN и Ti–TiN–TiZrCrN обеспечивают малую интенсивность износа инструмента, а также повышают его твердость и прочность.

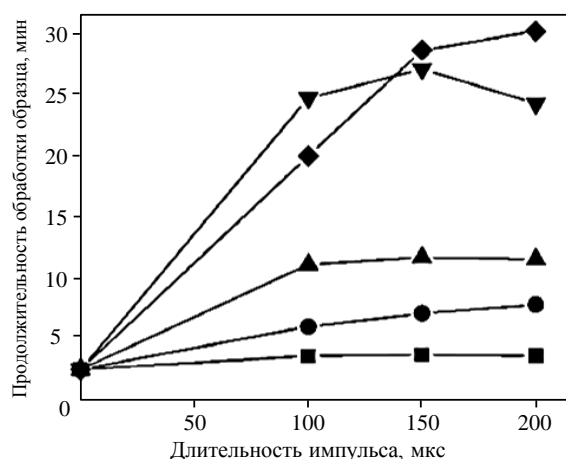


Рис. 5. Влияние длительности импульсов при электронно-пучковом облучении мощностью 20 (■), 30 (●), 40 (▲) 50 (▼) и 60 Дж/см² (◆) на стойкость экспериментальных образцов [35]

Повышение значений прочности и уменьшение показателя твердости соединений металлов V и VI групп связано с увеличением числа неспаренных электронов у металлических атомов. Повышенная пластичность нитрида TiN по сравнению с карбидом TiC связана с тем, что атом титана имеет больше неспаренных электронов, чем может принять для спаривания азот [37]. Излишний электрон образует металлическую связь, и благодаря этому повышается пластичность соединения.

По сравнению с карбидами других металлов (HfC, ZrC, TaC, NbC, VC) карбид титана более технологичен при получении и обработке, его производство не является дорогостоящим, а свойства близки к свойствам карбида вольфрама. Серийно выпускаемые БВТС имеют приблизительно следующий химический состав, % (по массе): 47–70 – TiC, 12–14 – Ni, 17–45 – Mo₂C; прочность при изгибе составляет 900–1450 МПа, а твердость – до 92 HRA.

К недостаткам сплавов на основе карбида титана следует отнести высокое химическое сродство титана к кислороду с возможностью образования оксикарбидов TiCO или оксикарбонитридов TiCNO, что негативно сказывается на смачиваемости частиц.

Безвольфрамовые твердые сплавы, содержащие карбид хрома

Основным компонентом коррозионностойких твердых сплавов является недорогой, легко получаемый карбид Cr₃C₂. Сплавы с его добавками имеют высокие показатели износостойкости и жаростойкости по сравнению с карбидом титана.

В работах [38–41] представлены исследования по влиянию карбида Cr₃C₂ в композиции с целью повышения трибологических свойств изделий. На рис. 6 видно, что сплав, включающий в состав карбид хрома в количестве 20 % (по массе), обладает меньшей скоростью износа по сравнению со сплавом системы WC–Co. Это связано с тем, что карбид Cr₃C₂ обладает хорошей защитой от истирания и эрозионной стойкостью. Отмечено также, что в процессе трения на поверхности образца образуются вторичные фазы, которые препятствуют образованию коррозии.

В работе [42] изготовлены образцы из сплавов составов Cr₃C₂–25NiCr и WC–20Cr₃C₂–7Ni с целью изучения свойств образцов, полученных одним из видов электроискрового спекания. В ходе проведенных исследований установлено, что сплав состава Cr₃C₂–25NiCr обладает большей трещиностойкостью по сравнению со сплавом состава WC–20Cr₃C₂–7Ni (13,5 и 10,0 МПа√м соответственно), но меньшими показателями микротвердости (1060 и 1110 HV соответственно).

