

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Гребенок Тетяна Петрівна**

УДК 546.(261+82):621.762.4/.5:669.(017.16+018.9)

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ**  
**СПЛАВІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ТИТАНУ З ДОБАВКАМИ ІНШИХ**  
**КАРБІДІВ**

Спеціальність 05.16.06 –

Порошкова металургія та композиційні матеріали  
Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Дисертація має результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і  
текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Т. П. Гребенок  
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор,  
заслужений діяч науки і техніки Ковальченко М. С.

Київ – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Гребенок Т. П.* Фомування структури та властивостей твердих сплавів на основі карбіду титану з добавками інших карбідів. – кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали (13 Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021. Подається на захист в спеціалізовану Вчену раду Д 26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Дисертація присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі створення наукових основ отримання ефективних функціональних матеріалів за умови економії дефіцитних рідких металів, зокрема вольфраму та кобальту, як основи сучасних високо зносостійких твердих сплавів, які посідають чільне місце в технологіях машинобудування, отриманні надтвердих матеріалів на кшталт алмазу та боразону, а також як інструменту для буріння гірських порід. З огляду достатніх запасів титанових руд в Україні дослідження і розробка твердих сплавів на основі карбіду титану є актуальним науковим напрямом для постановки відповідних науково-дослідних робіт.

Досліджено особливості ущільнення порошків крихких матеріалів (карбідів титану, ванадію, молібдену та ніобію з нікель-хромовою зв'язкою) при пресуванні з врахуванням форми їх частинок. По залежностях відносної густини пресовок від тиску пресування визначено залежності середнього квадратичного напруження в матриці, що утворює пористе тіло, від її середньої квадратичної деформації, що дозволили виявити особливості ущільнення, деформаційного зміцнення та руйнування частинок крихких порошків, що визначаються розмірами і формою частинок порошків, в процесі холодного пресування.

Досліджено взаємодію частинок порошків різних карбідів утворенням їх твердих розчинів в процесах спікання та гарячого пресування з варіюванням температури і часу витримки.

Встановлено зміну структурного стану твердих сплавів на основі карбіду титану з нікель-хромовою зв'язкою в залежності від добавок карбідів молібдену, ванадію та ніобію, а також вмісту нікель-хромової зв'язки і методу спікання сплавів. Визначено особливості структуроутворення та фазового складу сплавів. Встановлено, що основними фазами сплавів (Ti, Nb, V, Mo)C-Ni-Cr є складний карбід (Ti, Nb, V, Mo)C та твердий розчин заміщення на основі нікелю. Обмежена розчинність хрому у тугоплавкій фазі (Ti, Nb, V, Mo)C сприяє зменшенню взаємодії металевої зв'язки з тугоплавкою фазою.

За результатами дослідження закономірностей усадки сумішей карбідних та металевих порошків при спіканні та неізотермічному гарячому пресуванні проведено кількісний аналіз кінетики ущільнення твердих сплавів на основі карбіду титану у вказаних процесах у рамках об'ємної в'язкої течії пористого тіла.

Досліджено фізико-механічні та функціональні властивості твердих сплавів на основі карбіду титану.

На основі отриманих результатів проведено оптимізацію складу твердого сплаву на основі карбіду титану і технологію його виготовлення з метою отримання належного рівня фізико-механічних та функціональних властивостей виробів з нього.

Проведено розробки, які пройшли апробацію в умовах виробництва (див. практичне значення одержаних результатів).

### **Наукова новизна отриманих результатів:**

1. За результатами досліджень зміни мікроструктури та фазового складу сумішей порошків карбідів титану, ванадію, ніобію та молібдену

при вакуумному спіканні і спіканні під тиском з варіюванням температури і часу витримки встановлено складний характер формування їхньої структури, що включає розчинення поверхневих шарів карбідних зерен у рідкій зв'язці і по-елементне перенесення карбідів і хрому (із зв'язки) на поверхню крупніших зерен з утворенням поверхневого шару, який у поперечному перерізі має вигляд ободу (чи кільця) зі зниженим вмістом вуглецю і нижчою твердістю в порівнянні з серцевиною карбідного зерна. Оцінена енергія активації у 542 кДж/моль характеризує найповільніший дифузійний механізм у низці процесів формування структури, що відповідає дифузії атомів металевої підґратки карбиду титану в поверхневому шарі його зерна на межі з рідкою зв'язкою, а деформування карбідного зерна можливе лише дислокаційним механізмом.

2. Вперше досліджено закономірності формування й отримання твердих розчинів (V, Nb, Mo)C, (Ti, V, Nb, Mo)C методами вакуумного спікання і спікання під тиском (гарячого пресування) при різних температурах і часі витримки. Утворення твердих розчинів на основі карбиду титану відбувається зі зменшенням параметру (періоду) кристалічної ґратки від 0,4321 нм до 0,4311 нм при спіканні в діапазоні температур 1550 – 1800°C.

3. Вперше визначено особливості структуроутворення та фазового складу досліджених сплавів. Встановлено, що основними фазами сплавів (Ti, Nb, V, Mo)C-Ni-Cr є складний карбід (Ti, Nb, V, Mo)C та твердий розчин заміщення на основі нікелю. Легування карбиду титану карбідами ніобію, ванадію, молібдену зменшує розчинність тугоплавкої основи у металевій зв'язці сплаву, що гальмує ріст карбідних зерен під час перекристалізації через рідку фазу. Обмежена розчинність хрому у тугоплавкій фазі (Ti, Nb, V, Mo)C сприяє зменшенню взаємодії металевої зв'язки з тугоплавкою фазою.

4. Вперше встановлено, що підвищення міцності та твердості сплавів

на основі складного карбїду (Ti, Nb, V, Mo)C досягається за рахунок зменшення пористості та зменшення розмірів карбїдних зерен. Дослідження фізико-механічних властивостей сплавів показало, що підвищені їх значення:  $\sigma_{\text{виг}}=1570$  МПа,  $\sigma_{\text{ст}}=2706$  МПа, HRA=94,6, має сплав на основі (Ti, Nb, V, Mo)C із вихідним складом % (мас.): TiC – 65, NbC – 5, VC – 5, Mo<sub>2</sub>C – 5, Ni – 16, Cr – 4, який відзначається найбільш дрібнозернистою структурою.

**Практичне значення отриманих результатів.** За результатами досліджень технологічного процесу виготовлення твердих сплавів на основі (Ti, V, Nb, Mo)C з NiCr-зв'язкою отримано композиційні матеріали, які за твердістю та зносостійкістю практично не поступаються традиційним твердим сплавам на основі монокарбїду вольфраму. З даних композиційних матеріалів виготовлено багатогранні різальні пластини шестигранної форми з отворами та зі стружечними канавками (акт випробувань від 25 грудня 2018 року).

**Ключові слова:** карбїд титану, твердий розчин, холодне пресування, ущільнення, спікання під тиском, зношування.

## ABSTRACT

*Hrebenok T.P.* Formation of the structure and properties of hard alloys based on titanium carbide with additives of other carbides. – The qualification scientific work presented as a manuscript.

The thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences on specialization 05.16.06 - Powder metallurgy and composite materials (13 Mechanical Engineering). – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021. Specialized Academic Council D 26.207.03.

The thesis is devoted to the decision of an actual scientific and technical

problem of creation of scientific bases of reception of effective functional materials on condition of economy of deficient liquid metals, in particular tungsten and cobalt as bases of modern highly wear-resistant firm alloys which occupy a leading place in engineering technologies. borazon, as well as a tool for drilling rocks. Given the sufficient reserves of titanium ores in Ukraine, research and development of hard alloys based on titanium carbide is an important scientific direction for the formulation of relevant research.

Peculiarities of compaction of powders of brittle materials (titanium carbides, vanadium, molybdenum and niobium with nickel-chromium bond) during pressing taking into account the shape of their particles have been studied. The dependences of the relative square stress in the matrix forming a porous body on its root mean square deformation were determined from the dependences of the relative density of compactions on the pressing pressure. cold pressing process.

The interaction of particles of powders of different carbides by the formation of their solid solutions in the processes of sintering and hot pressing with variation of temperature and holding time is investigated.

The structural state of hard alloys based on titanium carbide with nickel-chromium bond depending on the additives of molybdenum, vanadium and niobium carbides, as well as the content of nickel-chromium bond and the method of sintering alloys. Peculiarities of structure formation and phase composition of alloys are determined. It is established that the main phases of (Ti, Nb, V, Mo) C-Ni-Cr alloys are complex carbide (Ti, Nb, V, Mo) C and a solid substitution solution based on Nickel. The limited solubility of chromium in the refractory phase (Ti, Nb, V, Mo)C helps to reduce the interaction of the metal bond with the refractory phase.

According to the results of the study of regularities of shrinkage of mixtures of carbide and metal powders during sintering and non-isothermal hot pressing, a quantitative analysis of the kinetics of compaction of hard alloys based on titanium carbide in these processes within the bulk viscous flow of the

porous body.

Physico-mechanical and functional properties of hard alloys based on titanium carbide have been studied.

Based on the obtained results, the optimization of the composition of the hard alloy based on titanium carbide and the technology of its manufacture in order to obtain the appropriate level of physical, mechanical and functional properties of products from it.

Developments which have passed approbation in the conditions of manufacture are carried out (see practical value of the received results).

### **Scientific novelty of the obtained results:**

1. According to the results of studies of changes in the microstructure and phase composition of mixtures of powders of titanium, vanadium, niobium and molybdenum carbides in vacuum sintering and sintering under pressure with variation of temperature and holding time, the complex nature of their structure formation was revealed. and elemental transfer of carbides and chromium (from the bond) to the surface of larger grains with the formation of a surface layer, which in cross section has the form of a rim (or ring) with low carbon content and lower hardness compared to the core of the carbide grain. The estimated activation energy is 542 kJ/mol characterizes the slowest diffusion mechanism in a number of structure formation processes corresponding to the diffusion of titanium carbide metal sublattice atoms in the surface layer of its grain at the liquid bond boundary, and carbide grain deformation is possible only by dislocation mechanism.

For the first time the regularities of formation and production of solid solutions (V, Nb, Mo) C, (Ti, V, Nb, Mo) C by methods of vacuum sintering and sintering under pressure (hot pressing ) at different temperatures and exposure times. The formation of solid solutions based on titanium carbide occurs with a decrease in the parameter (period) of the crystal lattice from

0.43205 nm to 0.4311 nm during sintering in the temperature range 1550 - 1800 °C.

For the first time the features of structure formation and phase composition of the studied alloys are determined. It is established that the main phases of (Ti, Nb, V, Mo) C-Ni-Cr alloys are complex carbide (Ti, Nb, V, Mo) C and a solid substitution solution based on Nickel. Doping of titanium carbide with niobium, vanadium, molybdenum carbides reduces the solubility of the refractory base in the metal bond of the alloy, which inhibits the growth of carbide grains during recrystallization through the liquid phase. The limited solubility of chromium in the refractory phase (Ti, Nb, V, Mo)C helps to reduce the interaction of the metal bond with the refractory phase.

For the first time it is established that the increase of strength and hardness of alloys based on complex carbide (Ti, Nb, V, Mo)C is achieved by reducing the porosity and reducing the size of carbide grains. The study of physical and mechanical properties of alloys showed that their values are increased:  $\sigma_{\text{bend}} = 1570$  MPa,  $\sigma_{\text{compr}} = 2706$  MPa, HRA = 94.6, has an alloy based on (Ti, Nb, V, Mo) C with an initial composition of % (wt. ): TiC - 65, NbC - 5, VC - 5, Mo<sub>2</sub>C - 5, Ni - 16, Cr - 4, which is characterized by the finest structure.

**The practical significance of the results.** According to the results of research of the technological process of manufacturing hard alloys based on (Ti, V, Nb, Mo) C with NiCr-bond, composite materials were obtained, which are almost not inferior to traditional hard alloys based on tungsten monocarbide in terms of hardness and wear resistance. Hexagonal cutting plates with holes and chip grooves are made of these composite materials (test report dated December 25, 2018).

**Keywords:** titanium carbide, solid solution, cold pressing, compaction, pressure sintering, wear.



## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Гребенок Т. П. Вплив технологічних параметрів на різальні властивості керметів на основі карбіду титану / Гребенок Т. П. // Вісник Сумського державного університету. – 2002. – №2 (35). – С. 28–30. *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином технологічні параметри впливають на різальні властивості керметів на основі карбіду титану).*

2. Гребенок Т. Дослідження структури в сплавах системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC-NiCr / Гребенок Т. // Вісник Тернопільського державного університету. – 2005. – №4. – С. 38 –43. *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином технологія отримання твердих сплавів впливає на їх мікроструктуру, фазовий склад).*

3. Гребенок Т. П. Структуроутворення безвольфрамових твердих сплавів в процесі спікання / Гребенок Т. П. // Металлофизика и новейшие технологии, спецвыпуск. – 2008, т. 30. С. 571–578. (Режим доступу: <https://mfint.imp.kiev.ua/ru/browse.html>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином відбувається структуроутворення твердих сплавів на основі карбіду титану в процесі спікання).*

4. Гребенок Т. П. Структура и свойства керметов на основе карбида титана с добавкой других карбидов / Гребенок Т. П., Дубовик Т. В., Ковальченко М. С., Клочков Л. А. , Рогозинская А. А., Субботин В. И. // Порошковая металлургия. –2016. –№ 1/2. – С. 65–72. (Режим доступу: <http://www.materials.kiev.ua/issue/134/article/2145>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином добавки карбідів молібдену, ванадію та ніобію та технологія отримання твердих сплавів впливають на структуру та властивості керметів на основі карбіду титану).*

5. Ковальченко М. С. Особенности уплотнения порошков хрупких

материалов при прессовании / Ковальченко М. С., Гребенок Т. П., Бродниковский Н. П., Рогозинская А. А. // Порошковая металлургия. – 2016. – № 5/6. – С. 13–27. (індексується Web of Science та SCOPUS, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84990861915&origin=resultslist>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином холодне пресування порошків карбідів титану, молибдену, ванадію, ніобію та нікель-хромової зв'язки впливають на ущільнення).*

6. Гребенок Т. П. Дослідження мікроструктури та випробування на біаксиальний вигин карбідної системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC / Гребенок Т. П., Д.М. Бродніковський, А. І. Іценко, М. С. Ковальченко // Наукові нотатки, випуск 59. Луцьк, 2017. С. 71-76. (режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn\\_2017\\_59\\_14](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2017_59_14)). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином методи отримання твердих розчинів впливають на мікроструктуру карбідної системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC).*

7. Гребенок Т. П. Багатошарові композити із твердих сплавів на основі карбіду титану // О. К. Радченко, В. І. Субботін, Ю. Ф. Луговський, А. І. Іценко, Р. В. Литвин, Ярмолінський С. В. // Наукові нотатки, випуск 66. Луцьк, 2019. С. 65-70. (режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn\\_2019\\_66\\_11](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2019_66_11)). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином отримуються багатошарові композити з твердих сплавів на основі карбіду титану).*

8. Hrebenok T. P. Densification Kinetics of Titanium Carbide-Based Cermet During the Pressure Sintering// Subbotin V. I., Kovalchenko M. S.// Aspects in Mining & Mineral Science. – 2020. – Vol. 4, No. 4. – P. 517 – 518. (індексується Web of Science та SCOPUS, режим доступу: <https://crimsonpublishers.com/amms/pdf/AMMS.000591.pdf>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, на основі яких*

*досліджено кінетику ущільнення кермету на основі карбіду титану при спіканні під тиском).*

#### **Патенти:**

9. Зносостійкий композиційний матеріал на основі карбіду титану : патент на корисну модель 88947 Україна : С04В 35/56 / Т. П. Гребенок, Т. В. Дубовик, М. С. Ковальченко, В. І. Субботін. — № и 2013 11536 ; заявл. 30.09.2013 ; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

#### **Матеріали наукових конференцій:**

10. Міжнародна науково-технічна конференція “Машиностроение и техносфера XXI века”, м. Севастополь, 12-17 вересня 2005. (Гребенок Т. П., Бодрова Л. Г.). Особливості взаємодії компонентів в сплавах системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC-NiC. – С. 206 – 212 (очна участь).

11. Конференція молодих вчених ПІМ «Реальність та перспективи матеріалознавства», Переяслав, Україна, 25-28 травня 2010. (Гребенок Т. П.). Комп'ютерний Фур'є-аналіз форми частинок порошків деяких карбідів. – С. 3-4 (очна участь).

12. Конференція молодих вчених ПІМ «Реальність та перспективи матеріалознавства», Переяслав, Україна, 21-25 червня 2011. (Гребенок Т. П.). Дослідження мікроструктури карбідної системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC. – С. 14-16 (очна участь).

13. 4-я Международная конференция HighMatTech-2013, Киев, 7-10 октября. (Гребенок Т. П.). Исследования структуры и физико-механических свойств безвольфрамовых твердых сплавов на основе сложных карбидов. – С. 321 (очна участь).

14. 4-я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, 20-23 травня 2014. (Гребенок Т. П., Дубовик Т. В., Ковальченко М. С., Субботин В.И., Рогозинская А.А.). Свойства и возможности использования

износостойкого материала на основе карбида титана. – С. 56 (очна участь).

15. 5-я Международная конференция HighMatTech-2015, Киев, 5-8 октября 2015. (Гребенок Т. П., Ковальченко М. С., Бродниковский Н. П., Рогозинская А. А.). Особенности уплотнения порошков хрупких материалов при прессовании. – С. 207 (очна участь).

16. XXI международная научно-техническая конференция «Достижения и проблемы развития технологий и машин обработки давлением», Краматорск, 23-26 апреля 2018. (Гребенок Т. П., Радченко О. К., Гогаєв К. О., Іценко А. І., Литвин Р. В.). Ущільнюваність сумішей порошків карбідів перехідних металів V та VI груп з металевою зв'язкою. – С. 83-87 (очна участь).

17. 6-я Международная Самсоновская конференция „Материаловедение тугоплавких соединений”, Киев, 22-24 мая 2018. (Гребенок Т. П., Радченко А.К., Іценко А. І., Золоев А.О.). Многослойные композиты из твердых сплавов на основе карбида титана. – С. 52 (очна участь).

18. VII Міжнародна Самсонівська конференція “Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2021), м. Київ, НТУУ КПІ, 25-28 травня 2021. (Гребенок Т. П., Радченко О. К., Іценко А. І., Литвин Р. В., Ярмолінський С. В.). Obtaining Tapes from Hard Alloys Powders. – С. 61 (очна участь).

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
1 Перспективи розробки твердих сплавів на основі карбіду титану з добавками карбідів ванадію, молібдену, ніобію.....	23
1.1 Тверді сплави як основа сучасних інструментальних матеріалів.....	23
1.2 Сплави на основі карбіду титану.....	47
1.2.1 Переваги і недоліки сплавів на основі карбіду титану.....	47
1.2.2 Характеристика вихідних карбідів.....	50
1.2.3 Склад та властивості твердих сплавів на основі карбіду титану.....	54
1.2.3.1 Характеристики міцності.....	54
1.2.3.2 Опір термічному удару.....	57
1.2.3.3 Теплопровідність.....	58
1.2.3.4 Опір окисленню і корозійна стійкість.....	59
1.3 Сплави на основі карбіду титану з різними типами зв'язки.....	61
1.3.1 Характеристика твердих сплавів .....	61
1.3.2 Потрійні і багатокомпонентні сплави .....	72
1.4 Постановка задачі дослідження.....	73
Висновки до розділу 1.....	75
2 Методика досліджень .....	76
2.1 Характеристика вихідних матеріалів.....	76
2.2 Технологічний процес одержання порошків твердих розчинів на основі карбіду титану.....	76
2.3 Методи досліджень .....	81
2.3.1 Дослідження фізичних та технологічних властивостей порошків .....	81
2.3.2 Дослідження структури, фазового та хімічного складу композитів .....	83
2.3.3 Дослідження фізико-механічних властивостей композитів.....	83
3 Особливості ущільнення порошків крихких матеріалів при пресуванні	

.....	85
3.1 Незворотна деформація частинок порошкового матеріалу.....	85
3.2 Комп'ютерний Фур'є-аналіз форми частинок .....	86
3.3 Лінійний стиск системи і поточна відносна густина .....	90
3.4 Результати та їх обговорення .....	91
Висновки до розділу 3.....	98
4 Структура і властивості керметів на основі карбіду титану з добавками інших карбідів.....	100
4.1 Опис технологічного процесу .....	100
4.2 Рентгенівські дані по фазовому складу сплавів після спікання при різних температурах і за різними методами .....	101
4.3 Ущільнюваність твердих сплавів на основі карбіду титану.....	106
4.4 Порівняння механічних властивостей зразків, спечених за різними методами при оптимальних режимах.....	113
4.5 Фрактографія сплавів .....	114
Висновки до розділу 4.....	118
5 Дослідження зношування різальних пластин з твердих сплавів в залежності від режимів різання .....	119
5.1 Загальні відомості про зношування твердосплавних пластин .....	119
5.2 Хімічний склад та фізико-механічні властивості керметних різальних пластин .....	119
5.3 Технологічні умови випробування на зношування та випробування на руйнування .....	120
5.4 Результати дослідження торцевого зношування .....	121
Висновки до розділу 5.....	123
ВИСНОВКИ .....	124
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	127
ДОДАТОК А.....	140
ДОДАТОК Б.....	142

ДОДАТОК В.....	150
ДОДАТОК Г.....	152

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

$l$  – довжина дуги;

$L$  – периметр замкнутого профілю зображення;

$a_0$  – середній радіус частинки;

$r_0$  – еквівалентний радіус окружності, рівної периметру зображення частинки;

$x_{em}$  – зворотний (пружний) стиск робочих органів машини;

$x_{es}$  – пружний стиск пористого тіла;

$\gamma$  – густина;

$V$  – об'єм;

$S$  – площа поперечного перерізу;

$h$  – висота зразка;

$\gamma_0$ ,  $\gamma$  та  $\gamma_f$  – початкова, поточна та кінцева густина відповідно;

$h_0$ ,  $h$  та  $h_f$  – початкова, поточна та кінцева висота зразка відповідно;

$\gamma_{th}$  – теоретична густина матеріалу;

$P$  – осьовий тиск;

$\rho$  – відносна густина;

$\nu$  – коефіцієнт Пуассона;

$\lambda$  – довжина хвилі випромінювання;

$\theta$  – кут розсіяння;



$\beta$  – фізичне уширення лінії на дифрактограмі в радіанах (в шкалі  $2\theta$ );

$n$  – коефіцієнт, що залежить від форми частинок і близький до 1;

$t$  – час.

## Вступ

**Актуальність теми.** Характерною тенденцією розвитку сучасного матеріалознавства є створення наукових основ отримання ефективних функціональних матеріалів за умови економії дефіцитних рідких металів, зокрема вольфраму та кобальту, як основи сучасних високотвердих твердих сплавів, які посідають чільне місце в технологіях машинобудування, отриманні надтвердих матеріалів на кшталт алмазу та боразону, а також як інструменту для буріння гірських порід. На жаль вольфрам за розповсюдженням в земній корі займає 59 місце. Ціна на вольфрам щорічно підвищується на 20–50%. Не менш дефіцитним елементом також є кобальт, галузі застосування якого постійно розширюються. Поряд із застосуванням у складі твердих сплавів кобальт використовують також у складі жароміцних сплавів й швидкорізальних сталей, а також в магнітних матеріалах. Він виявився ефективним матеріалом для виготовлення акумуляторів нового покоління електромобілів. Для економії кобальту у складі твердих сплавів на основі монокарбиду вольфраму виник новий науковий напрям виготовлення різальних матеріалів на основі того таки монокарбиду без металевої зв'язки. Проте цей напрям не знімає з порядку денного питання дефіциту вольфраму. В останні десятиріччя ідуть інтенсивні пошуки створення твердих сплавів на основі інших карбідів, перш за все на основі карбиду титану та карбиду хрому. Запасів титану в 3000 разів більше ніж вольфраму. Він займає 9 місце за розповсюдженням у земній корі. З огляду достатніх запасів титанових руд в Україні дослідження і розробка твердих сплавів на основі карбиду титану є актуальним науковим напрямом для постановки науково-дослідних робіт.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Наукові результати за темою дисертації отримано здобувачем при виконанні держбюджетних тем: III-31-07(Ц) (2007-2011) “Технологічні процеси термічної та термомеханічної обробки порошкових керамічних та

кераміко-металевих матеріалів з метою підвищення та забезпечення відтворюваності їх механічних та функціональних властивостей”, III-29-12(Ц) (2012-2016) “Розробка методів інтенсифікації ущільнення і консолідації кераміко-металевих та керамічних матеріалів з застосуванням імпульсного та неізотермічного гарячого пресування”, III-26-17(Ц) (2017-2021) “Вплив параметрів термомеханічної обробки на консолідацію, формування структури і властивостей порошкових кераміко-металевих та керамічних матеріалів на основі тугоплавких карбідів”.

**Мета і завдання дослідження.** Встановити закономірності формування структури і властивостей твердих сплавів на основі карбіду титану з добавками карбідів ванадію, ніобію, молібдену і нікель-хромової зв’язки.

Відповідно до поставленої мети було сформульовано **такі завдання:**

- дослідити особливості ущільнення порошків крихких матеріалів при пресуванні з врахуванням форми їх частинок;
- з’ясувати зміну структурного стану твердих сплавів на основі карбіду титану з нікель-хромовою зв’язкою в залежності від добавок карбідів молібдену, ванадію та ніобію, а також вмісту нікель-хромової зв’язки і методу спікання сплавів;
- дослідити взаємодію частинок порошків різних карбідів з утворенням їх твердих розчинів в процесах спікання та гарячого пресування з варіюванням температури і часу витримки;
- за результатами дослідження закономірностей усадки сумішей карбідних та металевих порошків при спіканні та неізотермічному гарячому пресуванні провести кількісний аналіз кінетики ущільнення твердих сплавів на основі карбіду титану у вказаних процесах у рамках об’ємної в’язкої течії пористого тіла;
- дослідити фізико-механічні та функціональні властивості твердих сплавів на основі карбіду титану;
- на основі отриманих результатів провести оптимізацію складу

твердого сплаву на основі карбїду титану і технології його виготовлення з метою отримання належного рївня фізико-механїчних та функціональних властивостей виробів з нього.

**Об'єкт дослідження:** процеси ущільнення, консолїдації та формування структури й властивостей твердих сплавів на основі карбїду титану з нїкель-хромовою зв'язкою.

**Предмет дослідження:** Залежність структури та властивостей твердих сплавів на основі карбїду титану від легуючих добавок, складу зв'язки, а також технологїчних умов їх виготовлення.

**Методи дослідження:** Металографїчний, мїкрорентгеноспектральний, рентгеноструктурний, фрактографїчний аналізи; растрова та просвічуюча електронна мїкроскопія; випробування на твердість, мїкротвердість, мїцність на вигин та стиснення, трїщино-, зносо- та термостійкість твердих сплавів; реологїчний аналіз ущільнення порошкових сумішей при холодному пресуванні, а також кїнетики ущільнення пористого твердого сплаву при спіканні під тиском.

Експериментальна частина досліджень реалїзована на обладнанні науково-дослідних лабораторїй Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (м. Київ), що дозволило отримати надїйні, відтворювані і достовірні експериментальні результати.

**Практичне значення отриманих результатів.** За результатами досліджень технологїчного процесу виготовлення твердих сплавів на основі (Ti, V, Nb, Mo)C з NiCr-зв'язкою отримано композиційні матеріали, які за твердістю та зносостійкістю практично не поступаються традиційним твердим сплавам на основі монокарбїду вольфраму. З даних композиційних матеріалів виготовлено багатогранні рїзальні пластини шестигранної форми з отворами та зі стружечними канавками (акт випробувань від 25 грудня 2018 року).

**Особистий внесок здобувача.** Основні наукові результати, положення, висновки та рекомендації дисертаційної роботи належать

автору. Постановку задач дослідження, аналіз і трактування результатів, формулювання наукових висновків та рекомендацій проведено спільно з науковим керівником .

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на Міжнародній науково-технічній конференції “Машиностроение и техносфера XXI века” (м. Севастополь, 12-17 вересня 2005 р.), Всеукраїнській конференції молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” (СММТ-2008) (Інститут металофізики НАН України, 12-14 листопада 2008 р.), Першій конференції молодих вчених ІПМ «Реальність та перспективи матеріалознавства» (м. Переяслав-Хмельницький, 25-28 травня 2010 р.), Другій конференції молодих вчених ІПМ «Реальність та перспективи матеріалознавства» (м. Переяслав-Хмельницький, 21-25 червня 2011), 4-й Міжнародній конференції HighMatTech - 2013 (м. Київ, НТУУ КПІ, 7-10 жовтня 2013 р.), 4-й Міжнародній Самсоновській конференції „Материаловедение тугоплавких соединений” (м. Київ, НТУУ КПІ, 20-23 травня 2014 р.), 5-й Міжнародній конференції HighMatTech - 2015 (м. Київ, НТУУ КПІ, 5-8 жовтня 2015 р.), Міжнародній науково-практичній конференції „Матеріали і покриття в екстремальних умовах: теоретичні і експериментальні дослідження, застосування, сучасні технології виготовлення” (м. Луцьк, 30 травня - 3 червня 2017 р.), XXI Міжнародній науково-технічній конференції «Достижения и проблемы развития технологий и машин обработки давлением» (м. Краматорськ, 23-26 квітня 2018 р.), VI Міжнародній Самсоновській конференції “Материаловедение тугоплавких соединений”(м. Київ, НТУУ КПІ, 22-24 травня 2018 р.), VII Міжнародній науково-практичній конференції „Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування ” (м. Луцьк, о. Світязь, 20-23 травня 2019 р.), VII Міжнародній Самсоновській конференції “Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2021)”(м. Київ, 25-28 травня 2018 р.), VII Міжнародній

Самсоновській конференції “Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2021)” (м. Київ, НТУУ КПІ, 25-28 травня 2021 р.).