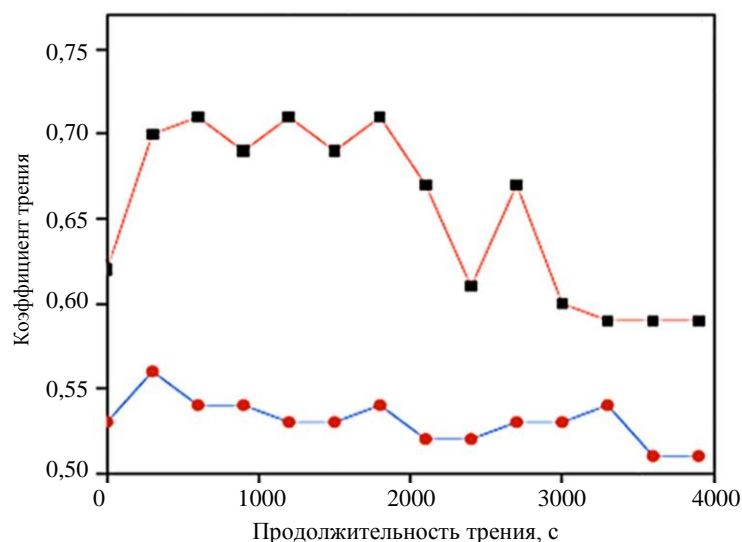


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения для сплавов составов WC–12Co (■) и WC–20Cr₃C₂–7Ni (●) от продолжительности трения под нагрузкой 6,7 Н [39]

В статье [43] представлено исследование БВТС на основе карбида Cr₃C₂ с металлическим связующим Fe–Ti. Отмечено, что в процессе спекания композиции Cr₃C₂–Fe–Ti при температуре >1000 °С происходит диффузия хрома и углерода в металлическую матрицу с образованием твердого раствора (Cr, Fe)₂₃C₆ и карбида TiC. В результате значения твердости БВТС тем больше, чем большее количество карбида хрома присутствует в сплаве, однако использование его крупнозернистых частиц не обеспечивает требуемого уровня механических свойств. В табл. 4 приведены составы и физико-механические свойства сплавов системы Cr₃C₂–Fe–Ti.

Таблица 4

Химический состав, технологические параметры и свойства сплава системы Cr₃C₂–Fe–Ti [43]

Химический состав, % (по массе)			Смешивание	Температура спекания, °С	Продолжительность спекания, мин	Твердость HV ₃₀ , ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
Cr ₃ C ₂	Fe	Ti					
50	40	10	Аттритор	1390	30	979±95	7,8±0,8
60	32	8	Аттритор	1450	30	995±11	4,8±0,5
60	32	8	Шаровая мельница	1450	30	1008±21	5,5±0,4
70	24	6	Аттритор	1420	30	1180±19	5,6±0,9
70	24	6	Аттритор	1470	30	1349±17	3,9±0,2
70	24	6	Аттритор	1420	60	1067±20	7,7±0,7
70	24	6	Шаровая мельница	1420	30	1274±33	5,4±0,1
70	24	6	Шаровая мельница	1470	30	1133±31	5,4±0,1
70	24	6	Шаровая мельница	1420	60	1163±6	6,0±0,4

Проведенные исследования показали, что добавление карбида хрома в определенных пропорциях позволяет повысить показатели износоустойчивости, пластичности и коррозионной стойкости БВТС. Это делает карбид Cr₃C₂ весьма важной составляющей в изделиях из безвольфрамовых и спеченных твердых сплавов, подверженных

ударным нагрузкам, работающих в условиях агрессивных сред и при высоких температурах. Однако карбид хрома требователен к фракционному составу и методам приготовления.

Безвольфрамовые твердые сплавы, содержащие карбиды ZrC, TaC, VC, NbC

Добавки карбида циркония в составы БВТС и малосодержащих вольфрам твердых сплавов (МВТС) применяют с целью модифицирования структуры и улучшения физико-механических свойств. На рис. 7 приведена структура керметов системы TiC–ZrC–Co–Ni с различным содержанием карбида циркония. На рис. 7, а изображена система TiC–Co–Ni, где серые зерна – карбидная фаза, черные ядра – нерастворенный карбид TiC, а светлые участки – связующий металл системы Co–Ni. Видно, что с добавлением карбида ZrC (рис. 7, б) количество нерастворенной TiC-фазы существенно уменьшается. С увеличением содержания карбида циркония объемная доля карбида титана (серые участки) уменьшается, а объемная доля связующего металла системы Co–Ni увеличивается. Кроме того, с повышением содержания карбида ZrC (рис. 7, в и г) вокруг нерастворенного карбида TiC наблюдаются светлые участки, состоящие из Zr, Ti, C и представляющие собой твердый раствор (Zr, Ti)C. Их концентрация возрастает по мере увеличения количества карбида циркония, введенного в состав кермета.

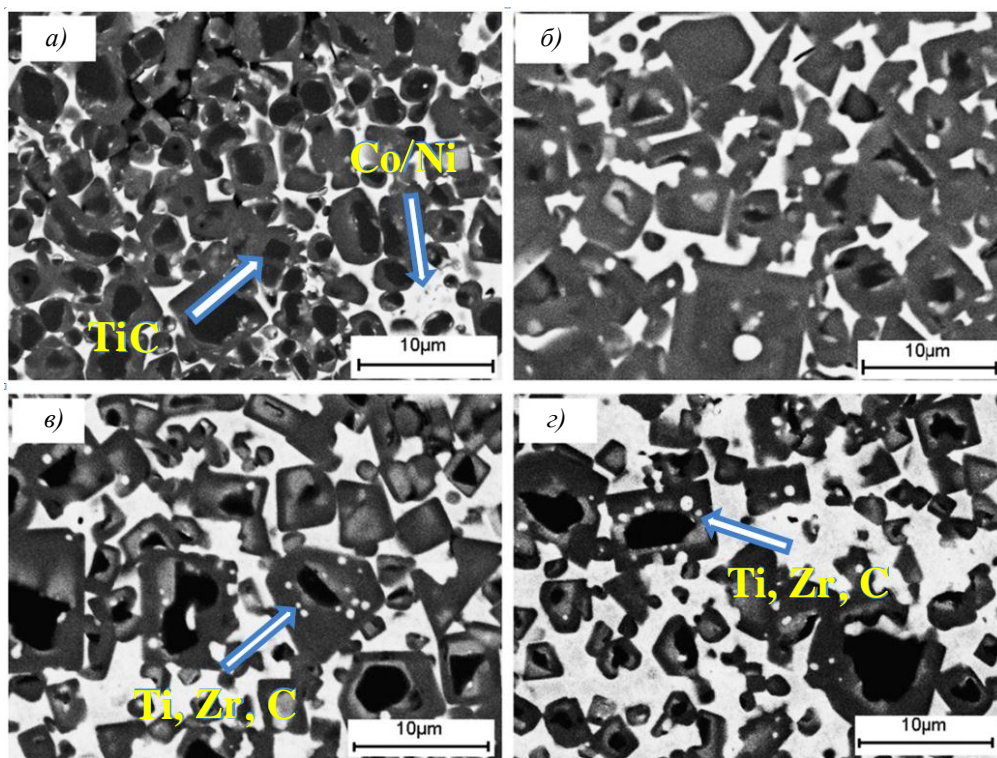


Рис. 7. Микроструктура кермета системы TiC–Co–Ni без добавления карбида циркония (а) и с его содержанием в количестве 10 (б), 20 (в) и 30 % (по массе) (г) [44]

Исследования, проведенные в работе [44], показывают, что добавление карбида ZrC в количестве до 10 % (по массе) повышает трещиностойкость и значения предела прочности материала. Дальнейшее увеличение содержания карбида циркония ведет к ухудшению данных свойств вследствие его плохой смачиваемости, по сравнению с карбидом TiC, и образованию пор. К аналогичным выводам приходят авторы работы

[45], в которой исследованы образцы с содержанием карбида циркония в количестве 10, 15, 20 и 25 % (объемн.). На рис. 8 представлена диаграмма изменения относительной плотности образцов в зависимости от содержания карбида ZrC [44, 45]. Одновременно с уменьшением значений относительной плотности наблюдается снижение значений микротвердости образцов. Положительное влияние на стойкость к окислению кермета системы Ti(C, N)–WC–NbC–ZrC–Co–Ni после введения карбида циркония рассмотрено в работе [46]. Так, прирост массы при окислении кермета, содержащего карбид ZrC в количестве 5 % (по массе), после выдержки в течение 100 ч при температуре 750 °C составляет $2,8 \cdot 10^{-6}$ г/мм².