**Публікації.** Матеріали дисертації викладені в 18 наукових працях, з них 8 статей у фахових вітчизняних та закордонних періодичних виданнях в галузі технічних наук, з них 2 статті у виданнях, що входять до наукометричних баз даних SCOPUS, Web of Science of Thomson Reuters та ін., один патент України на корисну модель та 9 тез доповідей у збірниках наукових конференцій. Всі надруковані праці за темою дисертації виконані автором особисто та у співавторстві.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і 4 додатків. Обсяг роботи становить 6,3 авторських аркушів, які включають 25 рисунків, 21 таблицю, список використаних джерел із 140 найменувань.

## РОЗДІЛ 1

# 1 ПЕРСПЕКТИВИ РОЗРОБКИ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ТИТАНУ З ДОБАВКАМИ КАРБІДІВ ВАНАДІЮ, МОЛІБДЕНУ, НІОБІЮ

## 1.1 Тверді сплави як основа сучасних інструментальних матеріалів

Питання економії вольфраму має дуже актуальне значення у зв'язку з дефіцитом, великою вартістю та неперервним розширенням галузей його застосування. Він займає 59 місце за розповсюдженням в земній корі. Запасів титану в 3000 разів більше (9 місце). Ціна на вольфрам щорічно підвищується на 20-50%. Тому над питанням економії вольфраму працює багато організацій у нас та за кордоном [1].

Особливо важливе місце у дослідженнях, спрямованих на створення нових матеріалів, які не містять вольфраму, але з них близькі за властивостями до вольфрамівмісних сплавів, та технології їх виробництва мають роботи по безвольфрамівмісних твердих сплавах. Наступна група робіт пов'язана зі створенням принципово нових матеріалів чи виробів, які не містять вольфрам чи містять його у невеликих кількостях, але можуть у ряді випадків з успіхом замінити вольфрамівмісні матеріали. Сюди слід віднести тверді сплави на некарбідній основі.

Поряд з дослідженнями, спрямованими на вдосконалення матеріалів, що містять карбід вольфраму, триває робота зі створення безвольфрамівмісних твердих сплавів [1]. Монокарбід вольфраму WC як основа спечених твердих сплавів забезпечує їх високу твердість, достатню пластичність, високий модуль пружності, хорошу теплопровідність виготовленого з них інструменту. У той же час він має найвищу серед карбідів розчинність в металах групи заліза і хорошу змочуваність, в першу чергу кобальтом, що призводить до формування структури з високою міцністю зв'язку між структурними складовими сплаву. Однак в ряді випадків

карбидовольфрамові сплави виявляють недостатню експлуатаційну стійкість через розміщення при підвищених температурах, малий опір зношуванню при різанні деяких металів, сплавів і деревини, схильність до захоплювання (взаємодії) з матеріалом, що оброблюється, та низьку окалиностійкість.

Рішення задач по покращенню властивостей інструментальних матеріалів йшло за кількома напрямками - розробка мінералокерамічних інструментальних матеріалів на основі оксиду алюмінію з добавками деяких тугоплавких карбідів, наприклад карбиду титану або нітриду кремнію, а також при заміні карбиду вольфраму на інші тугоплавкі сполуки з відповідним легуванням як зносостійкої, так і зв'язуючої фаз. Цей клас матеріалів отримав назву безвольфрамових твердих сплавів. Вольфрамовмісні сплави в основному використовують для обробки матеріалів різанням, а безвольфрамові - для чистової обробки і отримання зносостійких деталей: дроту, прутків, наконечників запобіжних клапанів бурових насосів, а також для армування витяжних штампів. Кермети успішно використовують при обробці вуглецевих та конструкційних сталей, деяких марок чавунів, кольорових металів і сплавів [2, 3].

Опубліковані роботи, присвячені розробці безвольфрамових твердих сплавів, свідчать про перспективність використання TiC як твердої основи матеріалу, а метали - нікель, хром, кобальт, мідь і ін. як пластичної зв'язки [4-8]. Зазначені роботи внесли великий науковий і практичний внесок у розробку і створення нових безвольфрамових матеріалів з високими експлуатаційними властивостями.

Одним із важливих напрямків економії вольфраму є впровадження у виробництво твердосплавних непереточуваних пластин точного виконання. Такі пластини дозволяють 90% вольфраму повертати в переробку, не перетворюючи його у пил при заточці. Важливою перевагою непереточуваних пластин є можливість нанесення на них зносостійких шарів, які дозволяють більш, ніж у два рази підвищити їх зносостійкість.



Пластини з такими шарами із карбїду, карбонїтриду чи нїтриду титану широко застосовуються за кордоном. У нас також є дві відпрацьовані технології нанесення шарів: із газового середовища та термодифузійним методом.

Важливим напрямком економії вольфраму є розширення і впровадження виробництва складних фасонних видів виробів з твердих сплавів, що заміняють інструмент із швидкорізальної сталі, оскільки вольфрам у твердому сплаві використовується у 5 раз продуктивніше, ніж у швидкорізальній сталі [9].

Підвищення якості продукції шляхом вдосконалення технології (твердих сплавів, дроту, порошоків) – один із найважливіших шляхів економії вольфраму. За останні роки в цьому напрямку зроблено чимало: підвищились експлуатаційні властивості твердих сплавів, зменшилося повернення вольфрамового дроту.

Тісно пов'язані з економією вольфраму заходи по збору кускових і пилоподібних відходів твердих сплавів та їх переробка.

Велике значення для економії вольфраму мають: широко впроваджувана у виробництво швидкорізальна сталь нового складу зі зниженою кількістю вольфраму, з добавками кобальту та молібдену; вироби з швидкорізальної сталі, виготовлені методом порошкової металургії з додаванням тугоплавких сполук; різні покриття, у тому числі і вольфрамові, нанесені із застосуванням плазми та інших методів, що забезпечують жаростійкість деталей, які не містять вольфрам; отримання швидкорізальної сталі із стружкових відходів методом порошкової металургії [10].

За останні роки широкого розвитку набули роботи по отриманню надтвердих матеріалів (замість твердих сплавів) при високих тисках і температурах для обробки металів та інших цілей. До них відносяться боразон, ельбор, гексаніт, ісміт, СВ та деякі інші.

Створення твердих сплавів, які не містять вольфраму, їх освоєння,

випуск та впровадження у промисловість є важливою задачею нашого часу. Це новий напрямок у розробці інструментів із твердих сплавів, дослідження в якому ведеться широким фронтом за наступними шляхами.

Вдосконалення карбідної основи. Заміна карбіду вольфраму іншими тугоплавкими карбідами металів IV-VI груп Періодичної системи елементів чи їх бінарними та потрійними сполуками, а також застосування інших твердих матеріалів – нітридів, силіцидів, боридів, оксидів [11].

Розробка нових зв'язуючих фаз. При створенні безвольфрамових твердих сплавів для різання необхідно враховувати, знаючи роботу різального інструменту із сплавів груп ВК, ТК, ТТК, що твердість сплаву повинна бути не менше 89 HRA і границя міцності на вигин  $> 900$  МПа. При обробці матеріалів, які дають стружку надлому, і для бурових робіт вимагаються ще більш високі показники міцності, а для чистової обробки в ідеальних умовах різання HRA 91-93, границя міцності на вигин  $> 700$  МПа.

Визначення властивостей сплавів на основі карбідів металів IV-VI груп з різним вмістом кобальту показало, що міцність цих сплавів  $< 900$  МПа, за виключенням карбіду вольфраму, а твердість  $< 89$  HRA. Це говорить про труднощі отримання безвольфрамових твердих сплавів для різання і дозволяє зробити висновок: для БВТС кобальт не може служити зв'язкою, оскільки неможливо отримати потрібні для різального інструменту властивості [12].

Перші свідчення по БВТС з'явилися в 30-х роках ХХ століття. Однак у цей час вони не знайшли широкого застосування як різальний інструмент, внаслідок низьких значень міцності на вигин, які складала всього 50-60% від відповідних значень для сплавів WC-Co того часу. Найбільш обнадійливі результати були отримані на сплавах системи TiC-Mo<sub>2</sub>C-Ni та TiC-VC-Co.

У перші десятиліття після другої світової війни БВТС виявились в центрі уваги (в цей період вони відомі як кермети), у зв'язку з роботами

щодо їх застосування як високотемпературних та корозійностійких матеріалів (TiC-Mo-Ni та TaC-Co та ін.). Тільки в 1959 році фірма Ford (США) повідомила про можливе застосування сплавів на основі карбіду титану, карбіду молібдену-нікелю для різального інструменту на деяких операціях, що послужило новим поштовхом для проведення досліджень у даній галузі. Серійний випуск БВТС в США почався з 1966 року. Крім фірм США велика кількість робіт по БВТС була проведена Р. Кіффером та його учнями [13]. Суттєві результати були отримані рядом фірм США та Німеччини по БВТС, основою яких були карбіди перехідних металів IV-V груп, а як зв'язка – нікель, оскільки крайовий рівноважний кут змочування для цих систем являвся мінімальним, у порівнянні з іншими металами групи заліза. Пізніше встановили, що змочувана здатність карбіду титану нікелем у водні і у вакуумі все ж недостатня, оскільки іде при спіканні зростання зерен карбіду, збільшується суміжність границь TiC-TiC і, як наслідок, міцність сплаву знижується. При добавці молібдену вдалося знизити крайовий кут змочування майже до нуля при температурі спікання і суттєво підвищити міцність сплаву. Крім того, молібден, розчиняючись у карбіді титану, утворює на поверхні частинок карбіду титану нову більш тверду фазу, яка є твердим розчином TiC-Mo<sub>2</sub>C. Завдяки цьому отримується і більш дрібнозерниста структура (суміжність TiC-TiC зменшується та ріст карбіду титану зменшується), і міцність, і твердість сплаву підвищуються. Утворення твердого розчину на основі нікелю за рахунок деякого розчинення молібдену у нікелі також призводить до підвищення твердості і міцності сплаву.

Роботи Р. Кіффера показали, що за властивостями відрізняються сплави на основі карбіду титану від інших карбідів для БВТС [14]. Карбіди металів IV групи (Ti, Zr, Hf) мало відрізняються за фізичними і механічними властивостями, але з них гафній значно дорожче титану та цирконію. Карбід цирконію нетехнологічний при отриманні та погано змочується розплавами металів групи заліза, що ускладнює підбір

зв'язуючого металу. Карбіди металів V групи (Ta, Nb, V) мають меншу твердість, ніж карбід титану, дорожче його, уступають за модулем пружності. Карбід ванадію дає низькоплавкі евтектики з металами групи заліза. Карбіди металів VI групи (W, Mo, Cr) з металами групи заліза утворюють сплави з невисокою твердістю, підвищеною крихкістю, хоча сплави на основі  $Cr_3C_2$  добре працюють в умовах окислення.

Другим вирішальним фактором є вибір матеріалу зв'язки, до властивостей якого ставиться ряд вимог з точки зору взаємодії – сумісності, розчинності та змочуваної здатності основи. Проведені дослідження показали, що тільки добавка молібдену до нікелю понижує крайовий кут змочування до нуля і тільки для карбіду титану, при цьому забезпечуючи отримання дрібнозернистої структури. Це призвело до розробки БВТС з нікель-молібденовою зв'язкою. В цих же дослідженнях було показано, що зменшити крихкість, коефіцієнт тертя, схильність до термоудару сплавів TiC-Ni-Mo можна за рахунок ускладнення складу твердої складової введенням інших карбідів чи нітридів [15-18].

В СРСР перший БВТС з'явився в 60-х роках XX століття. Розроблений у ВНІТС і мав склад 90% (Ti, Nb)C, 5% Ni, 5% Mo, співвідношення TiC:NbC=85:15,  $\sigma_{\text{вип}}=700-850\text{МПа}$ , HRA 89. Сплав отримав позначення „ТМ”. Дослідження показали, що при чистовому точінні сталей та чавунних заготовок стійкість його до двох разів вища, ніж сплавів Т30К4 та ВК3-М. Але сплав був крихкий, часто спостерігалось викришування різальної кромки, тому широкого розповсюдження він не отримав.

У зв'язку з загостренням питання дефіциту вольфраму до БВТС повернулись в 70-і роки. Дослідження, проведені філіалом ВНІТС (м. Чирчик, Узбекистан), дозволили розробити цілу гаму БВТС, отримавши назву „монікар”, (МНТ) із вмістом 70-80% TiC, 14-23% Mo, HRA 89-91;  $\sigma_{\text{вип}}=900-1100\text{МПа}$ . Випробування на автозаводі у м. Тольяті як різальний інструмент на чистовій та напівчистовій обробці заготовок із сталі і деяких

марок чавуну показали, що на ряді операцій вони не уступають інструменту із сплавів Т15К6 і Т30К4, хоча і більш крихкі та потребують „бережного” ставлення при заточці і напайці (через термоудар та недостатню міцність). Ці роботи дозволили оптимізувати склад сплавів МНТ та розробити технологію нового БВТС, який отримав назву ТН-20 [19].

Розроблялися БВТС на наступних основах:

- складного титано-ніобієвого карбїду з нікель-молібденовою зв'язкою (ТМ);
- карбїду титану з нікель-молібденовою зв'язкою (МНТ, ТН, НТН та ін.);
- карбонїтриду титану з нікель-молібденовою зв'язкою (КНТ, ЛЦК-20, ЦТУ, ТВ та ін.);
- карбїду хрому з нікелевою зв'язкою;
- карбїду і карбонїтриду титану зі сталлюю зв'язкою.

### **Склади, технологія, властивості та галузі застосування БВТС**

В 1986 році в СРСР на БВТС розроблено ГОСТ-226530, в якому представлені склад, властивості та галузі застосування сплавів ТН20 і КНТ16.

**Сплави TiC-Ni-Mo.** Згідно ГОСТу сплав ТН20 має склад: 79% TiC; 15% Ni; 6% Mo.

Безвольфрамований сплав ТН20, крім різців, знаходить широке використання для виготовлення швидкозношуваних деталей типу сопел, філь'єр, втулок, працюючих в агресивних та абразивних середовищах, а також для виготовлення різного вимірювального інструменту. Перспективно застосовувати сплави ТН і ТМ для виготовлення витяжних матриць при формуванні виробів з молібдену, нікелю, ковару та інших матеріалів. При цьому понижена здатність сплавів до взаємодії з деформованим металом виключає його налипання на інструмент, сприяє підвищенню якості виробів, різко збільшує вихід придатного і навіть при невеликому об'ємі виробництва дозволяє отримати суттєву економічну

ефективність.

Безвольфрамкові сплави мають високу окалиностійкість, причому утворювана на поверхні виробів тонка оксидна плівка міцно зчеплена з основою і у процесі експлуатації інструменту при високих температурах виконує роль твердого мастила. Завдяки цьому сплави мають низький коефіцієнт тертя і мало зношуються навіть в агресивних та абразивних середовищах [20].

Однак, наряду з перевагою безвольфрамкові тверді сплави в силу своїх специфічних властивостей мають і ряд недоліків: низьку міцність, особливо здатність до розміцнення при високих температурах; значну схильність до тріщиноутворення в процесі напайки і заточки, внаслідок пониженої теплопровідності; високу степінь неоднорідності за властивостями, пов'язану з відсутністю стабільності технологічного процесу їх виготовлення. Безвольфрамкові сплави на відміну від сплавів WC-Co, WC-TiC-Co мають більш низький модуль пружності і більш високий коефіцієнт термічного розширення, що наперед визначає їх більшу чутливість до ударних і теплових навантажень [21].

В зв'язку з пониженою теплопровідністю БВТС стійкість різців з них більш висока при обробці коротких заготовок, тобто при меншому часі контакту різця зі стружкою. Так, при довжині 20, 6 мм стійкість різця в 3 рази вища, ніж при довжині 56 мм.

В нашій країні випускаються сплави ТН для інших цілей наступних складів:

TiC	74	69	50	64
Ni	20	24	37,5	21
Mo	6	7	12,5	15

Їх використовують для виготовлення швидкозношуваних деталей, вимірювального інструменту, кондукторних втулок, філь'єр, матриць прес-форм для пресування порошків, сопел для розпилювачів та ін. Вони показують більшу працездатність по зрівнянню зі стандартними сплавами.

### **Сплави TiC-TiN-Ni-Mo.**

В зв'язку з тим, що БВТС групи ТН виявились недостатньо міцними і дуже крихкими, постало питання розробки нових безвольфрамкових твердих сплавів з більш високими властивостями. В інституті хімії Уральського філіалу АН СРСР (на даний час уральське відділення АН РФ) під керівництвом Г.П. Швейкіна були проведені дослідження по визначенню властивостей сплавів TiC-TiN-Ni-Mo при різних співвідношеннях TiC:TiN та Ni:Mo. Було встановлено, що властивості карбонітриду титану суттєво залежать від співвідношень TiC:TiN, оптимальним є 50:50, а невеликі відхилення погіршують міцнісні показники. Те ж саме стосується і співвідношення Ni:Mo. Найкраще 3,5:1. Рівноважний крайовий кут змочування карбонітриду титану розплавами металів групи заліза мав наступні значення: Co - 30...45°; Fe - 50°; Ni – 20...40°. Добавка молібдену тільки для нікелю понижувала крайовий кут змочування практично до нуля. З врахуванням цього були розроблені сплави TiC-TiN-Ni-Mo, які отримали позначення КНТ, з вмістом Ni-Mo: 12; 16; 20; 30%.

Основна відмінність технології заключається в отриманні карбонітриду титану при 1700...1800°, витримка 2...3 години в струмі азоту. Для отримання TiC:TiN=50:50 необхідною умовою є підтримання постійної швидкості подачі азоту,  $v = \text{const}$ . В силу меншої схильності до росту зерен карбонітриду титану за рахунок процесу перекристалізації через рідку фазу (незначна розчинність карбонітриду титану в Ni-Mo, менше рідкої фази) температура спікання сплавів КНТ (1430...1500°) вище, ніж для сплавів ТН [22].

Сплави достатньо дрібнозернисті (карбонітридна фаза 1...2 мкм), з рівномірним розподілом нікель-молібденової фази, низькою пористістю 0, 1...0,2 % (об.), високими значеннями твердості і міцності на вигин. Такі властивості забезпечують і добрі різальні властивості, які наближуються до властивостей інструмента із сплавів групи ТК. Ці сплави вважаються перспективними для заміни різального інструменту та із сплавів, що містять

вольфрам. Сплави типу КНТ характеризуються високою окалиностійкістю, термостійкістю, пониженим коефіцієнтом тертя по сталі, що дозволяє рекомендувати їх для чистового фрезерування і значних силових навантажень при чистових режимах різання. Коефіцієнт тертя КНТ в 8-10 раз менше, ніж у сплавів WC-Co, що дозволяє використовувати їх у вузлах тертя (підшипниках кочення). Але сплави КНТ мають низький модуль пружності і високий коефіцієнт термічного розширення (по зрівнянню з ВК і ТК), що наперед визначає їх більшу чутливість до ударних і теплових навантажень. Звідси дуже важливі умови пайки і заточування інструменту [23].

Оптимальним за властивостями із досліджуваних сплавів КНТ виявився сплав КНТ16 (табл.1.1, №5), який після уточнення складу був рекомендований до впровадження на ЗАО КЗТС (Кіровоградському комбінаті твердих сплавів, Свердловська обл., м. Кіровоград). Області його застосування: напівчистове та напівчорнове точіння сталей, кольорових металів, фрезерування сталей та чавуну, P10-P20 (за ISO).

Таблиця 1.1 – Склад і властивості сплавів КНТ

№ п/п	Марка	Ti(C, N), %	Ni, %	Mo, %	$\sigma_{\text{виг}}$ , МПа	HRA
1	КНТ12	88	9,35	2,65	1200-1400	92
2	КНТ16	84	12,4	3,6	1400-1500	91
3	КНТ20	80	15,54	4,44	1600	90
4	КНТ30	70	23,34	6,64	1800	88-89
5	КНТ16*	74	19,5	6,5	1200	89

\*ГОСТ 226530-85

### **Напрямки по вдосконаленню та створенню нових БВТС**

Випробування БВТС групи ТН і КТН показали їх перспективність використання як різальний інструмент і дозволили намітити шляхи їх вдосконалення. Властивості безвольфрамових твердих сплавів в значній



мірі залежать від складу карбідної (карбонітридної) фази, яка, в свою чергу, також впливає на склад зв'язуючої фази. Особливості зміни властивостей сплаву в цілому визначаються співвідношенням їх карбідної та зв'язуючої фаз. Цим визначаються напрямки робіт по БВТС, які умовно можна поділити на 3 частини:

- вдосконалення зв'язуючої фази БВТС;
- вдосконалення основи БВТС;
- вдосконалення технологічних процесів при виробництві БВТС.

Перший напрямок включає в себе зміну складу Ni-Mo зв'язки за рахунок добавок інших металів та часткова чи повна заміна нікель-молібденової зв'язки іншими металами та сполуками. В літературі є велика кількість даних по легуванню нікель-молібденової зв'язки, але суттєвої зміни властивостей сплавів не спостерігається. Як правило, росте твердість, крихкість і падає міцність. Більш обнадійливі дані отримані при заміні нікель-молібденової зв'язки. Так, сплави типу TiC-Fe-Cr-Ni за своїми властивостями займають проміжне положення між відомими БВТС та ферротикарами. Гранична пластична деформація в них в 1,5 рази вища, ніж у сплавів TiC-Ni-Mo, а твердість незначно нижча. В літературі приводяться наступні склади цих сплавів:

TiC20XN – 80% TiC, 14,6% Fe, 3,8% Cr, 1,8% Ni;

TiC30XN – 70% TiC, 21,9% Fe, 5,4% Cr, 2,7% Ni;

TiC40XN – 60% TiC, 29,2% Fe, 7,2% Cr, 3,6% Ni.

Співвідношення Fe:Cr:Ni=7:2:1.

Замість нікель-молібденової зв'язки рекомендується використовувати Ni-Al, Ti-Al, Cr-Mo-V, Mo-Ni-Al, Ti-Mo та ін. За останні роки проводяться дослідження по застосуванню як зв'язуючої фази інтерметалідів Ni<sub>3</sub>Al, TiNi, TiAl, в ряді випадків легуваних Zr, Hf, B, Cr, Mo, W, Nb, Ta, V, Co, Si та ін.

Другий напрямок – вдосконалення основи БВТС, часто переплітається з першим.

В.І Третьяковим розроблений сплав ТВ4 замість сплаву КНТ16, який за властивостями, особливо за міцністю, його переважає [24]. Склад сплаву: основа КНТ16 з добавкою 12% карбиду вольфраму, а зв'язка містить 25% Ni та 9% Mo. Технологія аналогічна сплаву КНТ16. Сплав ЦТУ, розроблений К. О. Зінченко (ГУП ВНІТС), також заміник КНТ16. Склад: 56% Ti(C,N), 9% WC, 23% Ni, 12% Mo<sub>2</sub>C. Нікель та вольфрам вводяться у вигляді порошку сплаву NiW при приготуванні суміші, решта технологія аналогічна КНТ16. Температура розміщення сплаву ЦТУ на 80...100° вища, ніж у КНТ16 (за рахунок складу зв'язки),  $\sigma_{\text{виг}}=1270$  МПа; HRA 89,5;  $d_{\text{cp}}\sim 0,5$  мкм. Г. П. Швейкіним запропоновано покращений сплав КНТ16 з більш високою міцністю та термостійкістю за рахунок добавки карбиду цирконію ( $\approx 20\%$ ), який отримав назву ЛЦК20.

За останні роки на ЗАО КЗТС розроблено новий БВТС дуже складного складу, який отримав назву СОТ30. Основу його складають карбонітриди титану, цирконію, ніобію і танталу ( $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,02}\text{Nb}_{0,1}\text{Ta}_{0,09}\text{C}_{0,53}\text{N}_{0,47}$ ). Технологія виробництва виробів з нього така ж сама, як і для сплаву КНТ16. Хімічний склад СОТ30 наступний, %: Ti - 56,5...59,5; C<sub>заг.</sub> - 8,4...9,6; C<sub>вільн.</sub> < 0,3; Zr - 2,0...3,2; N - 8,0...10,0; Nb - 12,7...13,7; Ta - 7,2...8,2; O - 0,2...1,2.

Властивості сплаву  $\sigma_{\text{виг}}=1000$  МПа; HRA 90; середній розмір зерна карбідної фази 2...4 мкм, стійкість при різанні в 4 рази більша КНТ16.

Вказана стійкість при різанні викликає великі сумніви, враховуючи міцність, твердість сплаву і більший розкид елементів, допустимих в сплаві за технічними умовами.

На УзКТЖіМ (м. Чірчик, Ташкентська обл.) в філіалі ВНІТС замість сплавів ТН запропоновані сплави підвищеної термостійкості та тріщиностійкості (за рахунок NbC), які отримали назву НТН. НТН30 має склад: 8% TiN, 10% NbC, 52% TiC, 19,5 % Ni, 10,5 % Mo,  $\sigma_{\text{виг}}=1350$  МПа; HRA 89,5. Добавка TiN приводить до деякого росту міцності за рахунок більш дрібнозернистої структури сплаву, оскільки карбонітрид сповільнює

процес перекристалізації через рідку фазу і зменшує (гальмує) ріст карбідних зерен карбонітридної фази [25].

В Грузинському політехнічному інституті під керівництвом Т. Н. Лоладзе запропоновані безвольфрамові тверді сплави з нікель-молібденовою зв'язкою і багатокомпонентною основою: карбіди титану, ванадію, вольфраму, цирконію, ніобію в різних комбінаціях. Розглянуті основи створення БВТС, позначених Т і ТП, вибір складу, їх властивості, вивчені умови роботи їх при різанні, з врахуванням чого сформульовано комплекс властивостей БВТС для різального інструменту. До них відносяться:

- границя міцності при одноісному розтягу та стиску;
- температурна залежність границі текучості та твердості;
- температурна залежність границі витривалості;
- температурна залежність коефіцієнта інтенсивності адгезії з оброблюваним матеріалом;
- модуль пружності, коефіцієнт лінійного розширення, коефіцієнт Пуассона;
- коефіцієнт тепло- і температуропроводності;
- температурна залежність швидкості взаємного розчинення інструментального і оброблюваного матеріалів, яка визначається величиною атомної концентрації граничного розчинення реагуючих елементів (згідно діаграми стану) і температурна залежність коефіцієнтів дифузії;
- температурна залежність швидкості окислення.

В природі не існує матеріалів, які володіють однакою високою міцністю, твердістю та які проявляють однакову степінь інертності до всіх оброблюваних матеріалів. Тому вибір ефективного інструментального матеріалу повинен здійснюватися на основі конкретних його характеристик і типу заданої операції.

Порівнюючи застосовувані на даний час інструментальні матеріали, можна прийти до висновку, що кожна група має свої специфічні

властивості. Інструментальні і швидкорізальні сталі більш міцні, ніж тверді сплави; мінера-локераміка та полікристалічні надтверді матеріали на основі алмазу і кубічного нітриду бору більш тверді, однак за пластичною міцністю спостерігається зовсім інша картина. Алмаз, маючи найвищу гарячу твердість, характеризується низькою границею міцності і малою дифузійною стійкістю до заліза та інших карбідоутворюючих елементів [26].

Цікаві дані за властивостями БВТС на основі подвійних карбідів з нікель-молібденовою зв'язкою приводяться Г. В. Самсоновим. Відмічається, що міцність і твердість сплавів значно міняються зі зміною складу твердої фази. Так, із збільшенням в подвійному карбіді TiC-VC вмісту карбіду ванадію міцність різко зменшується, а твердість збільшується. Легування карбіду титану карбідом ніобію, навпаки, викликає збільшення міцності сплаву, але спостерігається незначне падіння твердості. Зростання міцності для сплаву на основі титано-танталового карбіду з 5% (мол.) TaC співпадає з невеликим зниженням твердості. При більш високому вмісті карбіду танталу твердість збільшується, а міцність падає. Виявлено, що титано-ванадієвий карбід активно розчиняється в нікель-молібденовій зв'язці. Підвищення концентрації карбіду в пластичній зв'язуючій фазі викликає її окрихчення, внаслідок чого падає міцність і підвищується твердість сплаву. Додатки до 10% (мол.) карбіду ванадію хоча і підвищують пластичність карбідної складової, однак окрихчуючий вплив зв'язуючої фази перешкоджає прояву позитивного впливу пластичного карбідного зерна. При вимірюванні ударної в'язкості, яка у подвійних карбідних сплавів нижча, ніж у TiC-Ni-Mo і тим більше у сплавів TiC-WC-Co, виявлено максимум при 5% (мол.) VC і 10% (мол.) NbC (TaC). На основі отриманих даних автори роблять висновок, що БВТС на основі подвійних карбідів перспективні для застосування у вигляді металооброблюваного інструменту, а також як високотемпературні конструкційні матеріали [27].

Тверді сплави на основі TiC-TiN були розроблені з врахуванням твердих сплавів TiC-Ni-Mo. Добавка TiN значно покращила властивості, особливо в'язкість та твердість, що дозволило їм зайняти проміжне положення між стандартними твердими сплавами і керамікою. Особливі властивості різального матеріалу на основі TiC-TiN роблять його придатним для чистової обробки. Різальні пластини особливої геометрії із твердого сплаву на основі TiC-TiN марки CT515 (Швеція) характеризуються високою стійкістю і доброю якістю оброблюваної поверхні. Вивчення твердого сплаву марки CT515 (Швеція) за допомогою електронного мікроскопу показало, що багаті титаном темні частинки оточені світлою фазою, що містить нікель і молібден. Світла фаза між зернами твердого сплаву являється зв'язкою, що містить кобальт і нікель [28].

Вплив добавки нітриду титану на міцність сплаву TiC-Mo<sub>2</sub>C-Ni вивчено японськими дослідниками. Границя міцності при поперечному вигині  $\sigma_m$  та міцність матриці  $\sigma_0$  сплавів TiC-(0...20)%TiN-20%Ni, TiC-Mo<sub>2</sub>C-(0...30)% TiN- 20% Ni вивчали при кімнатній температурі [29]. В результаті встановлено, що вплив добавки TiN на розмір карбідного зерна, границю міцності на вигин і міцність матриці мале в сплаві TiC-20%Ni і велике в сплаві TiC-20%Mo<sub>2</sub>C- 20% Ni. В сплавах TiC-Mo<sub>2</sub>C-TiN-Ni добавка TiN за звичай утворює карбонітриди з TiC і Mo<sub>2</sub>C, при цьому зі збільшенням вмісту TiN (до 15%) зменшується розмір зерна карбонітриду. Міцність матриці підвищується зі збільшенням вмісту TiN і досягає максимуму при 15% TiN. Границя міцності на вигин, однак, зменшується з підвищенням вмісту TiN внаслідок збільшення розміру дефектів, які впливають на руйнування. Границя міцності на вигин сплаву TiC-20%Mo<sub>2</sub>C-15% TiN-20%Ni склала більше 2900 МПа.

В. Ф. Моїсєєв пропонує шлях покращення властивостей БВТС і МВТС на рівні міжатомної взаємодії складових сплаву [30]. Для вибору основи сплаву пропонується використовувати передбачення, що твердість

хімічної сполуки змінюється пропорційно числу електронів, які приймають участь в створенні хімічного зв'язку, обернено пропорційна загальному числу електронів атомів-акцепторів і пропорційно загальному числу електронів-донорів (за вирахуванням електронів зв'язку). Міцність сполуки збільшується з ростом числа електронів металу. При цьому, рівень міцності підвищується у сполук, утворених металами з меншим числом електронів і більшим числом електронів зв'язку. Відмічено факт підвищення міцності сполук металів V і VI груп, по зрівнянню з міцністю сполук металів IV групи, що пов'язано зі збільшенням пластичності сполук в результаті збільшення числа неспарених електронів у металу, здійснюючих металічний зв'язок. Таким чином, зменшення твердості і підвищення міцності сполук металів V і VI груп зумовлено ростом запасу пластичності в результаті збільшення числа неспарених електронів у металічних атомів. Підвищена пластичність нітриду титану по зрівнянню з карбідом титану пов'язана з тим, що атом титану має більше неспарених електронів, ніж може прийняти для спарювання азот. Надлишковий електрон здійснює металічний зв'язок і підвищує пластичність сполуки. Показано, що змочуваність тугоплавких сполук погіршується зі збільшенням енергії зв'язку у змочуваної сполуки і з ростом енергії зв'язку у змочуваного металу чи сплаву. Високою змочуваністю в зв'язку з цим володіють метали VIII групи (Fe, Ni, Co) [31].

Для досягнення найвищої теплостійкості зв'язуючої фази БВТС необхідно використовувати інтерметалідний зв'язок. Максимальний рівень міцнісних властивостей (енергії зв'язку) і мінімальний запас пластичності досягається при електронній концентрації в кількості 6 електронів на атом. При однаковому числі електронів на атом інтерметаліди переважають метали за міцністю і поступаються за пластичністю. Як і для металів, змочуваність тугоплавких сполук погіршується зі збільшенням числа неспарених електронів у інтерметаліду, який змочує тугоплавку сполуку [32].

Третій напрямок - вдосконалення технології і обладнання БВТС, також широко представлено в літературі. Пропонується підвищити властивості сплавів ТН за рахунок технології „плакування” карбїду титана молібденом. З цією метою готується водний розчин солі  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ , в який вводиться карбїд титану при перемішуванні, і при  $120^\circ\text{C}$  відбувається випарування і отримуються частинки карбїду титану, покриті оболонкою на основі оксиду молібдену. Потім проводиться відновлення в струмі водню з поступовим нагрівом до  $900 \dots 1000^\circ\text{C}$  з витримкою при  $580 \dots 600^\circ\text{C}$  [33].

Утворена суміш із частинок титану з молібденом розмелюється на протязі 24...48 годин в млині з додаванням нікелю і , якщо потрібно, молібдену, формується і спікається в вакуумній пічці при температурі  $1340^\circ\text{C}$ . Так отримують сплав ТН25-П складу: 74% TiC, 19% Ni, 7% Mo. Сплав більш дрібнозернистий, ніж ТН25, отриманий за звичайною технологією, звідси міцність і твердість у нього вищі, відповідно  $\sigma_{\text{виг}}$  1800 МПа і НРА 90,5.

Нанесення на сплав ТН20 теплопровідних покриттів дозволяє в 2 рази підвищити стійкість різця, по зрівнянню зі сплавом без покриття. Кращі результати отримані для покриття із міді [34].

Велика кількість робіт присвячена отриманню БВТС за допомогою саморозповсюдженого високотемпературного синтезу (СВС) [35-41]. Так отримують сплав СТІМ-3Б складу: 57,6% Ti, 15,6% Cr, 10% Ni, 16,8% C. Аналогічно отримують і інші склади.

Обробка БВТС за допомогою гарячого ізостатичного пресування в гідростатах чи автоклавах суттєво підвищує їх міцність за рахунок пониження пористості (розміру крупних пор).

Крім того, створення нової сучасної техніки для екстремальних умов експлуатації висуває підвищені вимоги до зносо-, жаро- та теплостійкості твердих сплавів і зумовлює інтенсивні пошуки нових марок твердих сплавів, що не містять вольфраму [42]. Основним складником карбїдної основи таких сплавів, як правило, є тугоплавкі сполуки титану – карбїди,

карбонітриди, які за своїми фізико-механічними властивостями наближаються до карбіду вольфраму та його сплавів, проте є дешевшими та доступнішими.

У вітчизняній промисловості сплави такого складу одержали назву без-вольфрамових твердих сплавів (БВТС), а у світовій практиці їх відносять до групи керметів [43].

Перші сплави на основі карбіду титану з нікелем для різання сталі при високих швидкостях з'явилися ще у 30-і роки, проте через деякий час їх витіснили з ринку металообробки міцніші сплави TiC-WC-Co та TiC-WC-TaC-Co [44].

У 1931 році Шварцкопф із співробітниками фірми Metalwerk Plansee почав виробництво сплаву під назвою "Titanium", до складу якого входили:  $\text{MO}_2\text{C}$  - 42,5%; TiC - 42,5%; Ni - 14%; Cr - 1% [45]. Цей сплав виявився стійким до кратер-зношування при обробці різанням, проте був досить крихким і не відповідав технологічним вимогам того періоду.

Одночасно у СРСР у дослідному варіанті був створений сплав на основі карбідів титану та молібдену з нікелевою зв'язкою під назвою "сергоніт". Роботи над створенням твердих сплавів виконувалися на Московському електроламповому заводі під керівництвом Меєрсона Г.А., а далі - на Московському комбінаті твердих сплавів [46].

Дещо пізніше (1932-1934 рр.) фірмою Metalwerk Plansee на цій же основі було запропоновано сплави Titanit-U1 і Titanit-U2 для різання сталі.

Карбід титану використовувався як основа БВТС завдяки високій твердості, хімічній стійкості, низькому коефіцієнтові тертя, хорошій змочуваності металами зв'язки, значно нижчою вартістю порівняно з карбідом вольфраму.

У 1938 р. Кіффер і співробітники, вдосконалюючи БВТС, запропонували свій склад сплаву: TiC-VC-Fe (Co, Ni). Ще пізніше, у період Вітчизняної війни 1941-1944 років, у Німеччині в зв'язку з нестачею вольфраму проводиться інтенсивний пошук його замінників, внаслідок



чого створюються нові марки сплавів для різання та пар тертя. Оптимальним за експлуатаційними властивостями виявився сплав такого складу - 44% TiC; 47% VC; 3% Fe; 3% Ni і 3% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

У 1946-1951 рр. Шфарцкопф на Metalwerk Plansee запропонував сплав на основі TiC з нікель-кобальтовою зв'язкою, якому присвоїли марку WZ. У цей же час фірмою Carboloy (США) були розроблені сплави Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni для використання у вимірювальних інструментах і для роботи в умовах підвищеної корозії. Оптимальний склад сплаву містив 83% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 15% Ni і 2% W. На цей же період припадають перші повідомлення про Kentanium (TiC, TaC, NbC, Co(Ni)).

Друга хвиля розвитку сплавів належить до післявоєнних років, коли фірма "Ford Motor Co" повідомила про різальний матеріал на основі карбиду титану, що суттєво перевищує різальні властивості сплавів на основі карбиду вольфраму [47].

У кінці 50-х років лабораторія фірми Ford Manufacturing Process запропонувала сплав TiC-Mo<sub>2</sub>C-Ni з дрібнозернистою структурою, яку одержували шляхом регулювання кількості добавок Mo і Mo<sub>2</sub>C. Такий сплав знайшов використання при високошвидкісній чистовій обробці сталей [48].

У період 1968-70 рр. Kiffer і Ettmayer показали, що карбонітрид Ti(C, N) можна використовувати як тверду основу в сплавах з нікелевою зв'язкою і добавками Mo-Mo<sub>2</sub>C.

Перший патент на тверді сплави на основі TiC з добавками TiN, VC і зв'язкою із Ni, Al і/або Mo виданий фірмі Ford Motor Corporation у 1975 році.

В той самий час фірма Toshiba Tungalloy (Японія) одержала перший патент на сплав, створений на полікарбідній основі (TiC, WC, ZrC і/або VC). Стверджувалося, що такі сплави переважають всі аналогічні як різальний інструмент при обробці сталі.

У 1979-80 роках фірма "Mitsubishi" випустила твердий сплав

“Cermets”, основою якого є  $Ti(C, N)$  із зв'язкою  $Ni-Mo_2C$ . Сплави такого складу добре протистояли високотемпературним навантаженням. І вже через декілька років тверді сплави групи “Cermets” надійшли на світовий ринок.

Численні світові компанії по виробництву інструменту почали освоювати і впроваджувати у виробництво кермети, проте визначальна роль належала Японії, яка на своєму внутрішньому ринку перевела на них 25-27% металообробної промисловості.

Основні групи керметів виробництва Японії, за даними [52-54], подані в таблиці 1.2.

У 1988 році дослідники Kolaska і Ettmayer [50] встановили, що сплави на полікарбідній і нітридній основах ( $Ti, Ta, Nb, V, Mo, W$ ) (CN) з комплексною металічною зв'язкою  $Ni-Co-Ti-AlN$  серед керметів відзначаються найкращими пружними характеристиками, міцністю та зносостійкістю.

У цей період наукові роботи з керметів досягли свого піку. Важливими напрямками у розвитку інструментального виробництва, на думку академіка І. М. Федорченка [51], є: створення твердих і надтвердих сплавів, що працюють при швидкостях різання до 250 м/хв; покращення різальних властивостей твердих сплавів на основі карбідів вольфраму, титану, танталу, ніобію з вмістом  $Co$  3-25 % за рахунок зменшення розміру карбідних зерен до 0,2-1,0 мкм (замість 1,3-1,5 мкм); часткова заміна гексагональної фази карбіду вольфраму на кубічну завдяки введенню ренію замість кобальту; розробка нових зв'язок для повної або часткової заміни кобальту на нікель або залізо.

Таблиця 1.2 – Кермети на основі карбиду титану (виробництво Японії)

Фірма-виробник	Торго-вельна марка	Склад, %				Твердість за Роквеллом	Густина, г/см <sup>3</sup>	Границя міцності при згинанні $\sigma_z$ , МПа
		TiC	NbC	TaC	Інші карбіди			
"Сумімото електрик індастріз"	TiC1S	+	+	+	+	92-93	5,7	1100-1500
	TiC2S	+	+	+	+	91-92	6,7	1250-1700
	TiC3S	+	+	+	+	90-91	5,9	1700-1900
	T12A	+	+	+	+	91,8-92,0	7,1	1500-1900
"Тосібатангеллой"	Tung TiCTC <sub>2</sub>	80	10	10	–	92-93	5,7	1000-1200
	Tung TiCTC <sub>8</sub>	75	15	10	–	91-92	5,9	1200-1400
	X407	+	+	+	–	91-92	6,45	1400-1600
"Міцубісі метал"	Himet	+	+	+	+	92,0	5,65	1300
	Himet	+	+	+	+	91,5	5,7	1500
	Himet	+	+	+	+	91,0	7,2	1600
"Дайжест індастріз"	SiZ	+	+	+	–	91,0	7,3	–
	NiT	+	+	+	–	91,8	7,0	–
"Ніхон токусу тугіо"	T1	+	+	+	+	93-94	5,4	850-1000
	T2	+	+	+	+	93,5-94, 0	5,9	700-800
	T3	+	+	+	+	92-93	5,6	1100-1300
	T4	+	+	+	+	92-93	6,3	1200-1400
	T5	+	+	+	+	92-93	6,3	1400-1600
	M20	+	+	+	+	91,0	–	1100
"Ніппон тангстен"	MPC-BX	71	11	9	–	92,0-92,5	5,9	1200-1600
	Dux 30	+	+	+	–	92,0	6,5	1500
	Dux 40	+	+	+	–	91,5	6,6	1700
"Тоз яхін"	CH30	+	–	–	+	92,0	–	1300
	CH40	+	+	+	+	91,5	8,3	1450
	CH50	+	+	+	+	91,0	8,3	1550
	CH60	+	–	–	+	91,6	–	1780
	CH400	+	+	+	+	92,0	8,0	1700

*Примітка.* Знак "+" означає наявність основних та інших карбідів у складі кермету; знак "–" вказує на їх відсутність.

Системі TiC-Ni-Mo присвячено ряд робіт. У [55] досліджено зміну твердості сплавів TiC - 30 % Ni і TiC - 25 % Ni - 5 % Mo при отриманні дрібнозернистої структури з розміром зерна TiC 0,1-1,5 мкм шляхом легування, порівняно з промисловими марками сплавів. Виявлено, що навіть при зменшенні кількості карбідної фази твердість залишається на

рівні 90...93 HRA.

У [56] розглянуто різні способи отримання твердого сплаву TiC-Ni-Mo: самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС), рідиннофазове спікання (РФС) і просочування карбідного каркасу Ni-Mo розплавом (ПКК) та їх вплив на фазовий склад та мікроструктуру. Найбільш прийнятним, з точки зору отримання високоміцного кермету, є РФС, під час якого утворюється дрібнозерниста (середній розмір карбідних зерен - 1,6 мкм) однорідна мікроструктура. Крім того, цементуюча зв'язка сплаву містить молібден, який аналогічно титану, сприяє її зміцненню. Багато молібдену і в периферійній зоні карбідних зерен, що важливо для повного змочування їх зв'язкою. Зниження масової частки молібдену в оболонці до 40 % приводить до коалесценції карбідних зерен навіть при надлишку рідкої фази.

Авторами цієї роботи детально описано механізм формування кільцевої структури (так званої К-фази –  $Ti_{0,5}Mo_{0,5}C_{1-x}$ ) сплавів та обговорено її вплив на властивості БВТС. Для покращення експлуатаційних характеристик сплаву TiC-Ni-Mo рекомендується до 60% вихідного TiC замінити твердим розчином  $Ti_{1-n}Mo_nC_{1-x}$ , але при розмірах карбідних зерен до 3 мкм.

Систематичні науково-дослідні й дослідно-промислові роботи зі створення безвольфрамкових твердих сплавів були розпочаті на Україні в 1967–68 р. у Київському політехнічному інституті на кафедрі порошкової металургії разом із Чирчикською філією Всесоюзного науково-дослідного інституту твердих сплавів та тугоплавких металів і Узбецьким комбінатом тугоплавких і жароміцних металів (Республіка Узбекистан) з ініціативи талановитого інженера і вченого Г. Т. Дзодзієва, під загальним науковим керівництвом члена-кореспондента НАН України Григорія Валентиновича Самсонова [57].

Таким чином завдяки об'єднанню зусиль вчених і промисловців у порівняно короткий строк були розроблені склади та дослідно-промислова

технологія виробництва твердих сплавів на основі карбїду титана. Вибір останнього як основу сплавів був зумовлений порівняно простою технологією його одержання і високою твердістю, гарною окалинозносостійкістю, достатньою теплопровідністю, високим модулем пружності (за значенням модуля пружності він поступається лише карбїдам молібдену й вольфраму) і, нарешті, наявністю вітчизняної сировинної бази.

Для матеріалу цементуючої зв'язки були знайдені оптимальні співвідношення вмісту нікелю і молібдену при невеликих добавках інших металів і тугоплавких сполук (Г. В. Самсонов, Н. Н. Сергєєв, Г. Т. Дзодзієв, В. К. Вітрянюк, Л. В. Латяєва, Л. И. Клячко, 1971, 1972; Г. Т. Дзодзієв, А. А. Кальков, Л. И. Клячко, Г. В. Самсонов, В. К. Вітрянюк, С. А. Алексєєв, В. С. Кожухарь. А. с. СРСР № 647348, 1975). У зв'язку із цим такі сплави відносять до системи Ti-Ni-Mo. Подібні сплави трохи раніше були апробовані в США – патент США № 2967349, кл. 29-182.7, 1965 [58].

Науково обґрунтований вибір складу цементуючої зв'язки залежно від вмісту вуглецю у вихідному карбїді титана та розробка спеціальних технологічних режимів приготування сумішей TiC зі зв'язкою (інтенсифікованого мокрого розмелу, введення пасивуючих добавок, вакуумної сушки) і двухстадійного воднево-вакуумного спікання виробів дозволили одержувати сплави із заданою структурою (розміром зерен, певною товщиною прошарку твердого розчину карбїду молібдену в карбїді титана) і необхідними експлуатаційними властивостями (А. Н. Пилянкевич, Т. А. Шаповал, Г. Т. Дзодзієв, М. Г. Ослюк, В. С. Самойлов, В. К. Вітрянюк, Г. И. Довбешко та ін., 1979, 1985).

Сплави на основі карбїду титана марки ТН20 по твердості, міцності на згин і стиск, ударній в'язкості, пружним характеристикам приблизно рівноцінні традиційним сплавам марки Т15К6, а по окалинозносостійкості, коефіцієнту тертя й температурі початку схоплювання зі сталлю нові сплави перевершують титановольфраміві (таблиця 1.3) [59].

Таблиця 1.3 – Порівняльна характеристика фізико-механічних властивостей промислових марок безвольфрамових і титановольфрамових сплавів

Марка сплаву	Густина, г/см <sup>3</sup>	Твердість,	Міцність на вигин, МПа	Ударна в'язкість	Модуль пружності, Е,	К <sub>1с</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>
ТН20	5,5–5,8	90,0	1120	1,4	415	8,6
НТНЗ	6,0–6,5	89,5	1410	2,2	430	11,6
КНТ16	5,6–6,0	90,0	1280	1,5	420	10,0
Т15ДО	11,1–11,6	90,0	1200	1,6	480	9,5
Т5ДО1	12,4–13,1	88,5	1420	2,1	500	12,3

Низький коефіцієнт тертя і слабка адгезійна взаємодія з оброблюваним матеріалом спричиняють високу зносостійкість безвольфрамових сплавів і покращення шорсткості поверхні при точінні, що визначило на першому етапі їхнє застосування для обробки пластичних і в'язких металів та сплавів (Г. В. Самсонов, П. Р. Родін, В. К. Вітрянюк, Н. С. Равська, 1973) [60].

З метою розширення можливих областей використання безвольфрамових сплавів на кафедрі порошкової металургії КПІ одночасно проводилися дослідження з розробки складів сплавів, які могли б працювати в умовах ударних навантажень. Враховуючи, що при певних співвідношеннях вуглецю і азоту в карбонітриді титану досягаються оптимальні значення твердості та більшої пластичності, ніж у карбіді титану, було розроблено декілька марок сплавів на основі карбонітриду титану з аналогічною нікель-молібденовою зв'язкою (Г. В. Самсонов, В. К. Вітрянюк, Н. С. Равська, І. І. Білик, В. І. Остапчук, 1973) [61]. Ці сплави (умовне позначення КТНМ-30А, КТНМ-30Б) мали твердість і міцність, рівноцінні вольфрамомістким сплавам Т5К10, ВК6, ВК8, і могли успішно експлуатуватися при більш жорстких режимах металообробки. Однак, у силу деяких обставин, в 1973 році виконання цих робіт було припинено, і даний напрямок надалі розвивався в Росії [19, 21, 22].

До початку 90-х років обсяг застосування в різних галузях промисловості

безвольфрамових сплавів склав близько 5–7% від усього обсягу твердих сплавів, в тому числі при виготовленні різального інструменту – до 8–12%, а в інструменті з механічним кріпленням змінних пластин – до 15–20%.

## **1.2 Сплави на основі карбїду титану**

### **1.2.1 Переваги і недолїки сплавів на основі карбїду титану**

Подальший розвиток БВТС тісно пов'язаний з вирішенням наступних задач: чітке визначення раціональних областей використання БВТС; обґрунтування можливості застосовування БВТС в області по ІСО – Р30; знання характеру і механізму зношування БВТС при різанні [62].

Аналіз досліджень, проведених Е. Ф. Ейхмансом (ГУП ВНІТС) показує, що найбільшою міцністю, як у Т15К10, володіє сплав ТВ4. Далі в порядку спадання міцності ідуть НТН30, КНТ16, ЛЦК20, ТН20 (КНТ16 і ЛЦК20 за міцністю наближаються до Т14К8) [63].

Основний вид зношування БВТС пов'язаний з розвитком зношування по задній поверхні. „Катастрофічне” наростання наступало після досягнення ширини риски зношування 0,8 мм (у ТН20 при 0,6 мм). Найвищу зносостійкість мали пластини із ТН20 (трохи уступали Т30К4). Достатньо високу – ТВ4 і НТН30. Сплав КНТ16 уступав по зносостійкості ЛЦК20.

Дослідження показали, що ТВ4 і ЛЦК20 можна успішно застосовувати для чорнової та напівчистої обробки сталевих деталей (аналогічно вольфрамомістким сплавам) [64].

*Механізм зношування.* Встановлено, що при однаковому зношуванні по задній грані, пластини БВТС на передній грані мають зношування на порядок менше, ніж вольфрамові сплави. Це вказує на скорочення застійних явищ на передній поверхні БВТС і на дотичну дію зусилля на обох контактних поверхнях пластин із БВТС [65]. Перевага перед вольфрамовими сплавами забезпечується за рахунок низької адгезії між компонентами БВТС і залізом. При цьому по механізму втоми руйнується

поверхня твердофазних зерен, яка виходить в зону контакту, і від неї відокремлюються субмікроскопічні частинки зерен. Зношені поверхні зерен паралельні поверхні контакту. Така сама картина спостерігається і для MBTC, і для вольфрамових сплавів при високих і середніх швидкостях різання. На передній поверхні, зони „згладжених” зерен знаходяться по сусідству з зонами виривання зерен, чітко виражені поблизу різальної кромки, де застоюється деформований шар „заліза”, періодично відриваючись і створюючи циклічне нормальне навантаження на поверхні різальної пластини. Безпосередньо сусідство двох механізмів зношування (виривання та стирання) показує, що перехід одного виду в інший пов’язаний не з температурою в зоні контакту, а з характером навантаження на зношувану поверхню [66].

Найбільший ефект від застосування БВТС забезпечено в умовах, при яких спостерігається зношування зерен твердої фази. Переважання цього виду зношування перед вириванням зерен для БВТС забезпечується пониженням адгезійних властивостей структурних компонентів, підвищенням їх втомно-міцнісних властивостей і зменшенням впливу на них температурного фактору.

Впровадження виробів із БВТС на ряді підприємств дозволили зекономити 450 т вольфрамомістких твердих сплавів за рік (1 кг пластин БВТС замінює 2,5 кг вольфрамомістких сплавів). У нас випуск БВТС не перевищує 5% від загального випуску твердих сплавів, а в США  $\approx$  15%, в Японії близько 30%. Якість БВТС у нас слід покращувати, а вартість знижувати.

Переваги сплавів на основі карбіду титану найбільш повно підкреслив Голова відомого американського концерну Adamas Carbide Corporation, Каліш [67]: високий опір утворенню наросту на різальному лезі, а також лункоутворенню, який вищий, ніж у звичайних марок сплавів на основі карбіду вольфраму і навіть мінералокераміки. Завдяки високому опору зношуванню при різанні сталі такий інструмент найбільш



придатний для фінішних операцій, коли потрібно чітко дотримуватись допусків на розміри.

Встановлено, що при однаковому зношуванні по задній поверхні, пластини БВТС по передній поверхні мають зношування на порядок менше, ніж вольфрамові сплави. Це вказує на скорочення застійних явищ на передній поверхні БВТС і на дотичну дію зусилля на обох контактних поверхнях пластин з БВТС. Перевага перед вольфрамовими сплавами забезпечується за рахунок низької адгезії між компонентами БВТС та залізом. При цьому за механізмом втоми руйнується поверхня твердофазних зерен, яка виходить в зону контакту, і від неї відокремлюються субмікроскопічні частинки зерен. Зношені поверхні зерен паралельні поверхні контакту. Адгезійні властивості БВТС забезпечують ширші швидкісні границі зношування зерен. Тому при розробці БВТС необхідно приділяти увагу втомно-адгезійним властивостям твердої і зв'язуючої фаз, зокрема їх температурним змінам (Е.Ф. Ейхманс) [68].

Найбільший ефект від застосування БВТС забезпечено в умовах, за яких спостерігається зношування зерен твердої фази. Перевага цього виду зношування перед вириванням зерен для БВТС забезпечується зниженням адгезійних властивостей структурних компонентів, підвищенням їх втомно-міцнісних властивостей та зменшенням впливу на них температурного фактору.

Крім того, інструмент дає таку високу чистоту поверхні деталей, яку одержують лише при шліфуванні. Швидкості різання приблизно такі ж, як при використанні мінералокераміки, проте вища міцність дозволяє застосовувати інструмент у більш складних умовах різання. Сплави на основі карбиду титану можна використовувати у ширшому діапазоні швидкостей різання, ніж стандартні сплави на основі карбиду вольфраму або мінералокераміку [69].

Жаростійкість БВТС значно вища, ніж у сплавів вольфрамо-

кобальтової групи, причому тонка оксидна плівка, що утворюється на поверхні виробів при високих температурах, відіграє у процесі експлуатації роль твердої змазки. Завдяки цьому сплави мають низький коефіцієнт тертя і високу зносостійкість. Крім того, БВТС мають низьку адитивну густину, що дозволяє з 1 кг сплаву отримувати у 3 рази більше продукції.

До недоліків БВТС належить менша порівняно з вольфрамокобальтовими сплавами міцність та стійкість до знеміцнювання при високих температурах, підвищена схильність до тріщиноутворення при пайці та заточуванні внаслідок пониженої теплопровідності.

### **1.2.2 Характеристики речовин, які використовуються для БВТС**

Карбід титану з хімічною формулою  $TiC$  з 20,05% C являє собою у твердому стані світло-сірий металевий порошок, хімічно стійкий, який майже не піддається дії соляної і сірчаної кислот; у суміші азотної і плавикової кислот він легко розчиняється, причому вільний вуглець (графіт) при цьому не розчиняється.  $TiC$  розчиняється також у лужних окислюючих розплавах. В азотвміщуючій атмосфері при  $1500^{\circ}C$  утворює нітрид, під дією хлору при високих температурах — хлориди або оксихлориди, під дією фтору – фторовуглецеві сполуки [70].

Карбід титану, отриманий методом нарощування, розкладається у вакуумі при температурі вище  $1000^{\circ}C$ , при цьому звільняється значна кількість водню. В атмосфері  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  при високій температурі карбід розпадається, утворюючи  $TiO_2$ . Азот, водень і окис вуглецю з ним майже не реагують [71, 72].

Х. Боосс провів досить докладні дослідження впливу різних газів на  $Ti$  і зробив розрахунки термодинамічної стійкості. З метою застосування карбіду титану як основи жароміцних матеріалів були проведені докладні дослідження окалиностійкості [62-73].

Г. В. Самсонов зі співробітниками [60] досліджували стійкість

тиглів з карбіду титану стосовно металевих розплавів. В таблиці 1.4 наведені властивості карбіду титану.

Таблиця 1.4 – Властивості карбідів титану (20,05% C)

Властивості	Дані
Кристалічна ґратка	Кубічна гранецентрована
Період ґратки, нм	0,43316
Густина, г/см <sup>3</sup> : розрахункова	4,939
Густина, г/см <sup>3</sup> : експериментальна	4,93
Мікротвердість, МПа	32000
Крихкість	–
Модуль пружності, МПа	322000
Міцність при стиску	–
Межа міцності при згині, МПа	280—400
Жароміцність, термостійкість	–
Температура плавлення, °С	3160±100
Точка кипіння, °С	4300
Коефіцієнт теплового розширення $\beta \cdot 10^{-6}$	7,42
Теплопровідність, Вт/(м·град)	21 (0,05)
Питома теплоємність, Дж/(моль · град)	32 (7,987)

Карбід молібдену з хімічною формулою  $\text{Mo}_2\text{C}$  (5,89%  $\text{C}_{\text{теор}}$ ) одержують у вигляді темно-сірого металевого порошку.