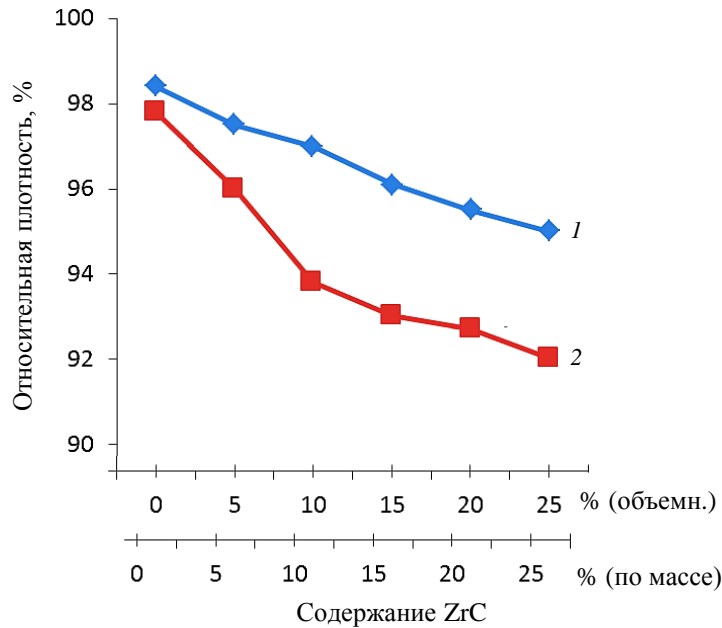


Рис. 8. Диаграмма изменения относительной плотности образцов в зависимости от объемного (1) [45] и массового содержания (2) [46] карбида циркония (ZrC)

Влияние карбидных фаз TaC, VC, ZrC и NbC на структуру и свойства сплава системы Ti(C, N)–Ni–Co более подробно рассмотрено в работе [47]. В табл. 5 приведены некоторые механические свойства БВТС.

Таблица 5

Механические свойства сплава системы Ti(C, N)–Ni–Co [47]

Карбидная фаза	Содержание в сплаве, % (по массе)	Плотность, г/см ³	Поперечная прочность при разрыве, МПа	Твердость HV ₁₀ , ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
TaC	4,98	7,08	1690±118	1596±30	9,2
VC	1,67	6,96	2099±85	1608±45	10,3
ZrC	2,73	7,04	1385±68	1632±28	8,4
NbC	2,78	7,06	1563±65	1584±52	8,9

Следует отметить, что добавление карбида ванадия позволяет получить БВТС с большей поперечной прочностью при разрыве (на 20 %) и повышенной трещиностойкостью среди карбидов Ta, Zr, Nb, V. Данные преимущества можно объяснить лучшей смачиваемостью карбида ванадия металлическим связующим материалом.

Из результатов исследования, приведенных ранее, можно заключить, что в зависимости от назначения БВТС или МВТС включение в их состав некоторого количества карбидных фаз ZrC , TaC , VC , NbC может положительно влиять на свойства сплавов.

Микросталлические твердые сплавы

Результаты анализа научно-технической литературы в области спеченных твердых сплавов показывают, что, обладая рядом преимуществ, они имеют и недостатки – химическая ликвация, образование хрупких фаз и т. п.

Работы по совершенствованию твердых сплавов продолжаются. При этом наблюдается тенденция к уменьшению размера зерна [48], которое ведет к повышению технологических свойств сплава, а именно к увеличению значений твердости и прочности при изгибе. Повышение прочности при изгибе улучшает прочность режущей кромки инструмента, благодаря чему его износ снижается. Кроме того, уменьшение размера зерна способствует снижению теплопроводности твердого сплава и увеличению количества тепла, уходящего в стружку [49].

Принципиально новым подходом в производстве изделий, изготавливаемых из твердых сплавов, является не совершенствование уже разработанных сплавов, а получение нетрадиционных по составу сплавов с микросталлической (или аморфной) структурой и целым комплексом уникальных свойств. Такие материалы можно получать с помощью одной из разновидностей высокоскоростной закалки расплава – экстракции висящей капли расплава [50]. При условии достижения скорости охлаждения $\sim 10^5$ К/с возможно получение аморфных по структуре материалов, свойства которых при подборе оптимальных режимов термической обработки регулируют в зависимости от решаемых задач.

Для исследований изготовлены образцы из порошковой смеси железа, карбида титана и диборида титана. Из смеси порошков после операций прессования и спекания получены длинномерные образцы. Состав спеченных заготовок следующий, % (по массе): 15 – TiC , 15 – TiB_2 , остальное – Fe. В результате быстрой закалки получены микросталлические волокна с эффективным сечением 80 мкм. Размер зерна в образцах, благодаря высокоскоростной закалке, преимущественно находился в интервале 0,08–0,60 мкм, в то время как в спеченных образцах – в пределах 0,3–10,0 мкм. Кроме того, высокоскоростная закалка расплава обеспечила получение образцов с равномерным распределением карбида TiC и диборида TiB_2 .