Неокислюючі кислоти не реагують із  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; азотна кислота і царська горілка розчиняють його з виділенням вуглецю. Хлор впливає тільки при високих температурах, фтор – при кімнатній. При нагріванні на повітрі утворюються оксиди молібдену. У середовищі водню  $\text{Mo}_2\text{C}$  стійкий аж до високих температур [74].

О. Майер досліджував вплив окисних шлаків на тиглі з  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  легко розчиняється у лужних розчинах заліzosиньородистого калію [75].

У таблиці 1.5 наведені властивості карбідів молібдену.

Таблиця 1.5 – Властивості карбіду молібдену

Властивості	Дані
Кристалічна гратка	Гексагональна компактна L 3
Період гратки, нм	a=0,300292, c=0,472895
Густина, г/см <sup>3</sup> : розрахункова	9,18
Густина, г/см <sup>3</sup> : експериментальна	9,18
Мікротвердість, МПа	19500
Модуль пружності, МПа	22100
Температура плавлення, °С	2400
Коефіцієнт теплового розширення $\beta \cdot 10^{-6}$	4,4

Карбід ванадію з хімічною формулою VC (теоретичний вміст вуглецю 19,08%) – в більшості випадків сірий металевий порошок. Він досить стійкий; на холоді розчиняється лише азотною кислотою. H<sub>2</sub> [76], H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S і HCl не впливають на нього навіть при температурі червоного розжарювання; хлор впливає при температурах до 500°C. Окалиностійкість VC неодноразово досліджувалася [76, 77].

У табл. 1.6 наведено властивості карбіду ванадію.

Таблиця 1.6 – Властивості карбідів ванадію

Властивості	VC (19,08% C)
	дані
Кристалічна гратка	Кубічна B1
Період гратки, нм	0,4182
Густина, г/см <sup>3</sup> : розрахункова	5,71
Густина, г/см <sup>3</sup> : експериментальна	5,36
Мікротвердість, МПа	29440
Модуль пружності, МПа	276000
Температура плавлення, °С	2830

Карбід ніобію з хімічною формулою NbC (теоретичний вміст вуглецю 11,45%) в основному сірувато-коричневий порошок з фіолетовим

відтінком [78-80]. К. Агте і К. Моерс [81] описують карбід ніобію як світло-коричневий порошок. Карбід ніобію досить стійкий проти кислот; при нагріванні на повітрі згоряє з яскравим полум'ям; схильний до утворення нітридів. При нагріванні в атмосфері водню стійкий аж до дуже високих температур [82]. Є також дані про кінетику термічного розкладання в атмосфері гелію [83].

Окалиностійкості NbC присвячений ряд досліджень [84, 85]. У таблиці 1.7 наведені властивості карбиду ніобію.

Таблиця 1.7 – Властивості карбідів ніобію

Властивості	Nb (11,5% C)
Кристалічна ґратка	Кубічна гранецентрована B1
Період ґратки, нм	0,447095
Густина, г/см <sup>3</sup> : розрахункова	7,798
Густина, г/см <sup>3</sup> : експериментальна	7,78
Мікротвердість, МПа	24000
Модуль пружності, МПа	345000
Температура плавлення, °C	3490
Коефіцієнт теплового розширення $\beta \cdot 10^{-6}$	6,65
Теплопровідність, Вт/(м·град)	14,2

## 1.2.3 Склад та властивості твердих сплавів на основі карбіду титану

### 1.2.3.1 Характеристики міцності

Як відомо, тверді сплави на основі карбіду вольфраму і на основі карбідів вольфраму з добавкою карбіду титану, цементовані кобальтом, мають велику міцність і твердість при високих температурах. Однак вони дуже сильно окисляються при підвищенні температури. Збільшення вмісту карбіду титану в цих композиціях призводить до одночасного збільшення стійкості проти окислення і крихкості.

Жароміцні композиції на основі чистого карбіду титану [86, 87] були запропоновані та одержали поширення в США під маркою К-138. Властивості сплаву К-138 характеризуються наступними величинами:  $\sigma_{зг}$  – при кімнатній температурі 1225–2070 МПа,  $\sigma_{зг}$  при 980°C – 700 МПа;  $E$  – 385 ГПа; питома вага – 5,5 г/см<sup>3</sup>.

Одержання міцних, особливо при високих температурах, сплавів, при цементуванні карбіду титану кобальтом було відзначено також Редмондом і Смітом [88].

Крім кобальту досліджувалися й інші метали як зв'язники для карбіду титану. Було знайдено [89], що нікель краще цементує карбід титану і тому утворює сплави більш міцні на вигин.

За літературними даними [90] встановлено, що аж до 1100°C найбільш міцними є сплави з кобальтовою зв'язкою, при більш високій температурі міцність цих композицій різко падає, так що при 1200°C сплави на молібденовій зв'язці виявляються міцніші, а при 1300°C і сплави з вольфрамовою зв'язкою мають кращі характеристики міцності, ніж з кобальтовою. Однак при цих температурах окалиноутворення настільки велике, що сплави не можуть бути використані. Редмонд і Сміт [91] використали як металеву зв'язку нікель і виявили, що він перевершує для цієї мети кобальт.

Ці ж автори внесли зміни до складу карбідної основи, замінюючи частково Ті чистим ТаС або потрійним твердим розчином ТіС-ТаС-NbС. Було показано, що така зміна в складі карбідної маси призводить до деякого зменшення міцності при всіх температурах (рисунок 1).

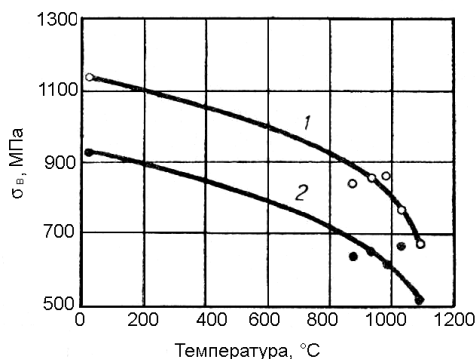


Рис. 1.1 – Жароміцність сплавів на основі карбиду титану: 1 – 80%Ті, 20%Со; 2 – 66,3% ТіС, 15% (Nb,Та,Ті)С, 18,7%Со.

Вплив хрому, введеного у карбідну фазу з одночасною зміною вмісту цементуючого металу (Со або Ni), ілюструється (табл. 14) даними Трента зі співробітниками [92].

Дані таблиці 1.8 дають можливість зробити висновок, що сплави, зцементовані кобальтом, твердіші відповідних сплавів з нікелем. Зміна вмісту хрому в карбідній фазі в дослідженому діапазоні сполук слабо впливає на твердість. Міцність на вигин сплавів, зв'язаних нікелем і кобальтом, при однаковому вмісті металевої складової приблизно однакова. Якщо кількість металевої зв'язки залишається незмінною, то міцність на вигин зменшується в міру збільшення відношення  $Cr_3C_2/TiC$ . При незмінному відношенні  $Cr_3C_2/TiC$  міцність на вигин при кімнатній температурі зменшується зі зменшенням кількості металевої зв'язки.

Таблиця 1.8 – Густина, твердість і міцність на вигин сплавів на основі подвійних карбідів при кімнатній температурі

Склад, %				Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{виг}}$ , МПа
Ni	Co	TiC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		
20	–	74	6	5,80	700
30	–	63	7	59,0	910
40	–	48	12	6,25	1260
50	–	47,5	2,5	6,40	1610
60	–	32	8	6,80	1540
–	20	80	–	5,40	875
–	30	63	7	5,90	805
–	40	48	12	6,29	980
–	50	45	5	6,45	1610
–	60	32	8	6.88	1610

Введення хрому в сплави на основі карбиду титану, цементованого кобальтом або нікелем, збільшує опір повзучості. Однак є деякий оптимальний вміст хрому, вище якого падає й опір повзучості й загальне подовження. Було знайдено, що сплави витримують протягом 300 годин при 750° С напругу до 250 МПа.

Крім нікелю і кобальту, були використані хром, залізо, сплав NiAl, феросиліцій (50:50) і сплав 86% Fe + 14% Si (так званий Duriron). Зразки готувалися з розмелених у кульовому млині сумішей сухим пресуванням з наступним спіканням. Основні результати, отримані при вимірюванні характеристик міцності, наведені в таблиці 1.9.



Таблиця 1.9 – Властивості сплавів на основі TiC

Склад, %	Температура спікання, $t$ °C	Пористість, %	$\sigma_6$ МПа при		Приріст ваги при окисленні за 100 годин при 1090° С в $г/см^2$
			20°C	980°C	
90TiC+10Cr	1650	0,375	420	221	0,054
70TiC+30Cr	1650	6,96	224	300	0,022
90TiC+10Fe	1650	0,205	415	421	0,117
70TiC+30Fe	1650	0,406	664	338	0,139
90TiC+10NiAl	1705	0,653	327	507	0,082
70TiC+30NiAl	1705	0,142	585	258	0,064
90TiC+10(50Fe+50Si)	1680	0,675	245	322	0,064
70TiC+30(50Fe+50Si)	1680	2,98	203	239	0,039
90TiC+10(86Fe+14Si)	1760	0,14	408	357	0,080
80TiC+20Co			591	217	0,123

Наведені дані свідчать, що спікання при вказаних температурах приводить до нормального ущільнення.

Вивчення міцності, пористості і мікроструктури [93] показало, що оптимальною температурою спікання для композицій TiC–NiAl є 1650°C. Найвищою міцністю, як було повідомлено, володіли зразки, що містять 30% NiAl, які при випробуванні на вигин показали міцність 562 і 425 МПа при 980 і 1100°C відповідно.

Як повідомлялося [94], карбід титану, зв'язаний залізом, по всіх характеристиках поступається карбиду титану з нікелевою зв'язкою.

### 1.2.3.2 Опір термічному удару

Опір руйнуванню при термічному ударі є важливою характеристикою матеріалів, призначених для експлуатації при високих температурах. Опір термічному удару визначається сукупністю властивостей матеріалу.

Підвищенню опору термічному удару сприяє: висока міцність на розрив, висока теплопровідність, низька теплоємність, малий модуль пружності, малий коефіцієнт термічного розширення і деякі інші, менш істотні, характеристики. Зразки витримували чотири цикли при випробуванні на термоудар від 1650°C до кімнатної температури при обдуванні повітрям, але при загартуванні у воді на п'ятому циклі на зразках з'являлися тріщини.

Згідно літературних даних [95, 96], карбіди мають перевагу перед окислами. Серед карбідів переважає карбід титану за рахунок його дуже високої теплопровідності.

Опір тепловому удару, безумовно, залежить від змін, які відбуваються у матеріалі при витримці під навантаженням, пов'язаних зі зміною мікроструктури та інших властивостей.

Дослідження [97] опору термічному удару сплавів з різним (від 10 до 60%) вмістом нікелю або кобальту і при введенні в карбідну складову карбиду хрому (до 12 мас. %) показало, що ці сплави мають кращі характеристики, ніж багато металевих жаростійких сполук.

Опір термічному удару матеріалів з дуже низькою в'язкістю може бути пояснено тільки високою теплопровідністю, а також малим коефіцієнтом термічного розширення. Як показали вимірювання, коефіцієнт термічного розширення цих сплавів нижче, ніж для багатьох металевих сплавів на основі заліза або нікелю, і зменшується зі збільшенням вмісту карбідної складової ( $7,9-10,0 \cdot 10^{-6}$  в інтервалі 20–400°C і  $8,9-11,3 \cdot 10^{-6}$  в інтервалі 20–800°C). Коефіцієнт термічного розширення карбиду титану, ущільненого методом гарячого пресування, дорівнює  $7,4 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  [98, 99].

### 1.2.3.3 Теплопровідність

Ця характеристика важлива не тільки внаслідок впливу на опір термічному удару, але ще і тому, що в значній мірі визначає робочу температуру деталі, поміщеної в певні умови.

Дійсно, чим вище теплопровідність, тим сильніше відвід тепла і, отже, нижче максимальна температура, до якої в даних умовах нагрівається деталь. Ці міркування підтверджуються безпосереднім спостереженням.

Сплави на основі карбіду титану вигідно відрізняються від інших кераміко-металевих і керамічних композицій тим, що теплопровідність їх дуже висока і перевершує майже у два рази теплопровідність більшості жароміцних металевих сплавів [100]. Чисельні значення [101] для сплавів K150, K151 і K152 лежать у межах 0,075–0,085 кал/см·сек·°С, в той час як для жаростійких металевих сплавів величини теплопровідності рівні 0,035–0,065 кал/см·сек·°С.

#### **1.2.3.4 Опір окисленню і корозійна стійкість**

Найбільш важливим видом корозії для матеріалів, що працюють при високих температурах, є їхнє окислення.

Швидкості окислення сплавів на основі карбіду титану були визначені Уйтменом і Репко [102]. За літературними даними [103], жоден з випробуваних сплавів на основі карбіду титану не перевершує високолегованих жаротривких сталей. Швидкість окислювання цих карбідних сплавів при температурах 1150–1200° С настільки велика, що час існування працюючої при цій температурі деталі буде обмежено окисленням у межах 10 годин.

Було розпочато спроби покращити опір окисленню. Тут можна було іти двома шляхами – змінити або карбідну складову, або цементуючий метал.

У першому напрямку успіху досягли Редмонд і Сміт [195], які замінили частину карбіду титану потрібним твердим розчином TiC - TaC - NbC. Їхні результати ілюструються на рисунку 2, хоча міцність сплаву при цьому трохи зменшується, підвищення жаротривкості настільки велике, що таку зміну складу варто вважати доцільною.

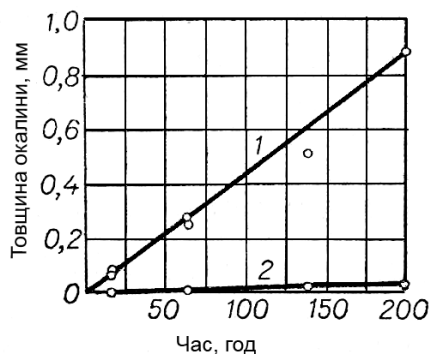


Рис. 1.2 – Окислення сплавів на основи карбіду титану: 1 – 80% TiC, 20% Co; 2 – 66,3% TiC, 15% (Ti, Nb, Ta)C, 18,7%Co.

Надалі Трент зі співробітниками [104] детально досліджували вплив карбіду хрому ( $Cr_3C_2$ ), що входить у твердий розчин на основи карбіду титану, на жаротривкість сплавів на основи карбіду титану.

Вплив хрому на опір карбіду титану окисленню було підтверджено роботою Ротча [105]. Було встановлено, що введення хрому збільшує густину зразків, і це супроводжується зменшенням кількості зв'язаного вуглецю у зразках. Для з'ясування впливу ролі густини були розпочаті спроби приготувати зразки з різною густиною, але однакового складу шляхом зміни тиску пресування. Виявилось, що густина рекристалізованих зразків не залежить практично від тиску пресування. Варіюванням температури і часу спікання були отримані зразки різної густини, окислення яких показало, що вплив густини на опір окисленню дуже малий у порівнянні із впливом хрому.

Таким чином, вплив хрому не зводиться до зміни густини, а є наслідком зміни природи самої речовини.

Для з'ясування природи впливу хрому і його стану в сплаві, тобто для виявлення характеру взаємодії TiC і  $Cr_3C_2$ , було застосовано рентгенівський аналіз разом з хімічним. Хром входить у твердий розчин в карбід титану, заміщаючи атоми титану, тому що була встановлена зміна параметра ґратки, але не зміна структури, характерної для TiC (типу NaCl).

Ці досліді проводилися із чистим карбідом титану, без металевої зв'язки, чим безпосередньо доведена можливість легування карбідів.

Особливо стійкою проти окислення виявилася композиція, що складається з 10% Cr, 10% карбиду хрому і 80% карбиду титану [106].

По другому шляху йшов Кіффер [107], який значно покращив жаротривкість сплавів на основі TiC, застосувавши в якості зв'язки сплав 80% Cr - 20% Ni та інші жаротривкі сплави на основі Fe, Co або Ni. Виріб при цьому можна одержати як звичайними методами порошкової металургії, шляхом спікання, так і шляхом просочення попередньо спечених зразків з карбиду титану рідким сплавом [108]. На рисунку 3 наведені деякі результати по даним Кіффера та Кьольбля [109].

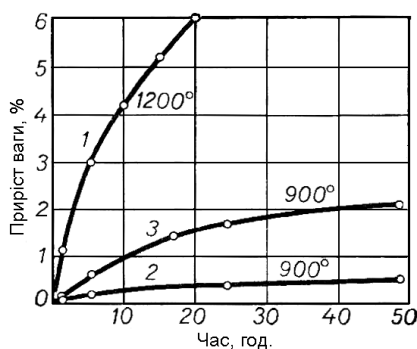


Рис. 1.3 – Ізотерми окислення сплавів на основі карбиду титану: 1 – 70% Ti, 24% Ni, 6% Cr; 2 – 70% TiC, 21% Co, 9% Cr; 3 – 83% Ti, 10% Co, 7% Cr.

Параболічний хід кривих свідчить про те, що шар окалини щільний, добре пов'язаний з основою і захищає сплав від подальшого окислення. Найкращі результати спостерігалися для сплавів, що містять 70% TiC, зв'язаних Ni + Cr або Co + Cr.

### 1.3 Сплави на основі карбиду титану з добавками інших карбідів з різними типами зв'язки

#### 1.3.1 Характеристика твердих сплавів

Розвиток БВТС відбувався шляхом легування карбиду титану

карбідоутворюючими металами IV–VI груп [19-22] або їх карбідами. Так, заміна 1–2% TiC на ZrC або HfC підвищує високотемпературну міцність та мікротвердість кермету приблизно на 13 %, міцність на вигин – на 23 %. Крім того, добавка ZrC помітно гальмує генерування тріщин. У присутності добавок Zr, V, Hf, Ta формується особлива дрібнозерниста структура сплаву. Механічні характеристики сплавів на основі TiC із введенням до 20-30% NbC зростають – твердість на 1 од. HRA,  $\sigma_{зг}$  – на 100-150 МПа. При легуванні сплаву 20 ваг. % Mo<sub>2</sub>C він втрачає свої переваги в умовах роботи з різкими теплозмінами [20].

На початку 70-х років під керівництвом проф. Самсонова Г.В. були проведені дослідження по впливу легування твердої фази карбіду титану карбідами Nb, Mo, V у широкій області від Ti<sub>0,98</sub>Me<sub>0,02</sub>C до Ti<sub>0,75</sub>Me<sub>0,25</sub>C. Встановлено [60], що ці карбіди сприяють підвищенню твердості, зносостійкості, окалиностійкості, границі міцності на вигин, а також ударної в'язкості.

Особливо перспективними виявилися БВТС на основі карбіду ніобію [20], а також карбіду ніобію з карбідом танталу або карбідом гафнію.

Відомо [19-22], що V і Cr додають до сплаву як інгібітори росту зерна. Як інструментальний матеріал для обробки вуглецевих та легованих сталей пропонується БВТС на подвійній карбідній основі TiC-VC з Ni-Cr зв'язкою [22]. Мікроструктура таких сплавів має чітко виражений кільцевий характер, тобто серцевина - це (Ti, V)C, периферійний шар - (Ti, V, Cr)C, а зв'язка - твердий розчин Ni-Cr, у якому в невеликій кількості розчиняються Ti, V, Fe, що приводить до її зміцнення. Механічні властивості таких сплавів є досить високими:  $\sigma_{зг}$  = 1100 МПа,  $\sigma_{ст}$  = 2850 МПа, твердість - 91,5 HRA [23].

Абразивно-ерозійне зношування сплавів TiC з 40 % Ni-Mo зв'язки при різному співвідношенні Ni:Mo (від 1:1 до 4:1), а також сплавів, легованих TiB<sub>2</sub>, TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NbC, вивчалось у [24]. Встановлено, що під час абразивно-ерозійного руйнування відбувається два процеси - спочатку пружно-пластичне проникнення абразивних частинок всередину

матеріалу, а потім - видалення матеріалу мікрорізанням.

Ряд дослідників [25, 26] вважають перспективним легування металоїдної підґратки карбіду титану азотом, а сплави на основі карбонітриду титану більш перспективними порівняно зі сплавами на основі карбіду титану. Перевага карбонітриду титану перед карбідом титану виявляється у підвищенні фізико-механічних властивостей при заміні вуглецю азотом. Добавка нітриду титану значно підвищує теплопровідність, зносостійкість та опір термічному ударові. Помітно збільшується опір повзучості сплавів, що перевищує аналогічний показник вольфрамо-кобальтових сплавів. На структурному рівні це виявляється у зменшенні середнього розміру зерна карбідної складової [27], більш рівномірному розподілі цементуючої зв'язки та вищому вмісті у ній легуючої добавки.

Незважаючи на те, що фундаментальні основи створення сплавів на основі карбонітридних фаз розроблені європейськими та американськими вченими, промислово широко застосовується в Японії. Починаючи з керметів  $(Ti, Mo)(C, N)-Ni$ , японські дослідники створили велику кількість сплавів, рекомендованих не лише для обробки сталей точінням, але й для фрезерування. Нині понад 20% всього різального інструменту, що застосовується в Японії, створено на базі карбонітриду титану, тоді як в Америці і Європі цей показник складає близько 5%.

$Ni-Mo$  твердий розчин є зв'язкою у БВТС, де твердофазною основою можуть бути не лише стехіометричні карбід титану  $TiC$  і нітрид титану  $TiN$ , але й комплексні нітридокарбід титану  $Ti(N,C)$  і карбонітрид титану  $Ti(C,N)$ ; нестехіометричні нітрид титану  $TiN_{x<1}$  і карбід титану  $TiC_{x<1}$ . Під час спікання  $TiN$  і  $TiC$  взаємодіють з утворенням фази  $(Ti, Mo)(C, N)$ , що значно підвищує твердість і зносостійкість кермету. Нітрид титану сприяє зниженню коефіцієнту тертя і покращенню різальних властивостей. У [28] досліджено трибологічні характеристики керметів типу  $Ti(N,C)-Mo-Ni-(Mo_2C)$  залежно від виду твердофазної основи. Критерієм якості різального

матеріалу вибрано добуток зношування різального леза після 5 хв роботи –  $T$  (мм) на коефіцієнт тертя. Показано, що найкращими різальними властивостями відзначається сплав еквімолярного складу.

Найвищих експлуатаційних властивостей БВТС досягнуто при одночасному легуванні металічної та металоїдної підґраток карбиду титану [29, 30].

Сучасні промислові сплави складаються з  $TiC_{0,7}N_{0,3}$  з добавками  $Mo_2C$ ,  $WC$ ,  $Ta(Nb)C$  і  $Ni-Co$  зв'язкою. Заміна нікелю кобальтом ( $Ni:Co=50:50$ ) підвищує гарячу твердість, високотемпературну міцність і знижує повзучість. В основному ці матеріали використовують для обробки сталей при швидкостях різання до 200 м/хв.

Інтенсифікація виробництва ставить підвищені вимоги до інструменту з метою розширення діапазону режимів обробки. Зокрема, німецькі вчені [31] дослідили сплави на основі  $TiC_{0,7}N_{0,3}$  з добавками карбідів вольфраму і молібдену на  $Ni-Co$  зв'язці при обробці сталей 45, 45ХМ4Ф, 08Х18Н10 на таких режимах:  $V=300-500$  м/хв,  $S=0,05-0,2$  мм/об,  $t=0,5-1$  мм. Порівняно з промисловими марками сплавів на основі карбонітриду титану та вольфрамокобальтовими сплавами групи ТТК ці нові кермети відзначаються вищою твердістю при кімнатній температурі –  $HV_{10}=1840$ , при  $800^\circ C$  –  $HV_{10}=825$ , дещо нижчими значеннями  $\sigma_{зг}$  та  $K_{1C}$  (1200 МПа та  $5,3$  МПа $\cdot m^{1/2}$  відповідно) і вищою жаростійкістю при окисленні на повітрі при температурі  $1000^\circ C$  протягом 1 год. Такий комплекс властивостей робить їх перспективним матеріалом при токарній обробці сталей на швидкостях різання до 500 м/хв.

Вивченню структуроутворення в системі  $TiC_{0,5}N_{0,5}+(WC-5\%Co)+Ni-Co$  присвячена робота [32], у якій сплави отримували методами гарячого пресування і спікання в середовищі азоту чи кисню. Встановлено утворення кільцевої структури карбідних зерен: в центрі -  $Ti(C,N)$ , на периферії - твердий розчин  $(Ti, W)(C,N)$ , і що зв'язка є складною композицією приблизно стехіометричного складу  $(Ni_2Co)_2Ti(W)$ . Кермети,



отримані спіканням, мають вищу міцність і в'язкість, ніж гарячепресовані ( $\sigma_{зг}=1550$  і  $906$  МПа,  $K_{1C}=6,8$  і  $7,6$  МПа·м<sup>1/2</sup> відповідно).

Вплив карбіду танталу на твердість, міцність і різальні властивості сплавів TiCN-40% (Ni-Mo) і TiCN-30% (Ni-Mo)-WC досліджено у [33]. Підвищення міцності до  $\sigma_{зг}=1680$  МПа сплавів першої системи автори пояснюють міцністими властивостями К-фази або підвищеною міцністю міжфазових границь К-фаза – зв'язка. У цих сплавах К-фаза – це складний карбонітрид (Ti, Mo, Ta)CN з переважним вмістом танталу. Заміна частини карбіду вольфраму карбідом танталу сприяла підвищенню міцності, що виявилось в процесі дослідження різальних властивостей.

Вплив добавок карбіду гафнію на формування дрібнозернистої структури сплавів системи Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>)-Ni досліджено у [34]. Загалом, процеси структуроутворення порівняно з іншими карбідними системами, не мають суттєвих відмінностей. Формування твердих розчинів (Ti, Hf)C і (Hf, Ti)C відбувається при вмісті HfC не менше, ніж 20 % (по масі). У системі TiC-HfC-Ni визначальним є зрощування зерен карбіду титану, тоді як цього не виявлено в системі Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>)-HfC-Ni. Із досліджених Ti(C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>) фаз сплави на основі Ti(C<sub>0,3</sub>N<sub>0,7</sub>) мали найменше зрощування карбонітридних фаз завдяки їх високій стійкості при температурі спікання 1450°C.

Для заміни стандартних твердих сплавів були запропоновані карбонітриди Ti<sub>0,75</sub>Me<sup>V</sup><sub>0,25</sub>C<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> як основа нової групи БВТС [35], де Me - ванадій та ніобій, а зв'язка - Fe-Ni-Cr-Mo. Встановлено, що змочування твердої фази цементуючими сплавами погіршується, якщо концентрація заліза у зв'язці перевищує 45 %, або при вмісті молібдену до 6 і понад 14 % (мас.). Властивості композицій з карбонітридом титану-ванадію дещо нижчі, ніж на основі карбонітриду титану-ніобію, але вони обидва перспективні для практичного використання.

У роботі [36] пропонується твердий сплав на основі TiC-VC при співвідношенні TiC:VC 80/2-25/75. Зв'язка складається з металів групи - Cr,

Mo, W, Fe, Ni, Co. Замість карбідів можуть бути використані карбонітриди із співвідношенням C:N від 10/1 до 1/1. Високого рівня властивостей  $\sigma_{31}=1100$  МПа, HRA 93,5 можна досягти, використовуючи складну тугоплавку основу: 40% TiC, 20% TiN, 10% TaC, 10% NbC і незначну кількість зв'язки - 3% Co - 1% Ni [37]. Схожий сплав складу TiC - 20-40%, TiN - 5-20%, WC - 20-50%, Mo<sub>2</sub>C - 5-20% спікали при температурах 1400, 1600°C [38]. Зернистість структури – 3-8 мкм, проте зустрічались крупні зерна розміром до 10 мкм. Встановлено, що крупні частинки сповільнюють ріст тріщини при руйнуванні і підвищують ударну в'язкість інструменту.

Важливим при створенні твердих сплавів на основі карбідів і карбонітридів титану є вплив кисню на властивості тугоплавких сполук і композицій загалом. Останній може бути як у вигляді тонкого оксидного шару на поверхні пластинок, так і входити до складу карбідів і карбонітридів у процесі їх високотемпературного синтезу, тобто утворювати оксикарбіди та оксикарбонітриди.

При використанні тугоплавкої основи з оксикарбонітридів підвищуються твердість і зносостійкість сплавів, знижується адгезійна взаємодія тугоплавкої фази з поверхнею оброблюваного матеріалу [39]. Відомі сплави на основі складних сполук TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, де x+y+z=1. Як матеріал зв'язки використано Ni та Mo [40]. При покритті пластин шаром оксикарбонітридів титану товщиною 1-10 мкм атомне співвідношення C+N+O/Ti - 0,3-9,8 [41]. Цей поверхневий шар містить TiCNO, Ti<sub>2</sub>CNO і Ti, що значно підвищує експлуатаційні характеристики інструменту. Ефективним є багат шарове покриття [42]: внутрішній шар складається з одного або декількох компонентів TiN, Ti(C, N), Ti(C, N, O), Ti(N, O), проміжний, товщиною 0,01-2 мкм - TiC, TiN, Ti(C, N, O), Ti(NO), а зовнішній, товщиною 5-20 мкм – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. У цьому випадку одночасно реалізуються переваги як оксикарбонітридів, так і оксидної кераміки.

Відомі сплави на основі карбиду хрому з нікелевою зв'язкою (КХН) прості у виготовленні, мають високі значення твердості, зносо-, жаро- і

корозійної стійкості. Одним із шляхів підвищення якості цих сплавів є введення легуючих добавок, зокрема фосфору [43]. Виявлено, що 0,2% Р у складі цементуючої фази підвищує міцність на 30-40%, одночасно знижуючи температуру спікання на 100-150°C. Це відбувається внаслідок активування початкової стадії спікання сплавів, що забезпечує 80-90% об'ємної усадки вже при температурі спікання 1100°C. Оптимальна температура спікання сплавів Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Cr-Mo – 1350°C [44]. Однак легування фосфором, за даними [45], погіршує зносостійкість сплавів у струмені абразиву.

Дослідженню взаємодії заліза із карбідом хрому і сплавом КХНФ15 присвячено роботу [46]. Встановлено, що вона зводиться до хімічної взаємодії і розчинності, внаслідок чого утворюються складні карбідні фази і тверді розчини.

При легуванні цих сплавів [47] вольфрамом і молібденом подрібнюється їх структура, внаслідок чого підвищується твердість та знижується міцність на вигин. Кобальт підвищує розчинність металу в карбіді, що також знижує  $\sigma_{зг}$  до 480-500 МПа.

Ефективним є легування сплаву на основі Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> з нікелем боридом Ni у кількості 0,04-0,6% [48]. Бор подрібнює зерно, підвищує твердість, густину, високотемпературну міцність та зносостійкість. Розмір зерна – 1-2 мкм, твердість HRA 90.

Сплави на основі карбіду хрому використовують для технологічної оснастки при обробці металів тиском, зокрема прес-інструменту [49].

Суттєвим недоліком сплавів КХН, КХНФ, КХНХМ є відносно низька міцність, зумовлена значним ростом зерен, карбідної фази, що перешкоджає їх широкому промислового застосуванню.

При модифікуванні сплавів груп ВК, ВТК і ТН дисперсними частинками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і ZrO<sub>2</sub> (їх розмір 0,03–0,008 мкм) майже у 2 рази знижується внутрішнє тертя при обробці металів різанням [57]. За допомогою неруйнівних методів контролю встановлено кореляційну

залежність між параметрами мікроструктури (пористість, наявність вільного вуглецю і мікротріщин) і величиною внутрішнього тертя.

$Al_4C_3$  у кількості 0,15–8% суттєво покращує змочування TiN, TiCN, TiC (ZrC, HfC, VC, NbC) зв'язкою при рідиннофазовому спіканні [58].

Як диспергуючу добавку в сплави на подвійній основі вводили нітрид алюмінію [23]. Виявлено, що розмір карбідних зерен зменшується до 1-1,5 мкм, при цьому підвищуються фізико-механічні та експлуатаційні характеристики.

Аналіз літературних джерел свідчить, що вченими країн СНД розроблено широкий спектр БВТС на основі карбіду, карбонітриду та оксикарбонітриду титану, в основному з Ni-Mo зв'язкою, але практично промисловий випуск налагоджено лише марок ТН-20, КНТ-16, ЛЦК-20. Хімічний склад і фізико-механічні властивості сплавів подані в таблиці 1.10.

У різних джерелах значення основних фізико-механічних характеристик одних і тих же сплавів іноді суттєво відрізняються і навіть в публікаціях одних і тих же авторів в статтях, опублікованих в різний час, дані не співпадають (таблиця 1.11). Це підтверджує той факт, що в порошковій металургії надзвичайно важливими факторами, що впливають на властивості сплавів, є хімічний склад та стан вихідних компонентів, дотримання технологічних параметрів отримання сплавів, методика експериментів. Тобто все те, що становить поняття "відтворюваність" результатів.

Оскільки БВТС застосовуються здебільшого як матеріал різального інструменту, то важливими є рекомендації щодо вибору конкретних режимів різання при токарній обробці конструкційних та інструментальних сталей, чавунів, сплавів на основі нікелю і міді (таблиця 1.12). Крім стандартних БВТС, у цій таблиці представлено маловольфрамний твердий сплав ТВ4.

Таблиця 1.10 – Властивості БВТС

Марка сплаву	Склад сплаву % (маса)						Густина, г/см <sup>3</sup>	Твердість, HRA	Границя міцності на вигин $\sigma_{вг}$ , МПа	Границя міцності на стиск, $\sigma_{ст}$ , МПа	Модуль поздовжньої пружності, $E \cdot 10^{10}$ МПа	Коефіцієнт лінійного розширення, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$
	Ti	TiN	Ni	Mo	Зв'язка	Інші						
ТН20	79		15	6			5,5	91	1150	3500	41	7,1
ТН25	74				26		5,7	90	1300	3450	40	7,6
ТН30	70				30		5,9	89	1400	3400	40	8,2
ТН-20П*	80		14	6			5,6	91	1300			
ТН-25П*	74		19	7			5,7	90	1500–1800			
КНТМЗОА	26	42			32		5,8	88	1500	3300	39	8,5
КНТМЗОБ	43	25			32		5,9	87,5	1750	3350	40	8,7
ТМ1	–	90	5	5	–		5,8	91,5	800	–	–	–
ТМ3		64	21	15	–		5,9	83	1200	–	–	7,8
ТМ20	79	–	15	6	–		5,5	89,5	1000	3500	40	7,1
КНТ16		74	19,5		–		5,8	90	1300	3900	42	7,6
КНТ12				6,5	–		5,7	92	1250	–	44	–
КНТ20					–		6,2	90	1550	–	39	–
КНТ30					–		6,4	88,5	1700	–	35	–
ТНМ-1	30		17	3	–		5,6	9	1150	–	–	–
ТНМ-2	60		30	10	–		6,3	89	1400	–	–	–
КТС	70	–	18	12			5,8	92	1300	4500	42,6	–
КТС-1Н	+						5,7	91–92	1200–1400	3600–3800	42,5	–
КТС-2	70				30Ni–Mo		6,0	–	1300	–	–	–
КХФН15		–	–	–	15		6,9	83	1100	2800	34,0	–
АНТ	75	–	13,5	–	4,5 Cr	5VC, 2AlN	5,1–5,3	91,5	1030–1260	3300–3800	–	8,9
КТН30							6,1–6,3	89,9	1410		43	11,4
ЛЦК20			+	+		TiC <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub>		90–90,5	1650–1880			

\* – Плаковано молібденом

Таблиця 1.11 – Властивості БВТС згідно з різними літературними джерелами

Марка сплаву	Густина	Твердість HRA	Границя міцності на вигин, $\sigma$ зг, МПа	Границя міцності на стиск, $\sigma$ ст, МПа	Модуль позовжної довшньої пружності, $E \cdot 10^{10}$ Па	Коефіцієнт лінійного розширення, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$
ТН20	5,5	91,0	1150	3500	41	7,1
	5,6	91,0	1120	-	-	-
	5,5-5,6	>90,0	>1050	-	-	-
	5,5	91	1200	-	39,7	8,5-9,0
КНТ16	5,8	90	1200	-	41	8,5-9,0
	5,8	90,0	1300	900	42	7,6
	5,8	89,0	1680	3300	-	-
	5,5-5,6	89,0	>1200	-	-	-
ЛЦК20	6,1-6,3	90-90,5	1650-1880	-	-	-
	6,1	89	>1200	-	-	-
КТС	5,8	90-92	1000-1200	-	-	-
	5,8	92,0	1300	4500	42600	-

Як видно, сплави на основі карбонітриду титану типу КНТ-16, ОКНТ-16 і ЛЦК-20, також знайшли широке промислове застосування. Легування металоїдної підґратки титану азотом ( $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ ) дозволило у 1,5 рази збільшити зносостійкість сплаву КНТ-16 [11]. Основним виробником сплавів ЛЦК у країнах СНД є Кіровоградський завод твердих сплавів (Росія), а сплави групи КНТ успішно випускаються Державним інструментальним центром твердих сплавів "Світкермет" (м. Світловодськ, Україна).

Крім металообробки такі сплави використовуються як пари тертя підвищеної зносостійкості у хімічному машинобудуванні замість сплаву ВК8. Вони придатні для застосування у волоках, витяжних штампах, розпилувальних соплах, матрицях прес-форм, де можна реалізувати такі їх властивості, як висока стійкість до адгезійної взаємодії, низький коефіцієнт тертя та підвищена окалиностійкість.

Отже, потенційні можливості і діапазон використання безвольфрамівих твердих сплавів будуть суттєво розширені як за рахунок удосконалення хімічного складу - шляхом використання складної тугоплавкої основи, ускладнення металічної зв'язки, введення диспергуючих та активуючих процес структуроутворення добавок, так і використання нових технологічних підходів у формуванні структури: створенням багатошарових, градієнтних наноматеріалів та ін.

Таблиця 1.12 – Режими різання інструменту, оснащеного безвольфрамівими твердими сплавами, при токарній обробці [70]

Оброблювані матеріали		Сплав	V, м/хв	t, мм	S, мм/об
Група	Марки				
Сталі якісні конструкційні	Сталі 08,10,15,20,30,35,45,50,60,65	ТН20	100-350	0,2-0,3	0,05-0,3
		КНТ16	80-250	0,5-0,6	0Д 0-0,5
		ТВ4, ЛЦК20	60-150	4,0-10,0	0,30-1,0
Сталі леговані конструкційні, з підвищеним вмістом марганцю, хромисті	15Г,20Г, 30Г, 40Г, 15Х,20Х, 40Х,45Х, 35Г2, 40Г2	ТН20	70-200	0,2-0,3	0,05-0,3
		КНТ16	50-180	0,5-6,0	0,10-0,5
		ТВ4, ЛЦК20	50-120	4,0-10,0	0,30-0,8
Сталі хромо-нікелеві, хромо-марганцеві	20ХН, 40ХН, 12ХН2, 12ХН3А, 20Х2Н4, 15ХГ, 25ХГТ, 30ХГТ, 25ХГМ	ТН20	80-160	0,2-2,0	0,05-0,2
		КНТ16	50-160	0,2-5,0	0,05-0,4
		ТВ4, ЛЦК20	50-100	2,5-6,0	0,1-0,6
Сталі хромонікель-моліб-денові, хромокремнієво-марганцеві	20ХН2М, 38Х2Н2МА, 18Х2Н4МА, 30ХГС, 35ХГСА, 30ХГСН2А	ХН20	80-160	0,05-2,0	0,05-0,3
		КНХ16	70-130	1,5-4,0	0,1-0,5
		ТВ4	70-150	2,0-5,0	0,2-0,6
Сталі шарикопідшипникові, інструментальні леговані, інструментальні швидкорізальні	ШХ15, ПШ15СГ, 9ХВГ, ХВГ, ХВ, Р6М5, Р6М5К5, Р9К5	ХН20	70-160	0,1-2,0	0,05-0,3
		КНТ16	50-120	0,5-0,4	0,1-0,4
		ХВ4	50-100	2,0-5,0	0,2-0,4
Перамалой	50НП	ТН20	70-170	0,5-3,0	0,1-0,5
Нікель	Н2, Н3	КНХ16	70-150	0,5-4,0	0,1-0,6
Латунь, бронза	Л63,ЛС59, БрАЖМц 10-3-1,5	ХН20	50-200	0,5-2,5	0,08-0,2
		КНХ16	50-170	0,5-3,0	0,08-0,3
Чавун	СЧ25	ХН20	70-130	2,0-3,0	0,08-0,1
	СЧ30	КНХ16	70-120	2,0-4,0	0,1-0,2
	КЧ30	КНХ16	120-300	1,0-2,0	0,01-0,15

### 1.3.2 Потрійні і багатокомпонентні сплави

У роботі Кіффера і Кьольбля [110] наведена схема потрійних, четверних і багатокомпонентних безвольфрамових сплавів з карбідів металів груп IVa - VIa періодичної системи (таблиця 1.13).

Таблиця 1.13 – Схема утворення сплавів

Основа	Добавки	
Група IVa (Ti-ZrC-Hf) 50% і більше	Група Va (VC-NbC-Ta) 0-50%	Група VIa (Mo <sub>2</sub> C) 0-30%
Група Va (VC-NbC-Ta) 50% і більше	Група IVa (TiC-ZrC-Hf) 0-50%	Група VIa (Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ) 0-10%

У цій схемі основними карбідами є карбіди металів групи IVa або карбіди металів групи Va. Потрійні сплави можуть бути утворені із двох груп періодичної системи або із трьох карбідів металів групи IVa або Va. Карбіди хрому і молібдену навряд чи придатні як основні карбіди для різальних сплавів через недостатню твердість і велику крихкість.

Дослідження потрійних і четверних безвольфрамових сплавів показали, що розроблені Кіффером сплави на основі карбіду титану і карбіду ванадію мають особливе технічне значення. Ці сплави як замітники і з економічної точки зору становлять найбільший інтерес. Практичні дослідження сплавів TiC-VC-NbC, TiC-VC-TaC і TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C показали, що при правильному дозуванні третього карбіду ці сплави мають істотні переваги перед бінарними сплавами з карбіду титану і сплавами з карбіду ванадію як з точки зору їхнього виробництва, так і застосування. Занадто низькі чи занадто високі добавки не дають ніяких результатів або навіть позначаються негативно.

Досліджували також потрійні системи TiC-NbC-TaC, TiC-VC-TaC, TiC-VC-NbC і TiC-TaC-Mo<sub>2</sub>C. У таблиці 1.14 наведені властивості деяких досліджених сплавів. Із четверних сплавів, на думку Кіффера і Кьольбля



[111], технічне і економічне значення мають сплави, до складу яких входять: 45–65% TiC, 5–10% VC, 3–25% NbC, 1–20% Mo<sub>2</sub>C та 10–15% металу із групи заліза.

Таблиця 1.14 – Властивості потрійних безвольфрамівих твердих сплавів з різними типами зв'язки

Склад, %				Кількість зв'язуючого металу, %	Густина, г/см <sup>3</sup>	Твердість, <i>HRA</i>	Границя міцності на вигин, МПа
TiC	VC	NbC	TaC				
72	–	6	12	10Co	5,7	91,5	850–1000
45	–	15	30	10Co	6,6	90,5	800–900
18	–	24	48	10Co	7,7	90	750–850
61,6	17,6	8,8	–	9Fe + 3Ni	6,28	92,5	800–900
59,5	17	8,5	–	11Fe + 4Ni	6,29	92	800–900
61,6	17,6	8,8	–	12Co	6,28	93	700–800
60,9	8,7	17,4	–	9Fe+3Ni+1 Cr	5,6	90,5	600–700
53	20	10	5Mo <sub>2</sub> C	6Fe+3Ni +3Co	6,3	92	1000–1050

Вони спікаються краще, ніж відповідні сплави на основі TiC–VC без NbC і Mo<sub>2</sub>C, і тому можуть бути виготовлені з більшою надійністю й без гарячого пресування. По границі міцності на вигин ці сплави перевершують відповідні бінарні сплави. Сплав з 53% TiC, 20% VC, 10% NbC і 5% Mo<sub>2</sub>C (таблиця 13) по зносостійкості і надійності при виготовленні та застосуванні досить близький до сплаву WC–TiC–Co складу 78/16/6. Згідно Кіфферу і Кьольблю [112], цей сплав, отриманий звичайним спіканням, має твердість 91–92 *HRA* і границю міцності на вигин 900–1050 МПа.

#### 1.4 Постановка задачі дослідження

**Мета і завдання дослідження.** Встановити закономірності формування структури і властивостей твердих сплавів на основі карбіду титану з добавками карбідів ванадію, ніобію, молібдену і нікель-хромової зв'язки.

Відповідно до поставленої мети було сформульовано такі завдання:

– дослідити особливості ущільнення порошків крихких матеріалів при пресуванні з врахуванням форми їх частинок;

– з’ясувати зміну структурного стану твердих сплавів на основі карбїду титану з нікель-хромовою зв’язкою в залежності від добавок карбїдів молібдену, ванадію та ніобію, а також вмісту нікель-хромової зв’язки і методу спікання сплавів;

– дослідити взаємодію частинок порошків різних карбїдів з утворенням їх твердих розчинів в процесах спікання та гарячого пресування з варіюванням температури і часу витримки;

– за результатами дослідження закономірностей усадки сумішей карбїдних та металевих порошків при спіканні та неізотермічному гарячому пресуванні провести кількісний аналіз кінетики ущільнення твердих сплавів на основі карбїду титану у вказаних процесах у рамках об’ємної в’язкої течії пористого тіла;

– дослідити фізико-механічні та функціональні властивості твердих сплавів на основі карбїду титану;

– на основі отриманих результатів провести оптимізацію складу твердого сплаву на основі карбїду титану і технології його виготовлення з метою отримання належного рівня фізико-механічних та функціональних властивостей виробів з нього.

*Об’єкт дослідження:* процеси ущільнення, консолідації та формування структури й властивостей твердих сплавів на основі карбїду титану з нікель-хромовою зв’язкою.

*Предмет дослідження:* Залежність структури та властивостей твердих сплавів на основі карбїду титану від легуючих добавок, складу зв’язки, а також технологічних умов їх виготовлення.

*Методи дослідження:* металографічний, мікрорентгеноспектральний, рентгеноструктурний, фрактографічний аналізи; растрова та просвічуюча електронна мікроскопія; випробування на твердість, мікротвердість, міцність на вигин та стиснення, тріщино-, зносо- та термостійкість твердих сплавів;

реологічний аналіз ущільнення порошкових сумішей при холодному пресуванні, а також кінетики ущільнення пористого твердого сплаву при спіканні під тиском.

### **Висновки до розділу 1**

1. Тверді сплави на основі карбіду титану з добавками карбідів молібдену, ванадію та ніобію, з нікель-хромовою зв'язкою відзначаються високим рівнем фізико-механічних та експлуатаційних властивостей та відносяться до перспективних матеріалів для виготовлення різального інструменту та деталей з підвищеною зносостійкістю, що працюють в умовах підвищених температур.

2. Карбід титану з економічної і технологічної точок зору та за рівнем фізико-механічних властивостей є придатною основою для створення стійких до зношування та жаростійких безвольфрамкових твердих сплавів.

3. Введення карбіду ніобію, молібдену, ванадію до сплавів на основі карбіду титану покращує змочуваність карбіду титану нікелем, сприяє підвищенню механічних властивостей, жаростійкості та різальних характеристик сплавів.

4. Введення хрому до твердих сплавів на основі карбіду титану з нікелевою зв'язкою призводить до зменшення температури утворення рідкої фази та сприяє підвищенню стійкості до зношування, термо- та жаростійкості.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Характеристика вихідних матеріалів

Для отримання твердих сплавів були використані порошки карбідів титану, молібдену, ванадію та ніобію марки "Ч" виробництва Донецького заводу хімреактивів, хрому ПХ-2М та нікелю ПНЭ-1.

Порошки карбідів для отримання сплавів вибирались за умови, що вміст вільного вуглецю становить не більше 0,3 (мас.)%, а вміст сірки не більше 0,003 (мас.)%. Період гратки вихідних матеріалів та хімічний склад наведені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика вихідних порошків

№	Найменування матеріалу	Хімічний склад, мас.%						Період гратки, нм
		Me	C <sub>заг.</sub>	C <sub>віль.</sub>	N	O	S	
1	Карбід титану ТУ 036462-74	79,8	19,5	0,27	–	0,31	<0,003	a=0,43205
2	Карбід ванадію ТУ 036462-74	81,5	17,2	0,90	–	0,25	<0,003	a=0,43000
3	Карбід молібдену ТУ 036462-74	93,4	6,1	0,15	–	0,20	<0,003	a=0,47320 c=1,57670
4	Карбід ніобію ТУ 036462-74	91,2	8,7	0,15	0,12	0,03	<0,003	a=0,44675
5	Нікель ПНЭ-1 ГОСТ 9722-79	99,8	0,03	–	–	–	<0,003	a=0,35234
6	Хром ПХ-2М ТУ 11474-75	99,8	0,05	–	–	–	<0,003	a=0,28846

#### 2.2. Технологічний процес одержання сплавів

Сплави готували за двома технологічними варіантами, стандартним [80], з додатковою операцією отримання твердого розчину (Ti, Nb, Mo, V)C. Основні операції технологічного процесу виготовлення сплавів приведені на рис. 2.1.

Для виробництва сплавів відсіювали фракції порошків (сито 0056) із

розміром частинок, що не перевищують 60 мкм. Шихту готували в розрахунку на отримання сплавів заданого складу. З метою ведення у роботі загальної нумерації усіх досліджуваних сплавів у таблиці 2.2 наведено експериментальний номер сплаву №<sub>спл.</sub> та відповідний йому хімічний склад.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад та адитивна густина досліджуваних сплавів

№ спл.	Склад сплаву, % (по масі)						Адитивна густина, кг/м <sup>3</sup>
	TiC	NbC*	VC*	Mo <sub>2</sub> C*	Ni	Cr	
1	80	–	–	–	16	4	5,4836**
2	75	5	5	5	8	2	5,6733**
3	67	5	5	5	14,4	3,6	6,1863***
4	61	5	5	5	19,2	4,8	5,9664***
5	75	5	5	5	8	2	5,6733****
6	67	5	5	5	14,4	3,6	6,1863****
7	61	5	5	5	19,2	4,8	5,9664****
8	75	5	5	5	8	2	5,6733*****
9	67	5	5	5	14,4	3,6	6,1863*****
10	61	6	4	6	19,2	4,8	5,9664*****

\* карбіди ніобію, ванадію та молібдену у сплав вводили як у вигляді чистих карбідів, так і у вигляді твердих розчинів

\*\*сплави, отримані методом вакуумного спікання за стандартною технологією

\*\*\* сплави, отримані методом вакуумного спікання з попереднім одержанням твердого розчину

\*\*\*\* сплави, отримані методом гарячого пресування за стандартною технологією

\*\*\*\*\* сплави, отримані методом гарячого пресування з попереднім одержанням твердого розчину

Порошки карбідів, металів та добавок у кількостях, що відповідають визначеному складу сплаву, розмелювали в середовищі ацетону до отримання гомогенної суміші. З метою забезпечення високої гомогенності та дрібнозернистості структури сплаву мокре розмелювання проводили протягом 72 годин, відповідно до рекомендацій роботи [21]. Як відомо [20], збільшення часу подрібнення призводить до зменшення розміру карбідного зерна в спечених композитах TiC-Ni-Cr та зростання їх міцності.

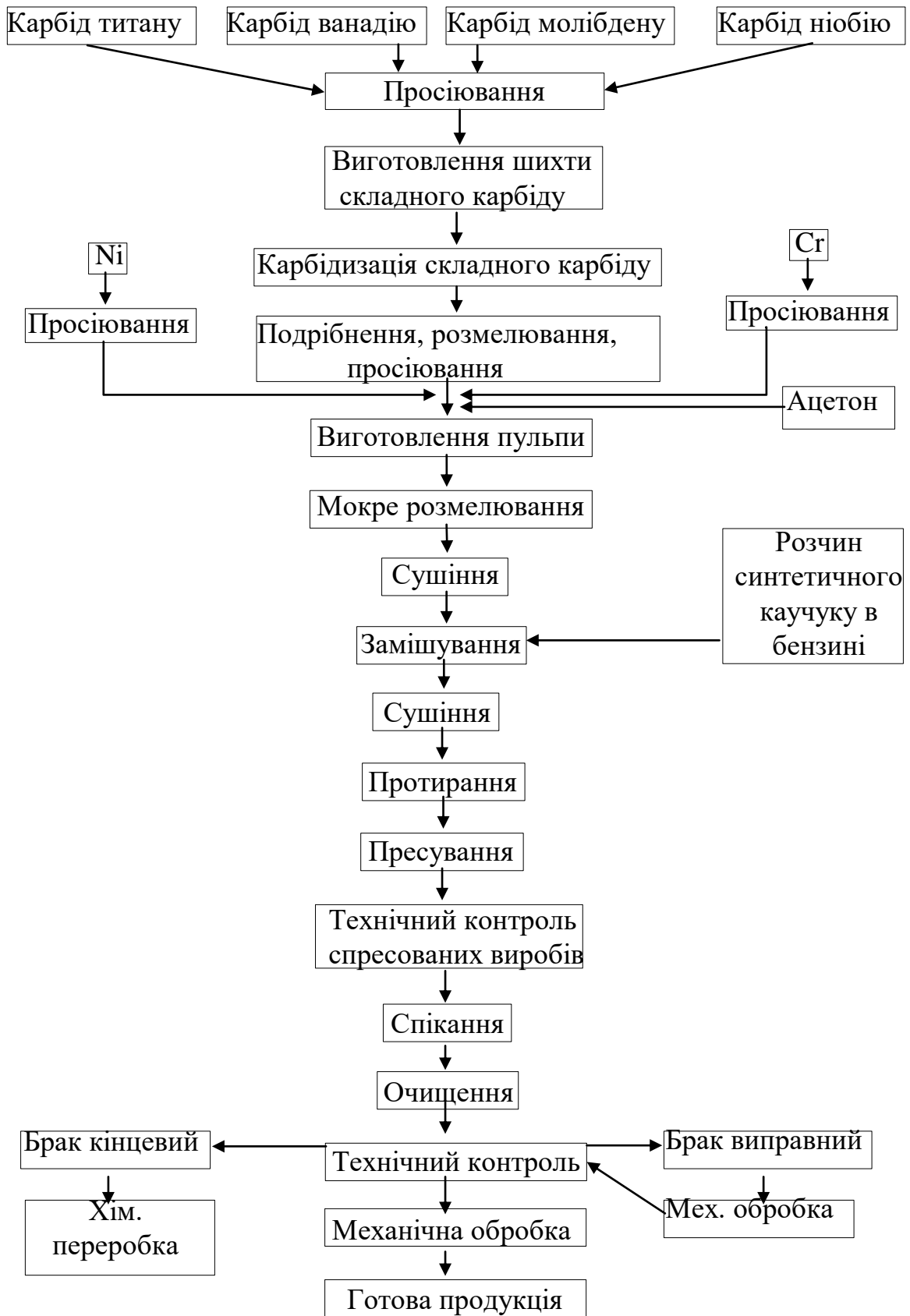


Рис. 2. 1 Технологічна схема виготовлення твердих сплавів.

Розмелювання сумішей порошоків у кульковому млині проводилося при наступних параметрах: величина завантаження сумішшю та кульками складала 0,3-0,45 від об'єму барабану (барабан діаметром 0,15 м, об'ємом 0,002 м<sup>3</sup> виготовлено із вуглецевої сталі та футеровано твердосплавними пластинами сплаву ТН-20). Швидкість обертання – 60% від критичної швидкості, діаметр твердосплавних кульок (сплав ТН-20) – 4–8 мм та співвідношення маси суміші та кульок - 1:7 прийнято згідно рекомендацій роботи [20]. Після вивантаження шихта підсушувалась у сушильній вакуумній шафі при температурі 70–80<sup>0</sup>С, а потім протиралась через сітку №008–1.

Дисперсність частинок розмелюваної суміші контролювали методами просвічуючої електронної мікроскопії. Критерієм оцінки ступеню розмелювання суміші була наявність у ній переважної кількості частинок із середнім розміром до 0,3 мкм. На рис. 2.2 показано зображення та розподіл за розмірами частинок суміші сплаву №<sub>спл</sub>8 після розмелювання протягом 72 годин. Частинки після розмелювання мають неправильну та осколкову форму (рис. 2.2 а, б) та підпорядковуються нормально – логарифмічному розподілу (рис.2.2). Визначено, що середній розмір частинок – 0,25 мкм.

Перед операцією холодного пресування зразків для підвищення міцності пресовок, зменшення внутрішнього тертя та тертя порошку об стінки прес-форми в шихту вводили пластифікатор – 4%-ий розчин синтетичного каучуку в бензині. Після введення пластифікатора шихта повторно протиралась через сітку №0315–063 та поступала на пресування.

Пресування заготовок проводили на гідравлічному пресі моделі П6326 зусиллям 0,6 МН при тиску пресування 120-200 МПа. Пресовки контролювали на наявність радіальних тріщин, розшарування, осипаних кромок. Густина пресовок становила 65% теоретичної густини.

Спикання проводили у високотемпературній печі СНВ 1.3.1/20И1 при тиску  $1,33 \cdot 10^2$  Па. Важливим технологічним фактором процесу спикання сплавів на основі карбиду титану є тепловий режим. Експериментально встановлено [80], що оптимальною швидкістю нагріву є 3–5<sup>0</sup>С/хв. Сплави

спікали за наступним режимом: нагрів зразків із швидкістю  $2\text{--}3^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$  до температури  $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ ; витримка при цій температурі 60 хв. з метою видалення пластифікатора; нагрів до температури  $1200^{\circ}\text{C}$  з швидкістю  $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$ ; подальший нагрів до температури спікання ( $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ ) з швидкістю  $6\text{--}8^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$ ; остаточне спікання протягом 10–60 хв. та охолодження з піччю з швидкістю  $15^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$  Типові теплові режими процесу спікання, що використовувалися у технологічному процесі виробництва сплавів приведені на рис. 2.3 (температура та тривалість спікання змінювали). Більш економічним та ефективним є спікання по режиму 2, що дозволив об'єднати операції попереднього та остаточного спікання.