Установлено, что благодаря мелкозернистой структуре значительно улучшаются физико-механические свойства образцов. На рис. 9 представлена микротвердость быстрозакаленных образцов из сплава состава Fe–15TiC–15TiB₂, которая при комнатной температуре достигает значения 17 ГПа, что сравнимо со значениями микротвердости спеченных твердых сплавов марок ВК8 и Т15К6. Но принципиальное отличие быстрозакаленных образцов из МВТС и БВТС, а также сплавов на основе карбида вольфрама, полученных традиционными методами, заключается в высоком содержании металлического связующего, которое должно повысить значения пластичности и ударной вязкости. С повышением температуры отжига происходит снижение твердости образцов вследствие распада быстрозатвердевшей структуры и увеличения размеров упрочняющих частиц.

На основании приведенных ранее результатов исследования микротвердости можно заключить, что высокоскоростная закалка расплава позволяет получать твердые сплавы, не уступающие по свойствам известным спеченным твердым сплавам. Для определения оптимальных составов различных систем сплавов и изучения их свойств требуются дальнейшие исследования.

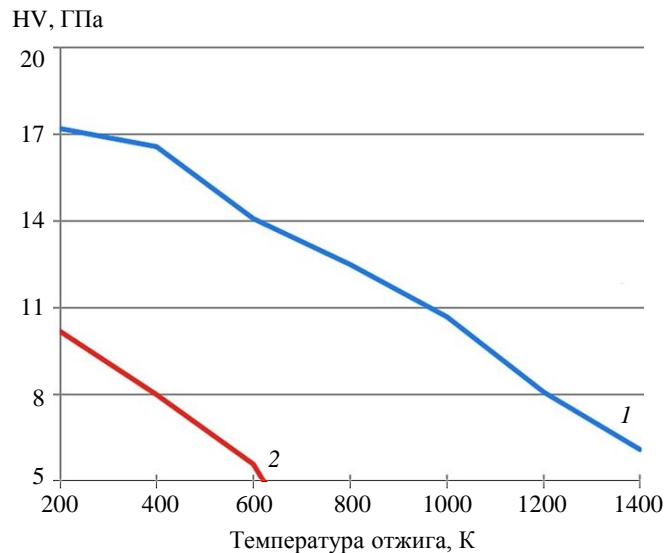


Рис. 9. Зависимости микротвердости быстрозакаленных образцов из сплава состава Fe–15TiC–15TiB₂ (1) и карбидостали (2) от температуры отжига

Заключения

Результаты анализа научно-технической литературы показали, что ведутся разработки по созданию новых и совершенствованию уже существующих материалов, отвечающих современным эксплуатационным требованиям, для изготовления инструментов, применяемых в области металлообработки резанием и давлением.

Основные тенденции развития БВТС – это повышение свойств металлических связующих материалов, непосредственно карбидной фазы, а также подбор оптимального связующего; разработка и подбор технологических параметров изготовления спеченных твердых сплавов и технологических параметров повышения физико-механических свойств изделий из спеченных твердых сплавов.

В настоящее время особое внимание уделяется разработке БВТС, обладающих рядом уникальных физико-механических свойств (твердость, пластичность, трещиностойкость, коррозионная стойкость, теплостойкость и др.), которые способны заменить спеченные твердые сплавы на вольфрамовой основе во многих областях производства. Кроме того, исходные материалы для спеченных твердых сплавов на безвольфрамовой основе имеют невысокую стоимость, что делает их более привлекательными с экономической точки зрения.

Новым подходом в создании изделий из нетрадиционных по составу твердых сплавов с микрокристаллической (или аморфной) структурой является использование одного из методов высокоскоростной закалки расплава – экстракции висящей капли расплава.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334. DOI: 10/31857/S0869587320040052.