При недостатній витримці (менше 40 хв.) при температурах  $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$  пластифікатор частково залишається в сплаві та розкладаються при більш високих температурах ( $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ ). Газоподібні продукти розпаду пластифікатора, випаровуючись, зумовлюють пористість сплаву. Різкий підйом температури в інтервалі  $800\text{--}1300^{\circ}\text{C}$  може привести до короблення поверхні виробу та підвищення залишкової пористості в серцевині виробу. Приведені режими спікання дають економію в часі, а також призводять до зниження енергетичних затрат у порівнянні з традиційними режимами, що використовуються у виробництві твердих сплавів.

Другий технологічний варіант (варіант Б) для сплавів на основі  $\text{TiC} - \text{NbC} - \text{Mo}_2\text{C} - \text{VC}$  додатково включав операцію, що забезпечувала отримання твердого розчину  $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{V})\text{C}$  (рис. 2.1). Для цього порошки карбідів шихтували у потрібному співвідношенні та перемішували у кульовому млині. Далі отриману суміш карбідів підсушували і формували у штабики та проводили їх ізотермічний відпал у вакуумі при температурі  $1550^{\circ}\text{C}$  протягом двох годин. Отримані спеки очищали від обезвуглецьованого шару, подрібнювали та просівали. Процес утворення твердого розчину карбідів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу.



## **2.3 Методи дослідження сплавів**

### **2.3.1. Дослідження структури, фазового та хімічного складу сплавів**

#### Мікроструктурний аналіз

Дослідження мікроструктури проводили методами оптичної, растрової та просвічуючої електронної мікроскопії.

Аналіз мікроструктури сплавів проведено за стандартною методикою металографічного дослідження твердих сплавів [100]. Дослідження мікроструктури включало: визначення видимої пористості за еталонними фотографіями, визначення наявності вільного вуглецю, оцінювання розмірів зерен карбідної фази. Спостереження проводили на оптичних мікроскопах МИМ–10 та “Неофот-2” при збільшенні від 100 до 2000 разів та скануючих електронних мікроскопах "Camscan 4DV" та “Tesla” при збільшенні до 4000 разів. Вивчення структури окремих фаз методом растрової електронної мікроскопії проведено в режимі зображення фазового контрасту, шляхом роздільного детектування сигналів від відбитих електронів.

#### Фрактографічний аналіз

Характер руйнування сплавів досліджено на зразках розміром 5x5x35 мм зруйнованих під час визначення границі міцності на вигин за трьохточковою схемою із швидкістю переміщення траверси випробувальної машини 0,2 мм/с. Злами досліджено на макро- та мікрорівні на оптичному металографічному мікроскопі та растровому електронному мікроскопі "Camebax" при збільшенні від 100 до 4000 раз.

#### Рентгеноспектральний мікроаналіз

Визначення хімічного складу поверхонь зразків, а також різних фаз проводилось з використанням методу рентгеноспектрального мікроаналізу [101]. Метод рентгеноспектрального мікроаналізу базується на реєстрації рентгенівськими спектрами емісійного рентгенівського випромінювання,

генерованого пучком первинних електронів з енергіями 1-50 кеВ, сфокусованих на зразку в пляму розміром не більше 1 мкм. Випромінюваний рентгенівський спектр складався із неперервного спектру рентгенівського випромінювання, який включає рентгенівські промені усіх значень енергії, та з ліній характеристичного рентгенівського випромінювання (відомих, як ряд ліній К-, L- та М-серій). Вимірювання довжини хвиль та інтенсивностей характеристичних ліній рентгенівського випромінювання дозволяє однозначно ідентифікувати хімічний склад зразка [102].

Методика кількісного рентгеноспектрального мікроаналізу ZAF-4/FLS, що використовувалась в даній роботі, заснована на використанні еталонів відомого складу. При проведенні кількісного мікроаналізу визначалась величина відношення інтенсивностей рентгенівського випромінювання досліджуваного елемента у зразку та в еталоні. Визначення інтенсивності рентгенівського випромінювання як в зразку, так і в еталоні проводилось у однакових експериментальних умовах.

Через високу дисперсність структури сплавів для дослідження хімічного складу окремих фаз готували спеціальні зразки. Для цього технологічну операцію розмелювання сумішей у кульовому млині скорочували до 6 – 24 годин. В результаті розмір карбідних зерен після спікання становив 3–8 мкм, що є достатнім для проведення мікроаналізу. Оскільки навіть для отриманого крупнозернистого сплаву товщина прошарків металевої фази була співрозмірна з роздільною здатністю мікроаналізатора, для визначення складу металевої фази було виготовлено окремий сплав із більшою кількістю зв'язки.

#### Рентгенівський фазовий та структурний аналіз

Рентгенофазове дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматичному  $\text{CuK}_\alpha$  - випромінюванні, анодному струмі 20 мА і напрузі на трубці 30 кВ. Запис ліній відображення здійснювали в скануючому режимі

з цифровою реєстрацією імпульсів (крок сканування 0,1°). Рентгеноспектральний мікроаналіз проводили на скануючому растровому електронному мікроскопі "Camscan 4DV" при збільшенні до 3400 разів, а фрактографічний аналіз - на мікрорівні на цьому ж мікроскопі.

### **2.3.2 Дослідження фізико-механічних властивостей**

Густина вимірювали гідростатичним зважуванням. Дослідження міцності на вигин і стиск проводили на універсальній випробувальній машині Instron-1195M. Твердість по Роквелу HRA вимірювали під навантаженням 589 Н. Величину критичного коефіцієнта інтенсивності напруги  $K_{Ic}$  (тріщиностійкість) визначали методом втискування при навантаженні на індентор 100 Н за методикою [73]. Термостійкість визначали за кількістю теплосмін в інтервалі температур 1000-20°C на повітрі до появи першої тріщини на одному з п'яти зразків. Коефіцієнт тертя і інтенсивність зносу (мкм/км) визначали за схемою "вал - зразок" при навантаженні 2 МПа і швидкості ковзання 12-14 м/с за методикою [74]. Матеріал валу - сталь 45.

### **2.3.3 Дослідження експлуатаційних властивостей**

Дослідження різальних властивостей кермету проводились при обробці різанням сталі 40Х. Із сплаву виготовлялися багатогранні різальні пластини трьох-, чотирьох-, п'яти- і шестигранної форми з отворами та зі стружечними канавками. Кріплення багатогранних пластин в державці різця здійснювалася механічно Г-подібним прихватом із забезпеченням беззazorного з'єднання в місці прилягання шліфованих опорних поверхонь пластини і державки різця [75].

Дослідження проводились при точінні заготовок на токарно-гвинторізному верстаті мод. 16К20. Зношування пластин проходило переважно по задній поверхні, що і було прийнято за критерій оцінки різальних властивостей. Вимірювання величини зношування проводили за

допомогою лінзи при 24-кратному збільшенні. Крихкий характер зношування пластин із кермету проявлявся в більшій мірі, ніж у стандартного сплаву Т15К6. Тому параметри режиму обробки за умови найбільшої стійкості інструменту отримали в результаті розрахунку динамічної стійкості процесу точіння [75].

## РОЗДІЛ 3

### ОСОБЛИВОСТІ УЩІЛЬНЕННЯ ПОРОШКІВ КРИХКИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ПРЕСУВАННІ

#### 3.1 Незворотна деформація частинок порошкового матеріалу

Незворотна деформація частинок порошкового матеріалу в процесі пресування при кімнатній температурі супроводжується їх деформаційним зміцненням [77 - 83]. У випадку крихких матеріалів поряд з деформаційним зміцненням відбувається також і їх руйнування [81, 83, 84]. Дроблення частинок, викликане їх руйнуванням, призводить до деякого подрібнення порошкового тіла, що сприяє активації наступного спікання. Вплив прокатки як одного з видів пресування на структуру і властивості порошку нітриду алюмінію і гарячепресованого матеріалу на його основі досліджено в роботах [83, 84]. При цьому встановлено, що подрібнення порошку і деформаційне зміцнення його частинок впливають на процес ущільнення матеріалу при спіканні під тиском і підвищення його механічних властивостей.

Наприклад, вплив прокатки як одного з видів тиску на структуру і властивості порошку нітриду алюмінію та гарячепресованого матеріалу на його основі досліджено в роботах [83, 84]; при цьому встановлено, що подрібнення порошку і його деформація активує процес ущільнення матеріалу при спіканні під тиском та підвищує його механічні властивості.

Для отримання повної інформації про ущільнення порошкового тіла і зміцнення матеріалу його частинок при пресуванні доцільно використовувати безперервний запис кривої ущільнення. Такий запис може бути реалізовано за допомогою електронного пристрою, вбудованого в машину для механічних випробувань матеріалів.

Досліджено ущільнення в процесі безперервного підвищення тиску при холодному пресуванні в прес-формах порошків крихких матеріалів:

- 1) карбідів титану, ванадію, молібдену (кожний окремо);
- 2) сумішей вище перелічених карбідів з карбідом ніобію, нікелем і

хромом.

По кривим безперервного запису ущільнення проведено розрахунок залежності середніх квадратичних напружень від середніх квадратичних деформацій порошкових тіл [79], що дозволяє простежити особливості ущільнення зазначених тіл при пресуванні.

### **3.2 Комп'ютерний Фур'є-аналіз форми частинок**

Для дослідження були взяті порошки карбідів титану, ванадію, молібдену; суміші порошоків карбідів титану, ванадію, молібдену і ніобію, нікелю та хрому з розрахунку вмісту 10 і 24% (мас.) Ni-Cr (4: 1). Дослідження проводили на універсальній машині для механічних випробувань матеріалів (тип 12.31-10 виробництва НІКІМП, Москва, Росія).

Упаковка частинок порошку при засипці в прес-форму і подальше ущільнення порошкового тіла залежить від форми його частинок і гранулометричного складу [86 - 91]. У даній роботі був використаний комп'ютерний Фур'є-аналіз форми частинок. Чим більше шорсткість поверхні і більш нерегулярна форма частинок, тим нижче щільність упаковки. Упаковка частинок порошку визначає подальшу поведінку їх ансамблю при подальшому ущільненні в процесах пресування і наступного спікання, включаючи змочування і твердофазну взаємодію.

Цей метод виходить з того, що окружність є найпростішою формою двомірного (плоского) зображення. У полярних координатах окружність з початком в центрі ваги характеризується радіусом  $R$ , який має постійні значення в межах зміни полярного кута  $\theta$  від 0 до  $2\pi$ . При відхиленні форми зображення від форми окружності виникають коливання величини радіус-вектора, проведеного з центру тяжіння (центроїда) зазначеного зображення, зі зміною полярного кута, який в правій системі координат відраховують проти годинникової стрілки (як це прийнято в тригонометрії). Для аналізу було відібрано по 7 частинок кожного порошку. Аналіз проведено з використанням радіально-дугового методу, як найбільш універсального та

придатного для випадку, коли контур зображення має складки чи впадини. При цьому радіус-вектор  $R$  виражають як функцію нормалізованої довжини дуги  $s$ :

$$s = 2\pi \left( \frac{l}{L} \right); \quad l_i = \sum_{i=1}^N \sqrt{(\Delta x_i)^2 + (\Delta y_i)^2}; \quad L = \sum_{i=1}^N l_i, \quad (1)$$

де  $l$  – довжина дуги;  $L$  – периметр замкнутого профілю зображення. При цьому безрозмірна величина  $s$  є аналогом кута.

Розгортку контуру зображення по нормалізованій довжині дуги  $s$  апроксимують дискретним рядом Фур'є:

$$R(s) = a_0 + \sum_{k=1}^m (a_k \cos ks + b_k \sin ks), \quad (2)$$

де  $a_0$  – середній радіус частинки;

$$a_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i; \quad a_k = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n R_i \cos ks_i; \quad b_k = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n R_i \sin ks_i. \quad (3)$$

Інваріантні дескриптори Фур'є:

$$C_k = \frac{1}{2a_0} \sqrt{a_k^2 + b_k^2}, \quad (4)$$

середній радіус  $a_0$  та еквівалентний радіус  $r_0$ , що відповідає радіусу окружності, рівної периметру зображення частинки:

$$r_0 = \sqrt{a_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m (a_k^2 + b_k^2)}, \quad (5)$$

а також фактор форми:

$$L_0 = a_0 / r_0 \quad (6)$$

визначають характеристики форми частинки. Коефіцієнти ряду Фур'є (2) визначали по формулам (3) при значеннях  $m = 16$  і  $n = 64$ .

Фур'є-дескриптори форми  $C_k$  є інваріантними до положення зображення в

полі зору і характеризують тільки форму контуру частинки. Низькочастотні компоненти  $C_k$  визначають загальне відхилення форми зображення частинки від форми кола, а високочастотні дають шорсткість контуру. На рис. 3.1 – 3.4 представлені типові плоскі зображення частинок порошків карбідів титану і молібдену і відповідні їм Фур'є-дескриптори форми частинок з позначенням їх центру ваги (центроїда) у вигляді перехрестя (+).

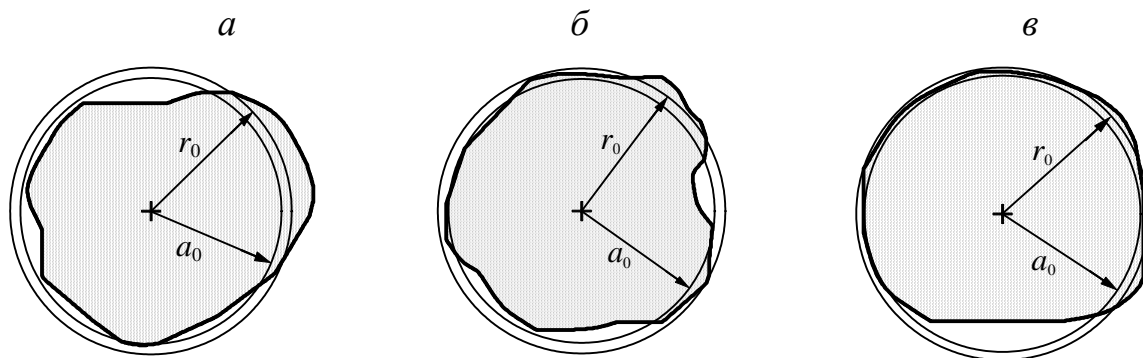


Рис. 3.1. Зображення контурів частинок порошку карбіду титану:  $a_0$  – середній радіус частинки,  $r_0$  – еквівалентний радіус окружності, рівної периметру зображення частинки.

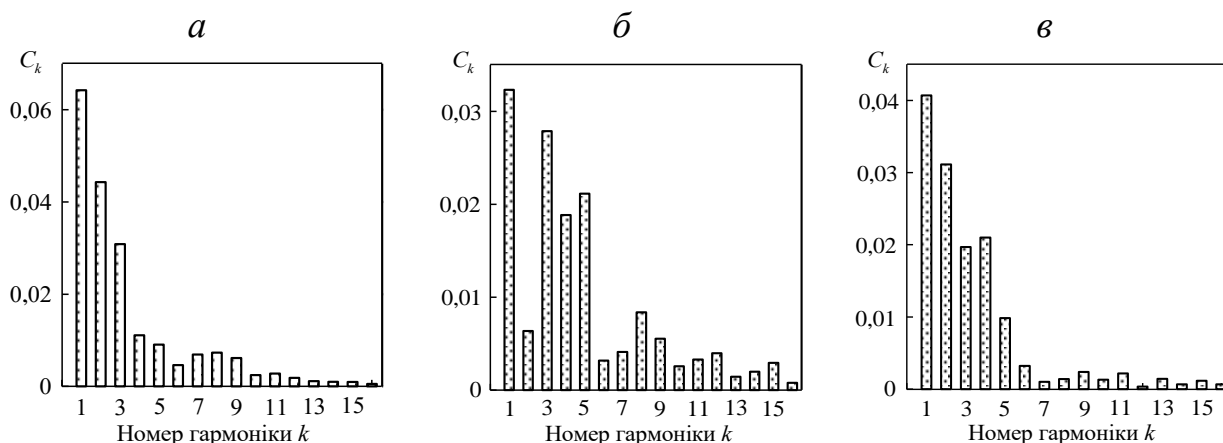


Рис. 3.2. Фур'є-дескриптори  $C_k$  форм контурів частинок в залежності від номеру гармоніки  $k$  в порядку їхніх зображень на рис. 3.1

Вибірковий аналіз форми частинок вихідних порошків карбідів молібдену, ніобію, титану і ванадію методом Фур'є показує, що розмел порошків приводить до утворення переважно частинок із середнім розміром частинок в межах від 3 до 10 мкм. З отриманих даних аналізу випливає, що



форма частинок порошків має помітні відхилення від правильної форми, що в деякій мірі може впливати на їхню упаковку в процесі пресування і реакційну здатність при формуванні структури твердих сплавів на основі зазначених карбідів.

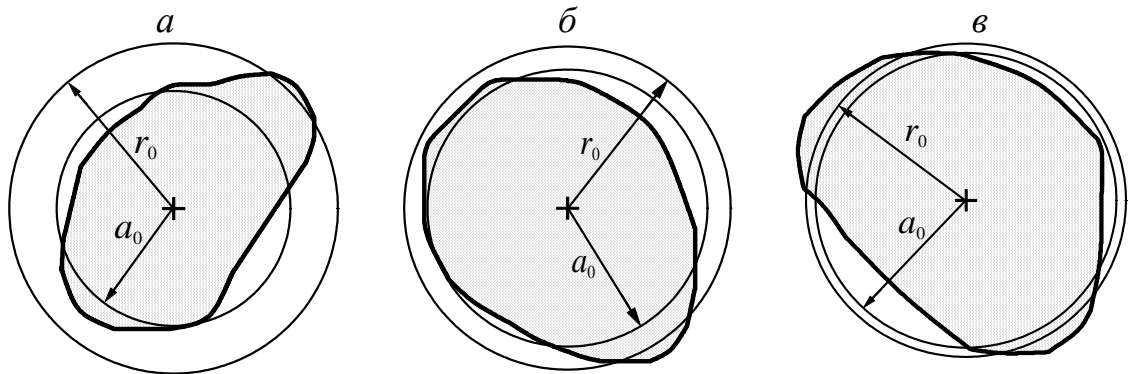


Рис. 3.3. Зображення контурів частинок порошку карбіду молібдену:  $a_0$  – середній радіус частинки,  $r_0$  – еквівалентний радіус окружності, рівної периметру зображення частинки.

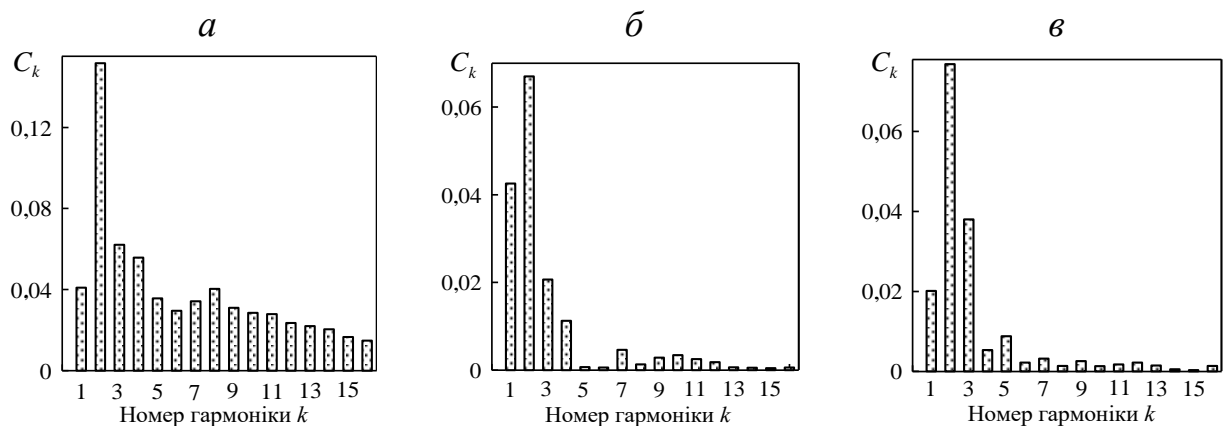


Рис. 3.4. Фур'є-дескриптори  $C_k$  форм контурів частинок в залежності від номеру гармоніки  $k$  в порядку їхніх зображень на рис.3.3

Результати аналізу показали, що порошки карбідів титану і ванадію містять частинки, форма яких є або близькою до округлої, або неправильною. У свою чергу порошки карбідів ніобію і молібдену містять частинки, форма яких є неправильною з різним відхиленням від форми окружності.

Пресування порошків і їх сумішей проводилося в машині для механічних

випробувань 1231-10 в нерозбірних прес-формах діаметром 9,2 і 11,3 мм. Швидкість переміщення траверси машини становила 4 мм / хв. Умови пресування відповідали механічній системі з запропонованим рухом її робочих органів, тобто із заданою кінематикою механізму [92]. При цьому координати (лінійний стиск  $x$ , швидкість і прискорення) руху задані. У даному випадку швидкість руху постійна і, отже, прискорення дорівнює нулю. Сила виникала в результаті руху системи в міру зростання опору порошкового тіла. Ця сила визначалася за допомогою тензометричних датчиків, показання яких у часі і відповідно стиску системи записувалися в електронному вигляді на комп'ютер.

### 3.3 Лінійний стиск системи і поточна відносна густина

Лінійний стиск системи включає її оборотний (пружний) стиск  $x_e$  і необоротний стиск пористого тіла в прес-формі  $x_i$ :

$$x = x_e + x_i. \quad (7)$$

При цьому

$$x_e = x_{em} + x_{es}, \quad (8)$$

де  $x_{em}$  – зворотний (пружний) стиск робочих органів машини і  $x_{es}$  – пружний стиск пористого тіла. Зворотний (пружний) стиск  $x_e$  визначається його залежністю від сили  $F$  на стадії розвантаження системи по закінченню пресування. Цю залежність апроксимували поліномом  $x_e(F)$  по критерію найменших квадратів з загальним початком відліку  $x = x_e = x_i$ . Це давало можливість в автоматичному режимі визначати незворотній стиск  $x_i$  на стадії навантаження системи шляхом віднімання значень  $x_e(F)$  із значень загального стиску  $x$  при одних и тих же значеннях сили  $F$ , тобто  $x_i = x - x_e(F)$ .

Поточна відносна густина зразків визначалась з використанням принципу постійності маси  $\gamma V = \gamma Sh = \text{const}$ , де  $\gamma$  – густина;  $V$  – об'єм;  $S$  – площа поперечного перерізу і  $h$  – висота зразка. При постійному  $S = S_0$  вказаний

принцип перетворюється до вигляду  $\gamma_0 h_0 = \gamma h = \gamma_f h_f$ , де  $\gamma_0$ ,  $\gamma$  та  $\gamma_f$  – початкова, поточна та кінцева густина відповідно;  $h_0$ ,  $h$  та  $h_f$  – початкова, поточна та кінцева висота зразка відповідно. Початкова висота  $h_0$  визначалась як сума кінцевої висоти зразка  $h_f$  та кінцевого лінійного стиску  $x_f$ , тобто  $h_0 = h_f + x_f$ . Поточна відносна густина  $\rho$  визначалась із співвідношення:

$$\rho = \frac{\gamma_f h_f}{(h_0 - x_i) \gamma_{th}}, \quad (9)$$

де  $\gamma_{th}$  – теоретична густина матеріалу.

Рентгенівська зйомка зразків карбіду титану до і після холодного пресування виконувалася на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматичному  $\text{Cu-K}_\alpha$ -випромінюванні при анодному струмі 20 мА і напрузі на трубці 30 кВ. Запис ліній відображення проводився в скануючому режимі з цифровою реєстрацією імпульсів (крок сканування  $0,1^\circ$ ).

### 3. 4 Результати та їх обговорення

На рис. 5 як приклад показана діаграма навантаження–розвантаження машини з прес-формою, заповненою порошком карбіду титану. Така методика раніше була використана в роботах [81, 82].

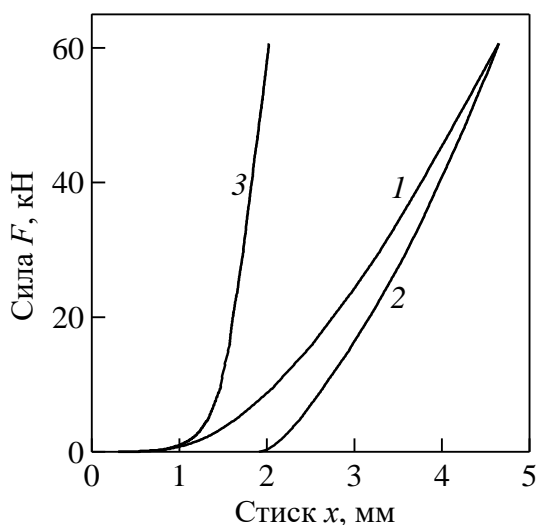


Рис. 3.5. Залежність сили  $F$  від лінійного стиску  $x$  (по висоті зразка) при пресуванні порошку карбіду титану в жорсткій матриці діаметром 9,2 мм:

1, 2 – відповідно навантаження та розвантаження машини з прес-формою, заповненою порошком; 3 – сила, яка відповідає незворотній зміні висоти порошкового тіла в прес-формі в процесі пресування

Крива 1 відповідає навантаженню, крива 2 - розвантаженню системи машина-деформоване тіло. Пройдений траверсою шлях, який відповідає кривій 1, включає необоротну зміну висоти порошкового тіла в прес-формі і пружний стиск робочих органів машини і деформованого тіла. Тому необоротний стиск порошкового тіла відповідає кривій 3, отриманої шляхом вирахування перетворених, як описано вище, дискретних даних кривої 2 з дискретних даних кривої 1. Через те, що масив даних для кривої 1 істотно перевищував масив даних для кривої 2, апроксимація кривої 2 у вигляді полінома спрощувала автоматичний розрахунок даних для кривої 3. Характер кривих для різних порошків суттєво не відрізняється один від одного. При цьому визначальний внесок у пружний стиск всієї системи вносить пружний стиск робочих органів машини. А відмінність між кривими 2 для різних порошків пов'язано з різницею реологічних властивостей матеріалів і, відповідно, властивостей утворюваних з них порошкових деформівних тіл.

Оцінене пружне розширення внутрішньої порожнини контейнера прес-форми під дією бокового тиску при пресуванні становило величину, що не перевищує похибки вимірювання. Величину пружної радіальної післядії визначали як відношення різниці діаметрів випресованої з прес-форми заготовки і самої прес-форми до її діаметра. Ця величина була необхідна для оцінки висоти порошкового тіла в прес-формі, оскільки пряме вимірювання її не представлялося можливим. За цими даними з використанням наведених вище формул визначали кінцеву відносну густину порошкового тіла в прес-формі, а потім початкову відносну густину, яка поряд з початковою висотою цього тіла необхідна для подальшого комп'ютерного визначення масиву значень поточної відносної густини в залежності від поточних значень тиску.

Поточні значення середнього квадратичного зсувного напруження  $\langle \tau_m \rangle$  та істинної (логарифмічної) середньої квадратичної зсувної деформації матриці  $\langle \varepsilon_m \rangle$ , яка утворює порошкове тіло, в процесі його ущільнення в циліндричній прес-формі розраховували за формулами:

$$\langle \tau_m \rangle = P \sqrt{\frac{2(1-\rho^{2/\rho})}{\rho^{2,5/\rho} (2-\rho^{2/\rho})}}, \quad (10)$$

$$\langle \varepsilon_m \rangle = \int_{\rho_0}^{\rho} \rho^{(2,5-4\rho)/2\rho} \left( \frac{2-\rho^{2/\rho}}{2(1-\rho^{2/\rho})} \right)^{1/2} d\rho. \quad (11)$$

де  $P$  – осьовий тиск,  $\rho$  – відносна густина [81]. Величина  $\langle \tau_m \rangle$  включає усереднену зсувну границю текучості  $t_c$  і деформаційне зміцнення матеріалу частинок порошку:

$$\langle \tau_m \rangle = \langle \tau_c \rangle + \int_0^{\varepsilon_m} \left\langle \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon} \right\rangle_m d\varepsilon_m. \quad (12)$$

Права частина рівняння може бути апроксимована поліномом [81]. Індекс  $m$  вказує на матрицю, що утворює пористе тіло, або матеріал частинок порошку. Для розрахунків використовували той же пакет програм, що і в роботах [81, 82].

На рис. 3.6 представлені залежності відносної густини пресованих порошків карбідів титану TiC (1), молібдену Mo<sub>2</sub>C (2) і ванадію VC (3) від тиску пресування (а), а також відповідні їм залежності зсувного напруження текучості матриці (утворюючої пористе тіло) від її середньої квадратичної деформації (б).

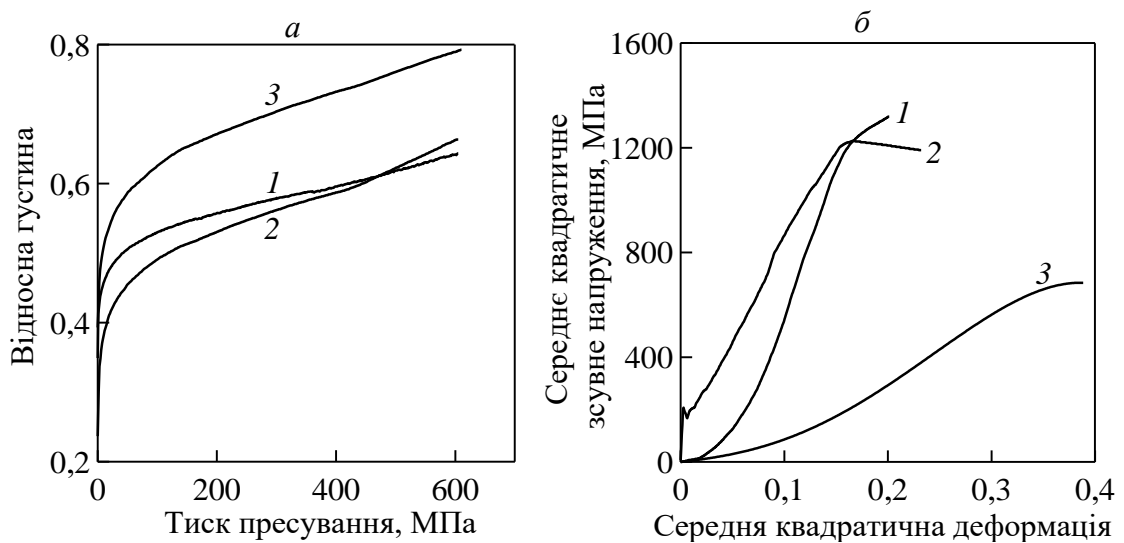


Рис. 3.6. Відносна густина пресованих порошків карбідів титану TiC (1),

молібдену  $\text{Mo}_2\text{C}$  (2), ванадію  $\text{VC}$  (3) в залежності від тиску пресування ( $a$ ), а також відповідні їм залежності середнього квадратичного зсувного напруження матриці від її середньої квадратичної деформації ( $b$ )

Перш за все, дані рис. 3.6 показують, що більш висока густина пресовок відповідає більш низьким значенням середнього квадратичного напруження. Підвищеним значенням густини відповідає підвищена середня квадратична деформація матриці з порошкових частинок, що утворюють пористе тіло. Для матриці пористого карбіду молібдену, частинки якого мають виражену неправильну форму, спостерігається початкова різка ділянка пружної деформації (крива 2 на рис. 3.6, б), після якої стрибкоподібно починається пластична деформація, що супроводжується деформаційним зміцненням. Цей стрибок після лінійної ділянки пружної деформації може свідчити про початкове крихке руйнування більш великих частинок порошку неправильної форми. При подальшому підвищенні тиску відбувається деформаційне зміцнення практично за лінійним законом, а потім настає стадія крихкого руйнування частинок з пониженням середнього квадратичного напруження.

Для порошоків карбідів титану і ванадію початкової ділянки пружної деформації на кривих залежності середнього квадратичного напруження від середньої квадратичної деформації матриці не спостерігається. Якщо взяти до уваги, що форма частинок цих порошоків не настільки сильно відрізняється від правильної форми, ніж у випадку частинок карбіду молібдену, можна припустити, що початкова стадія ущільнення порошоків карбідів титану і ванадію визначається в основному зміною випадкової упаковки частинок [93, 94]. Цей процес має характер проковзування частинок щодо один одного з зародженням та поступовим зростанням кластерів частинок і збільшенням середнього координаційного числа їх упаковки. При цьому роль пружної і пластичної деформації частинок поступово стає визначальною на наступних стадіях ущільнення порошку.

У розглянутому випадку конкуренція процесів підвищення координаційного числа упаковки і зростання ролі пластичної текучості матриці виражається у висхідному ході її деформаційного зміцнення. На наступній стадії ущільнення, коли темп зміни упаковки частинок спадає, а внутрішні напруження в матриці зростають, для всіх трьох карбідів спостерігається її лінійне зміцнення, характерне для другої стадії деформаційного зміцнення полікристалічних металів [95, 96]. При високих тисках пресування лінійне зміцнення змінюється параболічним (затухаючим) зміцненням, що також характерно для металів. При пресуванні в прес-формі згасання зміцнення також пов'язано зі зменшенням макроскопічного зсувного напруження з підвищенням відносної густини у відповідності з рівнянням:

$$\tau = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{1-2\nu}{1-\nu}} \sigma_1, \quad (13)$$

де  $\sigma_1 = P$  – осьовий тиск,  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона. При наближенні до теоретичної густини ( $\rho \rightarrow 1$ ) в'язкого чи пластичного матеріалу  $\nu \rightarrow 0,5$  і  $\tau \rightarrow 0$ .

Деформаційне зміцнення частинок порошку при пресуванні підтверджено рентгенографічним дослідженням вихідного порошку і спресованого зразка карбиду титану. Фазовий склад порошку і спресованого зразка за результатами рентгенівського дослідження виявився відповідно до бази даних [97] близьким до стехіометричному складу з періодом ґратки  $a = 0,432$  нм.

Період ґратки карбиду титану після пресування не змінюється. Лінія (111) після холодного пресування розширена по відношенню до лінії (111) вихідного порошку.

За розширенням лінії (111) визначали розмір областей когерентного розсіяння  $D$  з використанням формули Селякова-Шеррера:

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання,  $\theta$  – кут розсіяння,  $\beta$  – фізичне уширення лінії на дифрактограмі в радіанах (в шкалі  $2\theta$ ),  $n$  – коефіцієнт, що залежить від форми частинок і близький до 1 [98]. Отримане значення  $D = 62$  нм в матриці пористого тіла після пресування дозволило за формулою Вільямсона-Смоллмена [97]:

$$\rho_d = 3/D^2 \quad (15)$$

визначити середню густину дислокацій  $\rho_d$  в карбідних зернах. Отримане значення густини дислокацій, що складає  $8,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , свідчить про високе деформаційне зміцнення карбідних зерен в результаті пресування.

Характер залежностей відносної густини сумішей порошків карбідів TiC + 5 VC + 5 NbC + 5 Mo<sub>2</sub>C з 10 і 24% (мас.) Ni і Cr від тиску пресування (а), а також відповідної їм залежності середнього квадратичного зсувного напруження матриці від її середньої квадратичної деформації, наведених на рис. 3.7, не відрізняється від характеру аналогічних залежностей для пресування порошків карбідів титану і ванадію. У той же час підвищення вмісту металевих порошків в суміші викликає підвищення темпу деформаційного зміцнення матриці пористого тіла. Це можна пояснити тим, що при порівнянних напруженнях більш деформуючі металеві частинки блокують деформування жорстких карбідних частинок, і цей блокуючий вплив зростає з підвищенням вмісту металу в суміші. При високому вмісті карбіду в суміші загальна деформація матриці пористого тіла знижується, незважаючи на інтенсивну пластичну деформацію металевих частинок без їх руйнування.



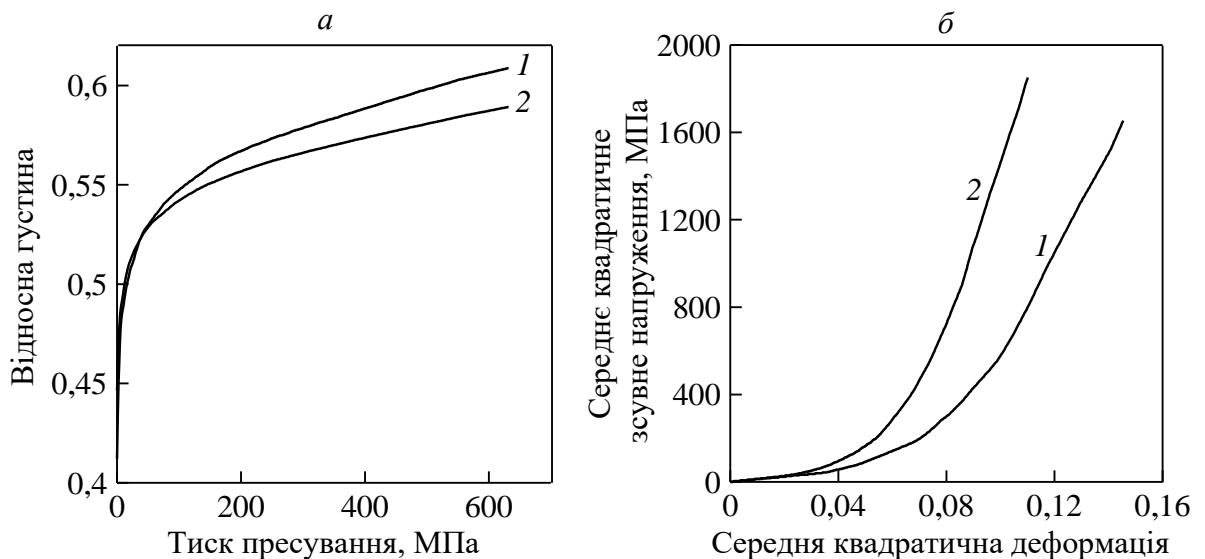


Рис. 3.7. Відносна густина сумішей порошоків  $TiC + 5 NbC + 5 Mo_2C + 5 VC$  з 10 (1) та 24 % (мас.) (2) Ni і Cr в залежності від тиску пресування (а), а також відповідні їм залежності середнього квадратичного зсувного напруження матриці від її середньої квадратичної деформації (б)

Характер ущільнення істотно змінюється у разі пресування порошоків крихких матеріалів, плакованих пластичним металом. Дослідження пресування великих порошоків карбідів титану і вольфраму з розміром частинок в межах від 200 до 600 мкм, плакованих кобальтом, показало значно більш ефективно їх ущільнення в міру підвищення тиску з досягненням високих значень середньої квадратичної деформації, що забезпечує високу відносну густину пресованих зразків. При цьому залежність середнього квадратичного напруження від середньої квадратичної деформації виявляє "зуб текучості", пов'язаний з високою межею пружності, що істотно перевищує межу пружності, а також затягуванням в часі переходу від чисто пружного деформування тіла до його в'язкої течії. Така поведінка в'язкопружного тіла при постійній швидкості розтягування або стиску розглянуто в роботі [100]. Затягування процесу пов'язано зі швидкістю потоку енергії в прес-формі, що визначається вектором Умова-Пойнтінга [101, 102], що дорівнює або

менше добутку напруження в рухомому пуансоні на його швидкість. Затягування процесу пов'язано зі швидкістю потоку енергії в прес-формі, що визначається вектором Умова-Пойнтінга [101, 102], який рівний чи менше добутку напруження в рухомому пуансоні на його швидкість  $[(\text{Дж}/\text{м}^3) \cdot (\text{м}/\text{с}) = (\text{Н}/\text{м}^2) \cdot (\text{м}/\text{с}) = \text{Па} \cdot (\text{м}/\text{с})]$ . Загальна швидкість потоку енергії  $E$  [Дж/с] через поверхню  $S$  визначається інтегруванням вектора Умова-Пойнтінга  $P_E$  по цій поверхні:

$$\frac{dE}{dt} = \int_S P_E dS, \quad (16)$$

де  $t$  – час.

### Висновки до розділу 3

1. Досліджено ущільнення при пресуванні порошків карбідів титану, ванадію і молібдену; сумішей порошків карбідів титану, ванадію, ніобію і молібдену з металевими порошками нікелю і хрому. Ущільнення порошків здійснювалося в умовах безперервного підвищення тиску з постійною швидкістю стиску порошку в прес-формі при кімнатній температурі.

2. По залежностях відносної густини пресовок від тиску пресування визначено залежності середнього квадратичного напруження в матриці, що утворює пористе тіло, від її середньої квадратичної деформації, що дозволили виявити особливості ущільнення, деформаційного зміцнення та руйнування частинок крихких порошків, що визначаються розмірами і формою частинок порошків, в процесі пресування.

3. Для матриці пористого карбіду молібдену, який містить частинки порошку з вираженою неправильною формою, початкова пружна деформація стрибкоподібно переходить у стадію пластичної деформації, що супроводжується практично лінійним деформаційним зміцненням з подальшим руйнуванням частинок на пізній стадії ущільнення.

4. Для порошків карбідів титану і ванадію, форма частинок яких близька до округлої, пружна деформація на кривих залежності середнього квадратичного напруження від середньої квадратичної деформації матриці не проявляється. На ранній стадії процесу пресування відбувається підвищення густини упаковки частинок порошку і зростання їх зміцнення. З підвищенням густини пористого тіла спостерігається практично лінійне деформаційне зміцнення матриці, що змінюється його згасанням в міру зниження зсувного напруження при наближенні порошкового тіла до безпористого стану.

5. Деформаційне зміцнення підтверджено результатами рентгенівського дослідження, яке показало зменшення розміру областей когерентного розсіяння рентгенівських променів до 62 нм і підвищення густини дислокацій в частинках карбиду титану до  $8,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  в результаті пресування. Зі збільшенням вмісту пластичних металевих частинок в матриці з частинками крихких матеріалів пластичної деформації і деформаційного зміцнення піддаються переважно металеві частинки, що визначають різке підвищення загального деформаційного зміцнення, що знижує ущільнення пористого тіла при пресуванні.

## РОЗДІЛ 4

### СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ КЕРМЕТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ТИТАНУ З ДОБАВКАМИ ІНШИХ КАРБІДІВ

#### 4.1 Опис технологічного процесу

В даній роботі проведено дослідження властивостей композиційного матеріалу на основі карбіду титану та інших карбідів, одержаних спіканням під тиском. Карбід титану  $TiC$  має високу температуру плавлення, твердість, механічну міцність, теплопровідність та корозійну стійкість. Для підвищення цих властивостей і зносостійкості матеріалу до складу кермету вводили добавки тугоплавких карбідів - ванадію  $VC$ , молібдену  $Mo_2C$  і ніобію  $NbC$  в кількості 4-6 мас. % кожного.

Як металеву зв'язку було використано нікель  $Ni$  12-20 і хром  $Cr$  3-5 мас. % - у співвідношенні 4: 1. Кермети отримували розмелюванням і змішуванням порошків у відповідних співвідношеннях і їх подальшому спіканні під тиском (гаряче пресування).

Використовували два варіанти приготування сумішей порошків для спікання під тиском. У першому варіанті вихідні порошки перелічених карбідів і компонентів металевої хромонікелевої зв'язки змішували у відповідних співвідношеннях і одночасно розмелювали в планетарному млині в середовищі ацетону протягом 6 годин, сушили в сушильній шафі, просівали через сито (середній розмір часток не перевищував 6 мкм). Зразки отримували спіканням під тиском 20 МПа при температурі 1470-1520°C, часі витримки 8-10 хвилин після повної усадки. Пористість спечених під тиском зразків становила 3-7%.

У другому варіанті попередньо отримували твердий розчин вихідних карбідів ( $TiC$ ,  $VC$ ,  $Mo_2C$  і  $NbC$ ). Для цього підготовлену суміш перелічених карбідів замішували на пластифікаторі (5% розчин каучуку в бензині), пресували в сталевий пресформі у вигляді заготовок діаметром 12 і висотою 15 мм під тиском 196 МПа. Після сушіння при температурі 250°C заготовки

спікали у вакуумній печі при температурі 1550°C 2 години, в результаті чого отримували твердий розчин карбідів. Після спікання зразки подрібнювали в твердосплавній ступці і розмелювали в планетарному млині протягом 10 годин, потім розмелений порошок твердого розчину карбідів змішували протягом 2 годин в цьому ж млині з порошками нікелю і хрому, взятих в тих же кількісних співвідношеннях, що і в першому варіанті. Отриману суміш перетворювали в кермет спіканням під тиском 20 МПа при температурі 1450-1500°C при тому ж часі витримки, що і в першому варіанті. Пористість спечених зразків становила 2-4%.

Кожним з цих технологічних методів були підготовлені 3 варіанти сумішей таких складів, мас. %:

карбід титану TiC – 71, карбід ванадію VC – 6, карбід молібдену Mo<sub>2</sub>C – 4, карбід ніобію NbC – 4, нікель Ni – 12, хром Cr – 3;

карбід титану TiC – 65, карбід ванадію VC – 5, карбід молібдену Mo<sub>2</sub>C – 5, карбід ніобію NbC – 5, нікель Ni – 16, хром Cr – 4;

карбід титану TiC – 59, карбід ванадію VC – 4, карбід молібдену Mo<sub>2</sub>C – 6, карбід ніобію NbC – 6, нікель Ni – 20, хром Cr – 5.

#### **4.2 Рентгенівські дані по фазовому складу сплавів після спікання при різних температурах і за різними методами**

Рентгенофазове дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматичному CuK<sub>α</sub> - випромінюванні, анодному струмі 20 мА і напрузі на трубці 30 кВ. Запис ліній відображення здійснювали в скануючому режимі з цифровою реєстрацією імпульсів (крок сканування 0,1°). Рентгеноспектральний мікроаналіз проводили на скануючому растровому електронному мікроскопі "Camscan 4DV" при збільшенні до 3400 разів, а фрактографічний аналіз - на мікрорівні на цьому ж мікроскопі.

Рентгенограма суміші вихідних порошоків TiC, VC, Mo<sub>2</sub>C, NbC з добавкою (мас.%) – 20 Ni і 5Cr (варіант 1) до спікання під тиском наведено на рис. 4.1.

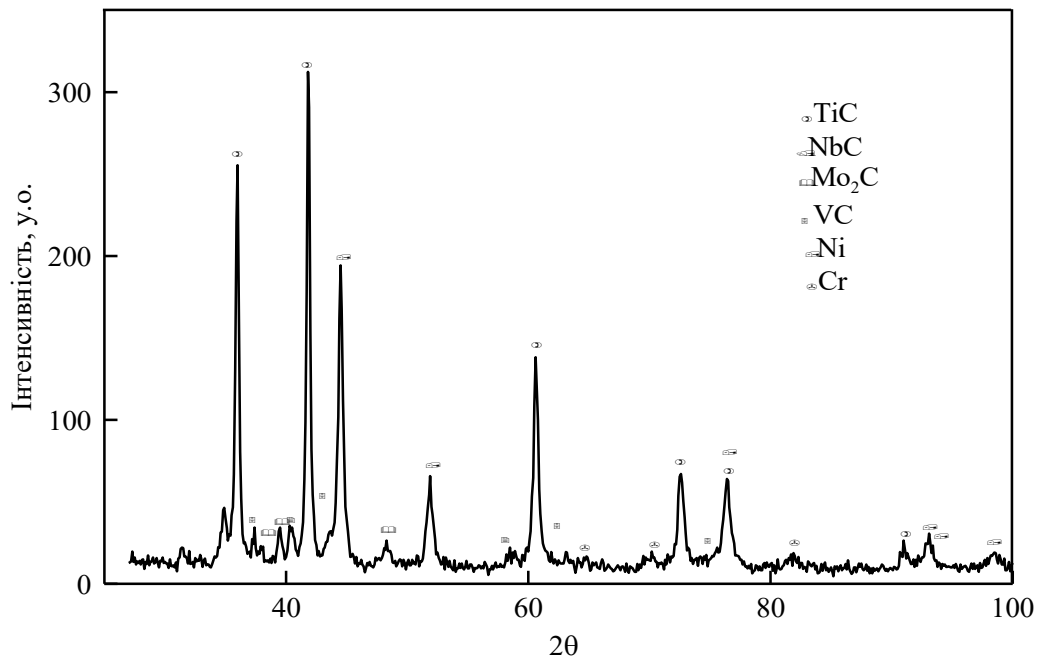


Рис. 4.1. Рентгенограма суміші вихідних порошків TiC, VC, Mo<sub>2</sub>C, NbC з добавкою (мас.%) – 20 Ni і 5Cr (варіант 1) до спікання під тиском

Фазовий склад твердих розчинів, отриманих вакуумним спіканням і спіканням під тиском при різних температурах і часі витримки наведено у табл. 4.1.

За даними рентгеноструктурного аналізу при стандартній технології отримання твердих сплавів основною фазою суміші вихідних порошків до гарячого пресування є карбід титану в області гомогенності з періодом  $a_{TiC}=0,4321$  нм. Спостерігаються слабкі лінії добавок карбідів VC, Mo<sub>2</sub>C, NbC і нікелю, лінії хрому також слабкі і розмиті. Після спікання під тиском порошків вихідної суміші при температурі 1470-1520°C в зразках переважає фаза карбиду титану TiC з кубічною ґраткою ( $a_{TiC}=0,4320$  нм); чітко представлена фаза карбиду молібдену Mo<sub>2</sub>C. Крім вихідних фаз в невеликих кількостях присутні новостворені фази: твердий розчин хрому і нікелю CrNi з ґраткою ( $a_{CrNi}=0,3590$  нм), карбід хрому Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, складні карбіди Nb<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>C, Cr<sub>2</sub>VC<sub>2</sub> і Mo<sub>24</sub>Cr<sub>7</sub>C<sub>19</sub>. Реакційно утворені фази сприяють зміцненню твердого сплаву на основі карбиду титану. Рентгенограма кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків карбідів (Ti, V, Mo, Nb)C з добавкою (мас. %) – 20 Ni і 5 Cr наведена на рис. 4.2.

Таблиця 4.1. Фазовий склад твердих розчинів, одержаних вакуумним спіканням і спіканням під тиском при різних температурах і часі витримки

Вихідні карбіди	Метод одержання твердого розчину	Температура, °С	Час витримки, хв	Фазовий склад	Період ґратки а, нм
TiC, VC, NbC, Mo <sub>2</sub> C	спікання	1550	120	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4311
	спікання	1650	100	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4315
	спікання	1700	100	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4316
	спікання під тиском	1650	30	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4315
	спікання	1800	60	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4317
	спікання	1450	120	(Ti, V, Nb, Mo)C, сліди C	0,4407
VC, NbC, Mo <sub>2</sub> C	спікання	1450	120	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4409
	спікання	1650	100	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4410
	спікання	1800	100	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4411
	спікання під тиском	1350	30	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4412
	спікання під тиском	1650	30	(V, Nb, Mo)C, сліди Mo	0,4414

\*Похибка періоду ґратки  $\pm 0,0001$ .

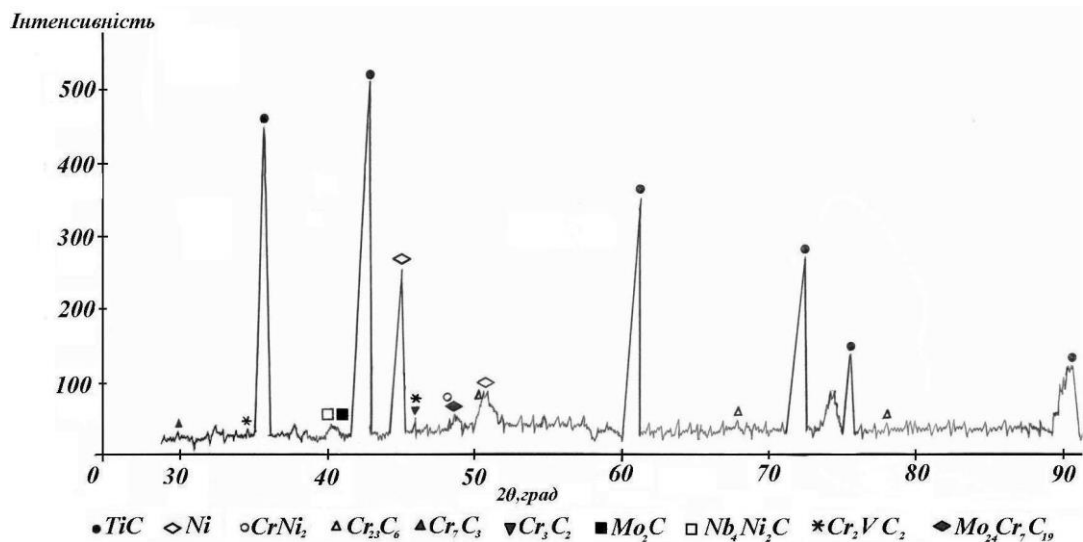


Рис. 4.2. Рентгенограма кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків карбідів (Ti, V, Mo, Nb)C з добавкою (мас. %) – 20 Ni і 5 Cr

У технологічному варіанті з попереднім отриманням твердого розчину після спікання під тиском суміші порошків твердого розчину карбідів з добавкою нікелю і хрому в зразках кермету на основі TiC на великих кутах присутні розмиті лінії TiC, зникають характерні для карбідів лінії VC, Mo<sub>2</sub>C, NbC, а також зменшується інтенсивність ліній нікелю Ni при одночасному їх розмитті і збільшенні періоду ґратки  $a_{Ni}=0,3520$  нм.

Період кристалічної ґратки TiC після спікання під тиском зменшується. Утворюючи тверді розчини з титаном, ці метали одночасно зменшують ґратку TiC. Період ґратки карбиду титану в зразках з добавкою, мас.% - 16 нікелю і 4 хрому після спікання під тиском становить  $a_{TiC}=0,4305$  нм; в той час як в зразках з добавкою, мас.% - 20 нікелю і 5 хрому незначно збільшується до  $a_{TiC}=0,4308$  нм. Отримані дані свідчать про присутність в спеченому під тиском керметі твердого розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb) C, а також твердого розчину на основі нікелю. Рентгенограма кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків твердого розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb) C з добавкою (мас.%) - 20 Ni і 5 Cr наведена на рис. 4.3.



У другому технологічному варіанті після спікання під тиском суміші порошків твердого розчину карбідів з добавкою нікелю і хрому в зразках отриманого кермету на основі TiC на великих кутах присутні розмиті лінії TiC, зникають характерні для карбідів лінії VC, Mo<sub>2</sub>C, NbC, а також зменшується інтенсивність ліній нікелю Ni при одночасному їх розмитті і збільшенні періоду ґратки  $a_{Ni}=0,352$  нм. Збільшення параметрів ґратки нікелю пояснюється тим, що атомні радіуси ванадію, молібдену, ніобію та хрому більше атомного радіусу нікелю ( $r_{Ni}=0,1240$  нм,  $r_{Cr}=0,1280$  нм,  $r_{V}=0,1340$  нм,  $r_{Mo}=0,1390$  нм,  $r_{Nb}=0,1460$  нм). Періоди ґратки нікелю в зразках з вмістом, мас.% - 16 нікелю і 4 хрому після спікання під тиском складають:  $a_{Ni} = 0,3551$  нм; в той час, як в складі, мас.% - 20 нікелю і 5 хрому збільшуються:  $a_{Ni}=0,3568$  нм.

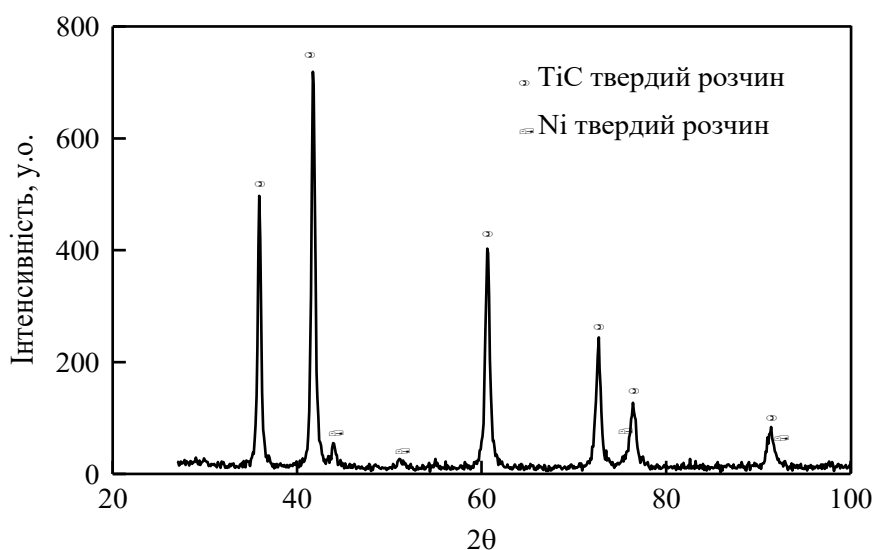


Рис. 4.3. Рентгенограма кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків розчину карбідів (Ti,V,Mo,Nb)C з добавкою (мас. %) – 20 Ni і 5 Cr (варіант 2)

Мікроструктуру сплаву TiC–4VC–6Mo<sub>2</sub>C–6NbC–25NiCr, отриманого методом спіканням під тиском при 1450 °C, 30 хвилин та якісний розподіл

компонентів: титану; ніобію; молібдену; молібдену та ніобію; ванадію та титану наведено в Додатку А.

### **4.3 Ущільнюваність твердих сплавів на основі карбїду титану**

Спїкання під тиском (гаряче пресування) зразків проводили на установці типу СПД-120 з індукційним нагрїванням, розробленої і виготовленої в ППМ НАН України на базї преса П-125 і тиристорного перетворювача ТПЧТ-120 без захисної атмосфери (рис. 4.4 – 4.5). Зразки для випробувань механїчних властивостей розміром  $6 \times (4-7) \times 36$  мм, отримували в багатомїсних пресформ, виготовлених з високомїцного графїту МПГ-7. Для запобїгання взаємодїї гарячепресованих матеріалу з графїтом пресформи використовували захисну обмазку на основї нїтриду бору. Тиск контролювали приладом преса П-125 з точнїстю до 60 кг, усадку замїряли стрїлочним індикатором з точнїстю до 0,01 мм, температуру фіксували пірометром типу Промїнь з цїною подїлки до  $2000^{\circ}\text{C} - 10 \text{ C}$ , а вище  $2000^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ . Пресування проводилося по 2 зразки підлягають порївнянню в одній пресформї при однаковому тиску - 250 МПа і температурних умовах.