3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Киффер Р.О., Бенезовский Ф.О. Твердые сплавы: пер. с нем. М.: Металлургия, 1971. 392 с.
5. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. М.: Руда и металлы, 2005. 492 с.
6. ГОСТ 3882–74. Сплавы твердые спеченные. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1998. 12 с.
7. Тюрин А.Г., Разумаков А.А., Терентьев Д.С., Нагавкин С.Ю., Иванцовский В.В. Исследование структуры и свойств твердых сплавов с градиентным строением // *Обработка металлов*. 2012. № 4 (57). С. 86–91.
8. Humphry-Baker S.A., Ramanujam P., George D.W. et al. Ablation resistance of tungsten carbide cermets under extreme conditions // *International journal of refractory metals and hard materials*. 2020. No. 93. Art. 105356. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105356.
9. Богодухов С.И., Гарипов В.С., Шейн Е.А., Ясаков А.С. Химико-термическая обработка твердых сплавов группы ВК // *Вестник ОГУ*. 2011. № 10 (129). С. 221–226.
10. Осколкова Т.Н., Батаев А.А., Тюрин А.Г., Козырев Н.А., Федоров А.А. Исследование структуры и свойств твердого сплава ВК10КС после закалки в водополимерной среде Термовит М // *Обработка металлов*. 2014. № 4 (65). С. 36–42.
11. Федоров Е.М., Цеменко В.Н., Румянцев В.И. Влияние добавки наноразмерного карбида вольфрама на структуру и свойства спеченного твердого сплава ВК10ХОМ // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. 2013. № 3 (178). С. 156–162.
12. Востриков Я.А., Верхотуров А.Д., Бурков А.А. Повышение жаростойкости и износостойкости вольфрамсодержащих твердых сплавов методом ЭИЛ // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета*. 2017. № 11-1 (30). С. 90–99.
13. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Заводов А.В., Ефимочкин И.Ю. Формирование структуры твердых сплавов на основе системы WC–Co с субмикронным зерном в присутствии ингибирующих добавок // *Труды ВИАМ*. 2020. № 4–5 (88). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99.
14. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Дворецков Р.М., Батиенков Р.В. Получение мелкозернистых твердых сплавов системы WC–Co (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 1 (85). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-78-91.
15. Маликов А.А., Маркова Е.В., Чечуга О.В. Применение электроискровых методов упрочнения поверхности для повышения эксплуатационной стойкости инструментов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 19–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-19-25.
16. Yung D., Zikin A., Hussainova I. et al. Tribological performances of ZrC–Ni and TiC–Ni cermet reinforced PTA // *Surface & Coatings Technology*. 2017. No. 309. P. 497–505. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.11.099.
17. Бобылев Э.Э. Структурообразование функциональных диффузионных покрытий, формирующихся на твердых сплавах типа ТК и ВК // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2019. № 1. С. 1–14. DOI: 10.18698/2308-6033-2019-1-1845.
18. Панов В.С., Зайцев А.А. Твердые сплавы WC–Co, легированные карбидом тантала (обзор) // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2015. № 2. С. 44–48. DOI: 10.17073/1997-308X-2015-2-44-48.
19. Курганова Ю.А., Панина К.С., Бешенков П.С. Анализ возможности повышения свойств материала ВК15 для бурового инструмента // *Записки Горного института*. 2018. Т. 233. С. 518–524. DOI: 10.31897/PMI.2018.5.518.
20. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
21. ГОСТ 26530–85. Сплавы твердые спеченные безвольфрамовые. М.: Изд-во стандартов, 1985. 7 с.

22. Novikov A.V., Kul'kob S.N., Panin V.E. Effect of hot extrusion on the structural state of the TiC–NiTi hard alloy // Soviet powder metallurgy and metal ceramics. 1990. Vol. 29 (6). P. 497–501.
23. Liu B.H., Shuigen V.H., Jan V.J. Influence of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of TiC–NiTi cermets // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 712. P. 579–587. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.151.
24. Liu Y., Bao-Hai Y., De-Hui G. et al. Microstructure and properties of TiC/NiCr cermets produced by partial liquid-phase sintering // Journal of materials science letters. 2001. Vol. 20 (7). P. 619–620. DOI: 10.1023/A:1010965216385.
25. Atefeh A., Zohreh S., Gokuldoss K., Filippo B. In situ fabrication of TiC–NiCr cermets by selective laser melting // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2019. Vol. 87. Art. 105171. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105171.
26. Dunand D.C., Fukami-Ushiro K.L., Mari D. et al. Mechanical Properties of NiTi–TiC Shape-Memory Composites // MRS Proceedings. 1996. Vol. 459. P. 131.
27. Акимов В.В. Механизм жидкофазного спекания твердосплавных композитов TiC–TiNi // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2006. № 6. С. 33–35.
28. Гуляев А.П. Металловедение: учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
29. Афонин В.К., Ермаков Б.С., Лебедев Е.Л. Металлы и сплавы: справочник. СПб.: АНО НОП «Профессионал», 2003. 1066 с.
30. Логинов Ю.Н. Технология производства заготовок из твердых сплавов: учеб. пособие. Свердловск: Изд. им. С.М. Кирова, 1984. 53 с.
31. Акимов В.В. Разработка состава и технологии спекания дисперсно-упрочненных композиционных материалов TiC–TiNi с повышенными вязкоупругими свойствами: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Барнаул, 2007. 35 с.
32. Акимов В.В. Механизм жидкофазного спекания твердосплавных композитов TiC–TiNi // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2006. № 6. С. 33–35.
33. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004. 462 с.
34. Акимов В.В., Мишуров А.Ф., Негров Д.А. и др. Изменение микротвердости безвольфрамовых твердых сплавов при их облучении газометаллическим пучком ионов аргона и циркония // Вестник ЮУГУ. 2019. Т. 19. С. 19–26.
35. Моховиков А.А., Шамарин Н.Н. Исследование стойкости безвольфрамового твердого сплава на основе карбида титана в условиях резания // Инженерный вестник Дона. 2015. Т. 2. Ст. 7. URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2957> (дата обращения: 02.07.2021).
36. Верещака А.А., Хожаев О.Х. Повышение эксплуатационных характеристик инструмента из безвольфрамовых твердых сплавов с помощью наноструктурированных многослойно-композиционных покрытий // Вестник БГТУ. 2014. Т. 3 (43). С. 20–25.
37. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учеб. пособие для вузов. М.: МИСиС, 2001. 428 с.
38. Vynar V. Effect of components on the tribocorrosion properties of tungsten-carbide cermets // Materials Science. 2016. Vol. 51 (6). P. 869–876.
39. Mekgwe G.N., Tuckart W.R. Effect of CrC–Ni on the tribological behaviour of WC cemented carbide // 4th International conference materials science and engineering. 2019. No. 499. Art. 012012. DOI: 10.1088/1757-899X/499/1/012012.
40. Ganguly A., Murthy V., Kannoorpatti K. Structural and electronic properties of chromium carbides and Fe-substituted chromium carbides // Materials Research Express. 2020. Vol. 7 (5). Art. 056508. DOI: 10.1088/2053-1591/ab8cf9.
41. Antonov M., Hussainova I. Subsurface of Cr₃C₂–Ni cermets modified by wear // Proceedings of the 10th international conference of the European society. Baden-Baden, 2008. P. 632–640.
42. Lagos M.A., Agote I., Leizaola I. Fabrication of chromium carbide cermets by electric resistance sintering process: Processing, microstructure and mechanical properties // International journal of refractory metals and hard materials. 2020. P. 88–94. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105417.

43. Kolnes M., Pirso J. Structure formation and characteristics of chromium carbide-iron-titanium cermets // Proceedings of the Estonian Academy of sciences. 2016. Vol. 65. No. 2. P. 138–143. DOI: 10.3176/proc.2016.2.09.
44. Zhang X., Liu N. Effects of ZrC on microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of TiC–ZrC–Co–Ni cermets // Materials Science & Engineering. 2013. A 561. P. 270–276. DOI: 10.1016/j.msea.2012.11.003.
45. Li S., Zhu Y., Chai J. et al. Effects of ZrC content on the microstructure and mechanical property of ZrC/ZTA composites consolidated by hot pressing // Journal of Alloys and Compounds. 2020. No. 860. Art. 158402. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158402.
46. Kang X., Lin N., He Y., Zhang M. Influence of ZrC addition on the microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of Ti(C, N)-based cermets // Ceramics international. 2018. P. 1151–11159. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.131.
47. Xiong H., Xie D., Chen J. et al. Ti(C, N)-based cermets with strengthened interfaces: Roles of secondary cubic carbides // Journal American ceramic society. 2020. No. 103. P. 1582–1592. DOI: 10.1111/jace.16893.
48. Westphal H. Bearbeitung schwerzerspanbarer Werkstoffe // Moderne Zerspannungswerkzeuge in optimierten Prozessketten. 2002. No. 56. P. 167–172.
49. Бурков П.В. Структурообразование, фазовый состав и свойства композиционных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2009. 34 с.
50. Серов М.М., Борисов Б.В. Получение металлических волокон и пористых материалов из них методом экстракции висящей капли расплава // Технология легких сплавов. 2007. № 3. С. 62–65.