Максимальна температура гарячого пресування підбиралася в процесї нагрївання пресформи зї швидкїстю, що не перевищує  $50^{\circ}\text{C} / \text{хв.}$  з доданим робочим тиском, при такїй швидкостї пїдйому температури, температура всерединї пресформи практично дорївнює замїрянїй пірометром на зовнїшнїй обоймї (пресформа встигає прогрїватися). При цьому температури для кожного матеріалу складали: TiC -  $2000^{\circ}\text{C}$ , NbC -  $1800^{\circ}\text{C}$ . При повторних пресуваннях проводилася коригування режимів пресування в залежностї від результатів попереднього. Закїнчення пресування проводилося через 5-7 хв пїсля повної усадки зразків. По закїнченню пресування знімали осьовий тиск, пресформу охолоджували зї швидкїстю  $25-50^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$  до  $T = 800-1100^{\circ}\text{C}$ , пїсля чого пресформу охолоджували до кїмнатної температури в спеціальному графїтовому контейнерї. У процесї гарячого пресування фіксували показання приладів, за якими пїзніше розраховували кїнетику усадки. Розрахунок

кінетики ущільнення матеріалів проводили за допомогою програми по розрахунковим формулам. Показник розширення графіту при нагріванні для розрахунку істинної усадки зразка визначали шляхом нагрівання графітового стовпа рівної висоті графіту, що завантажується в установку разом з пресформою.

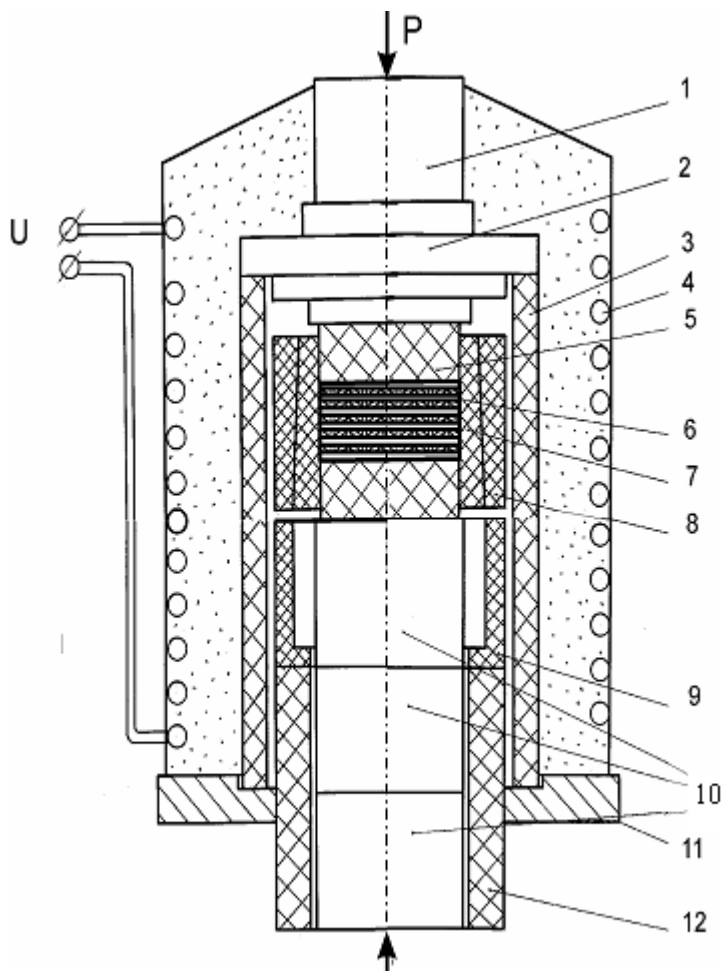


Рис. 4.4 - Схема гарячого пресування керамічних зразків:

1. Верхня підставка
2. Заглушка
3. Нагрівальна труба
4. Індуктор
5. Пуансон
6. Шаруватий зразок
7. Матриця
8. Обойма
9. Розпресовочне кільце
10. Підставки

11. Водоохолоджувальна плита
12. Захисний екран

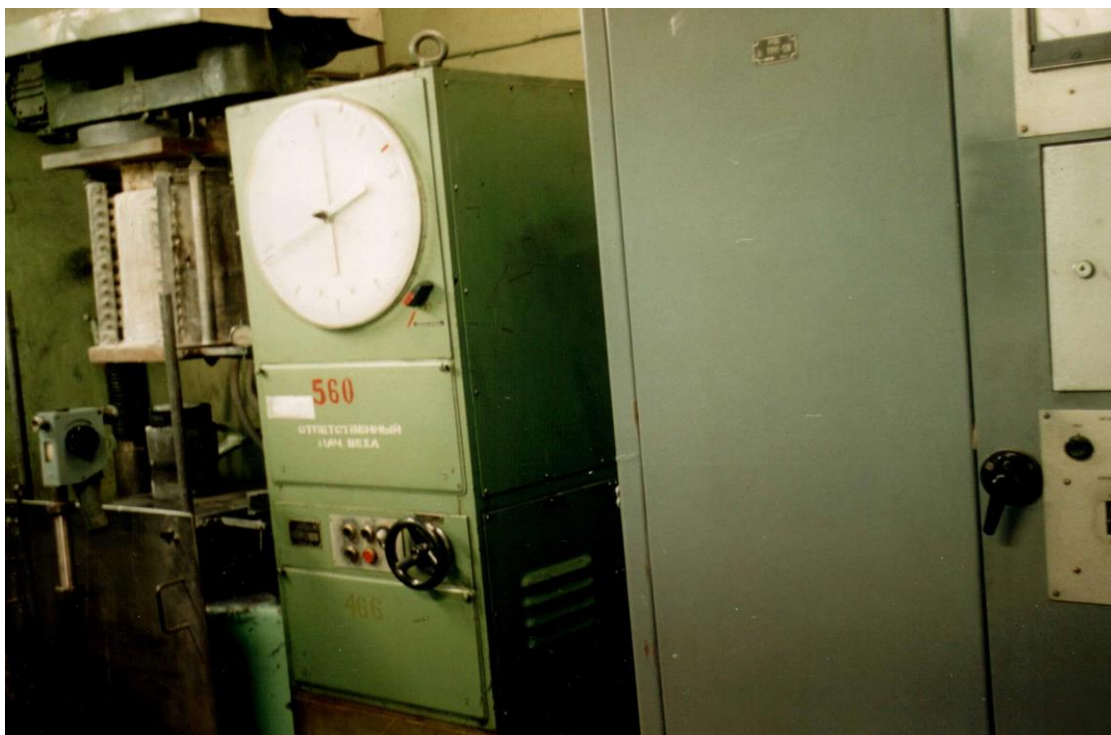


Рис. 4.5 - Установка гарячого пресування СПД-120

Нагрівання графітових прес-форм здійснювали за допомогою мідних індукторів, кількість витків на яких підбиралися за методикою розрахунку, описаної в [133], і складало 2 витка. Резонансна настройка системи здійснювалася підбором ємності батареї конденсаторів типу ЕСВП-0,8-1043. Для вимірювання температури нагріву при ДП використовувався пірометричний перетворювач марки ППТ-131 з границями основної допустимої похибки  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . Температура нагріву реєструвалася в безперервному режимі за допомогою вторинного перетворювача РК-20А-2, яким забезпечений пірометр.

Градуювання пірометра проводилася за сумарним коефіцієнтом чорноти графіту з використанням термопари вольфрам-ренієвої ВР / А / -1 (ГОСТ 3044-84), показання якої приймалися за свідчення дійсної температури графіту [104]. Значення сумарного коефіцієнта чорноти графіту для різних температур обчислювалися за формулою:

$$\sqrt[4]{\varepsilon} = \frac{T_p}{T_{вр1}},$$

де:  $\varepsilon$  - сумарний коефіцієнт чорноти графіту;  $T_p$  - радіаційна температура, визначена за градуіровочної характеристики пірометра;  $T_{вр1}$  - дійсна температура, визначена за показаннями термопари ВР-1.

Часова залежність відносної густини при спіканні під тиском (рис. 4.6) характеризується різною в часі зміною густини в залежності від зміни температури. Особливістю цього графіку є те, що на початку процесу інтервал 0-20 хвилин ( $RT-1350^\circ C$ ) характеризується лише зростанням температури, яка ще не забезпечує інтенсивність ущільнення (ущільнення незначне). Після досягнення 20 хвилин починається інтенсивне ущільнення, яке продовжується до 30 хвилин ( $1450^\circ C$ ), після чого починається завершення ущільнення, яке закінчується на 35 хвилині ( $1480^\circ C$ ), і при цьому густина майже не змінюється, а з 40 хвилини починається ізотермічна витримка, яка не характеризується зміною густини.

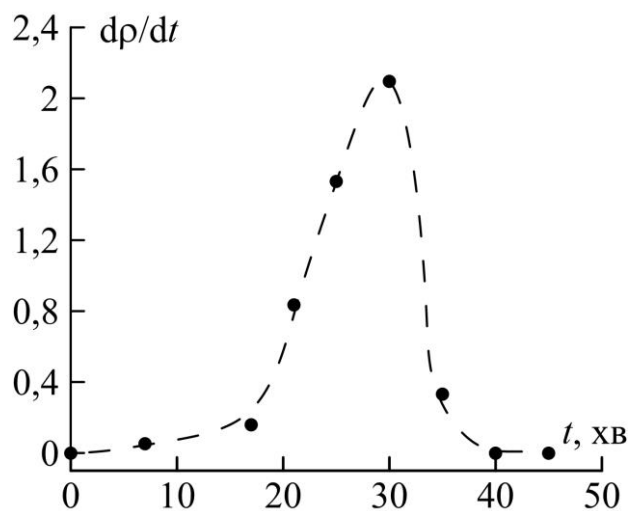


Рис 4.6 - Часова залежність відносної густини при спіканні під тиском твердого сплаву на основі карбіду титану з добавками карбідів ванадію, ніобію та молібдену з 20 (мас. %) Ni і 5 (мас. %) Cr

На рис 4.7 наведено графік кінетики нагрівання зразка, яке свідчить, що процес його нагрівання до температури ущільнення (20 хвилин) іде досить

інтенсивно, тому що швидкість нагрівання в цьому інтервалі температур не має великого значення до ущільнення і сповільнюється після початку ущільнення. Сповільнення зростання температури забезпечує більш точний контроль за процесом ущільнення зразка. О 35 хвилині температура виходить на ізотермічну витримку і її зростання припиняється. На рис. 4.8 показана фактична зміна температури від часу.

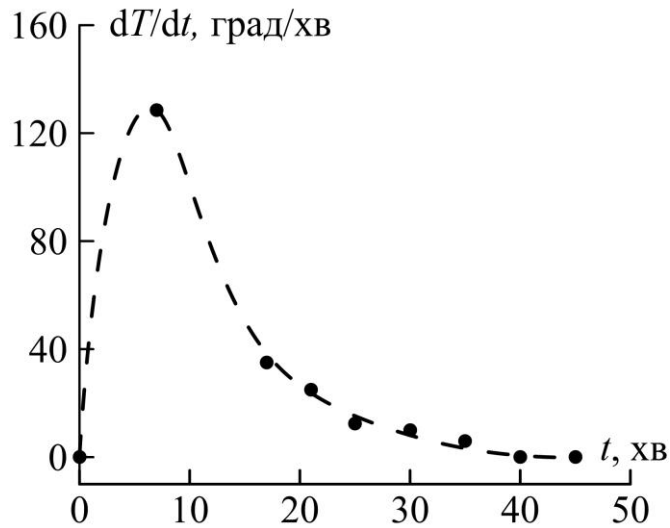


Рис 4.7 - Залежність швидкості зміни температури від часу при спіканні під тиском твердого сплаву на основі карбіду титану з добавками карбідів ванадію, ніобію та молібдену з 20 (мас. %) Ni і 5 (мас. %) Cr

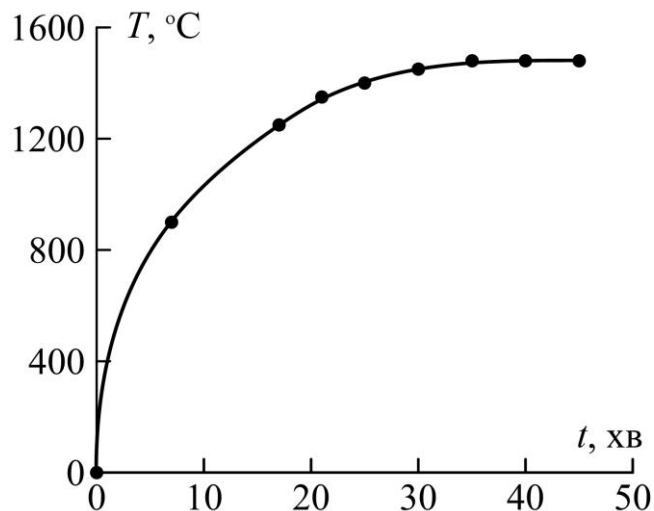


Рис 4.8 - Залежність температури від часу при спіканні під тиском твердого сплаву на основі карбїду титану з добавками карбїдів ванадію, ніобію та молібдену з 20 (мас. %) Ni і 5 (мас. %) Cr

У даній роботі наведено результати дослідження неізотермічного спікання під тиском порошкової суміші, що містить крім карбїду титану TiC масові частки карбїдів: 4% VC, 6% Mo<sub>2</sub> C, 6% NbC, а також 20% NiCr.

Спікання порошкових сумішей під тиском проводили на установці з індукційним нагріванням, виготовленої на базі гідравлічного преса і тиристорного перетворювача, в середовищі, що утворюється в результаті взаємодії графітової прес-форми з повітрям. Після попереднього повільного нагрівання встановлювався режим спікання з контрольованою швидкістю нагрівання, що становила 15 К/хвилину, під постійним тиском 20 МПа. Типова залежність відносної густини  $\rho$  і температури  $T$  від часу спікання зразка подано нижче на рисунку 4.9.

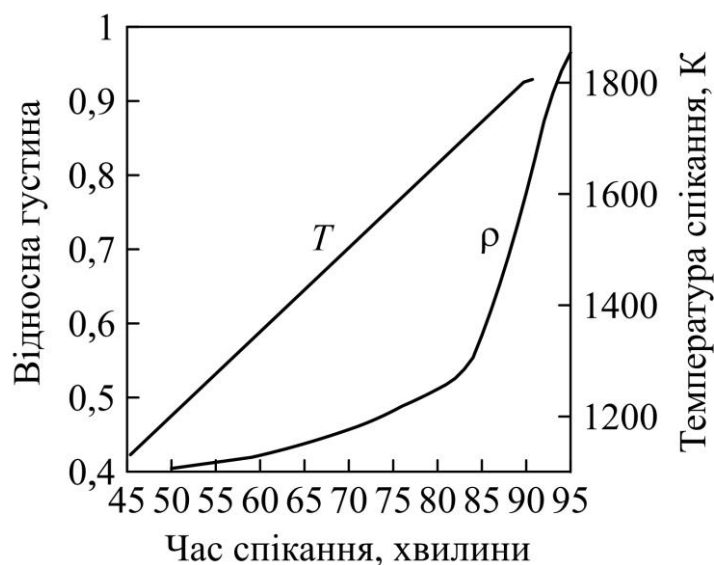


Рис. 4.9 - Залежність відносної густини  $\rho$  і температури  $T$  від часу спікання

Обробка експериментальних даних проводили в рамках теорії об'ємного в'язкої течії пористого тіла з використанням розроблених комп'ютерних програм. Точні дані про швидкість ущільнення визначали методом

апроксимації кривої ущільнення поліномами Лагранжа, диференціювання яких давало похідну в заданій точці. Уявлення про хід ущільнення дає зміна середньо-квадратичних напружень  $\langle \tau \rangle$  і швидкостей деформацій  $\langle \dot{\epsilon} \rangle$  в матриці, що утворює пористе тіло, що показано нижче на рисунку 4.10.

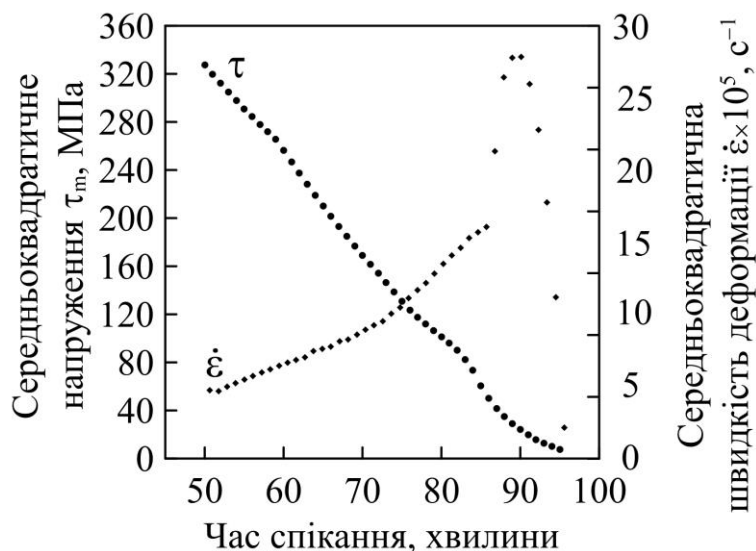


Рис. 4.10 - Середньоквадратичне напруження та середньоквадратична швидкість деформації

З рисунка видно, що середньоквадратичне напруження поступово знижується в процесі ущільнення і в області температур, відповідних до спікання у присутності рідкої фази, воно прямує до нуля. Підвищення швидкості ущільнення при переході в стадію рідкофазного спікання в міру ущільнення змінюється на її зниження. Особливо чітко перехід до рідкофазної стадії спікання виявляється на графіках логарифмічних залежностей функції ущільнення від оберненої термодинамічної температури, з яких визначається енергія активації процесу, що дозволяє зробити висновки про фізичні механізми, які керують в'язкою течією матриці, що утворює пористе тіло, при спіканні під тиском.

Середньоквадратичні напруження поступово зменшуються протягом ущільнення від початкового значення 327,6 МПа при температурі від 825 ° С до 101,1 МПа при 1298 ° С і в діапазоні температур відповідне спікання в присутності рідкої фази, йде до нуля. Середньоквадратичне напруження поступово зростає з підвищенням температури під час спікання твердої фази



від  $4,42 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$  при  $825 \text{ }^\circ \text{С}$  до  $1,43 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$  при  $1298 \text{ }^\circ \text{С}$ . Під час переходу на стадію рідкофазного спікання, збільшується швидкість ущільнення до  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$  при  $1393 \text{ }^\circ \text{С}$  замінюється на різке його зменшення в міру ущільнення пористого тіла. Перехід до рідкофазної стадії спікання особливо чітко видно на ділянках для логарифму швидкості функції відносної щільності проти оберненої термодинамічної температури (рис. 4.11), від якої визначено енергію активації в'язкого потоку матриці. Встановлено, що твердофазне спікання під тиском контролюється механізмом нелінійної повзучості ( $n \geq 1,5$ ) з енергією активації, що залежить від напруження в матеріалі та рідкофазної фази механізм спікання практично лінійною повзучістю ( $n = 1$ ) з активацією енергія  $542 \text{кДж / моль}$ .

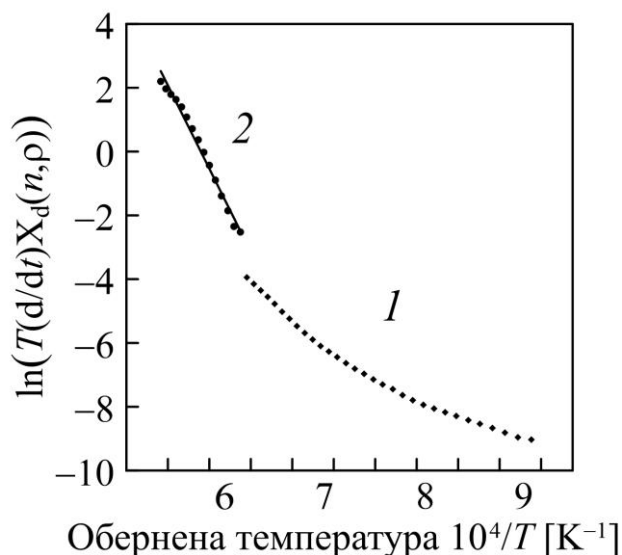


Рис. 4.11 - Логарифм добутку температури на швидкість зміни інтегральної функції густини від оберненої температури для твердофазного (1) та рідкофазного (2) спікання під тиском

#### 4.4 Порівняння механічних властивостей зразків, спечених за різними методами при оптимальних режимах

На механічно оброблених спечених під тиском зразках розміром  $36 \times 5 \times 4 \text{мм}$  визначали фазовий склад, структуру, густину, механічну міцність, твердість, коефіцієнт тріщиностійкості  $K_{Ic}$ , термостійкість, коефіцієнт тертя і інтенсивність зносу.

Густина вимірювали гідростатичним зважуванням. Дослідження міцності на вигин і стиск проводили на універсальній випробувальній машині Instron-1195M. Твердість по Роквелу HRA вимірювали під навантаженням 589 Н. Величину критичного коефіцієнта інтенсивності напруги  $K_{Ic}$  (тріщиностійкість) визначали методом втискування при навантаженні на індентор 100 Н за методикою [105]. Термостійкість визначали за кількістю тепломінів в інтервалі температур 1000-20°C на повітрі до появи першої тріщини на одному з п'яти зразків. Коефіцієнт тертя і інтенсивність зносу (мкм/км) визначали за схемою "вал - зразок" при навантаженні 2 МПа і швидкості ковзання 12-14 м/с за методикою [106]. Матеріал валу - сталь 45. Отримані дані наведені в таблиці.

З даних, наведених в табл. 4.2, випливає, що кермети на основі карбиду титану мають досить високі значення механічних властивостей, твердості, тріщиностійкості, термостійкості, а також зносостійкості. Властивості кермету, отриманого на основі твердого розчину карбідів (варіант 2) вище, ніж кермету, отриманого безпосередньо з суміші вихідних компонентів (варіант 1). Це пояснюється тим, що варіант 2 забезпечує отримання матеріалу з твердим і міцним карбідному каркасом, рівномірно розподіленою металічною зв'язкою, а також однорідною і дрібнодисперсною структурою. Найбільш ефективні властивості керметів, отриманих як за першим, так і за другим варіантами, спостерігаються в матеріалах, отриманих з вихідної шихти складу 65TiC-5VC-5Mo2C-5NbC-16Ni-4Cr. Розроблені кермети мають більш високі значення границі міцності на вигин та коефіцієнта тріщиностійкості по зрівнянню з матеріалами складів TiC- Mo2C-14 Ni (1340 МПа) і TiC- TiN-21 Ni - 9Mo (1450 МПа), а також матеріалу ТН-20 (8,8 МПа·м<sup>1/2</sup>) [20].

#### **4.5 Фрактографія сплавів**

Вивчення структури окремих фаз методом растрової електронної мікроскопії здійснено в режимі зображення фазового контрасту, шляхом

роздільного детектування сигналів від відбитих електронів. З метою визначення особливостей руйнування сплавів і дослідження зв'язку мікрорельєфу з елементами структури виконано мікрофрактографічний аналіз. Для аналізу були використані злами зразків, отримані при руйнуванні на вигин.

На рис. 4.12 представлені мікроструктура (рис. 4.12, а) і фрактограма (рис. 4.12, б) кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків TiC-6VC-4Mo<sub>2</sub>C-4NbC з добавкою (мас.%) - 12Ni і 3Cr, отриманого за технологією 1. Як видно з рис. 4.12, а, розподіл металевої зв'язки (світла фаза) є досить рівномірним, розмір карбідних зерен <1 мкм. У мікроструктурі зустрічаються окремі темні ділянки (пори) розміром 1-3 мкм, які розміщені по границях карбідних зерен. Злам даного зразка має інтеркристалічний характер, розмір окремих карбідних зерен <3 мкм, основна фракція <1 мкм. З фрактограми (рис. 4.12, б) видно, що руйнування кермету відбувається як по границях зерен, так і безпосередньо по зерну. Крім того, спостерігаються ділянки крихкого (тераси, річковий узор) і мікропластичного руйнування (ямки, язички). Поряд з мікрорельєфом «ямкової» будови видно безструктурні ділянки з невеликою хвилястістю. У керметі з добавкою (мас.%) - 12Ni і 3Cr переважають елементи інтеркристалічного крихкого руйнування.

На рис. 4.13 наведені мікроструктура (рис. 4. 13, а) і фрактограма (рис. 4.13, б) кермету на основі TiC, отриманого спіканням під тиском суміші порошків твердого розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb) C з добавкою (мас.%) - 16Ni і 4Cr за технологією 2. Мікроструктура даного сплаву - двофазна. Сіра фаза - безперервний карбідний каркас, світла - рівномірно розподілена цементуюча зв'язка. У мікроструктурі зустрічаються окремі пори подовженої форми, середній розмір яких <1 мкм, а також окремі пори розміром <1 мкм округлої форми, розміщені в карбідній фазі. Структура відрізняється однорідністю (рис. 4.13, а). Товщина прошарків ділянок світлої фази (зв'язки) трохи збільшилася в порівнянні з керметом, отриманим спіканням під тиском

суміші порошків  $\text{TiC-6VC-4Mo}_2\text{C-4NbC}$  з добавкою (мас.%) - 12Ni і 3Cr. Зустрічаються також темні включення розміром  $<2$  мкм, які розміщені в карбідній фазі. З фрактограми кермету (рис. 4.13, б) видно, що середній розмір зерен фази карбиду становить 2-5 мкм (гладкі ділянки), і що дана структура є більш крупнозернистою на відміну від структури кермету з добавкою (мас.%) - 12Ni і 3Cr. Руйнування матеріалу є змішаним: по зв'язці воно має внутрішньокристалічний характер, а по карбідній фазі - міжкристалічний.

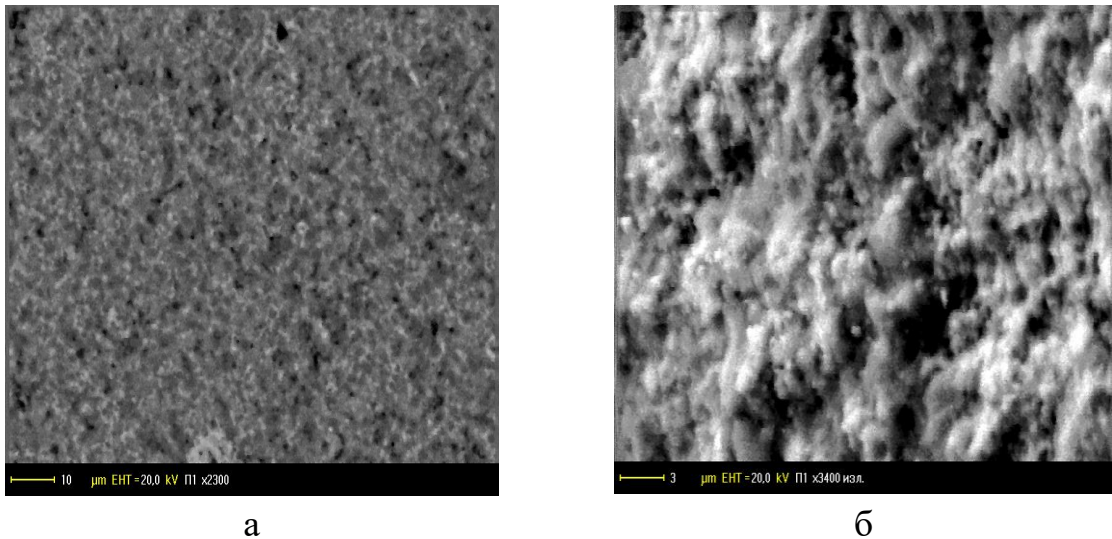


Рис. 4.12. Мікроструктура (а) і фрактограма (б) кермета на основі  $\text{TiC}$ , отриманого спіканням під тиском суміші порошків  $\text{TiC-6VC-4Mo}_2\text{C-4NbC}$  з добавкою (мас.%) – 12Ni і 3Cr (варіант 1)

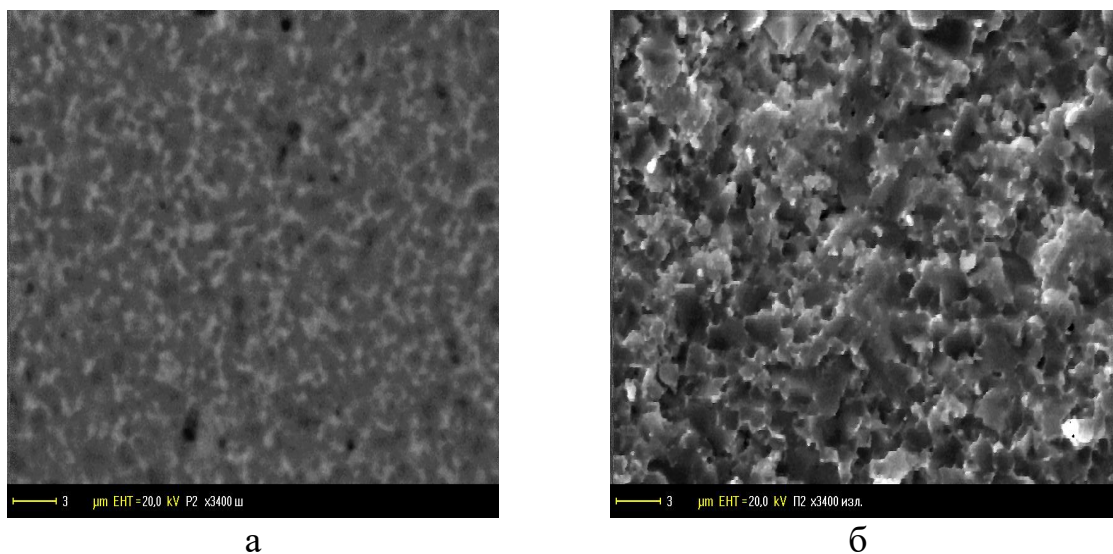


Рис. 4. 13. Мікроструктура (а) і фрактограма (б) кермету на основі  $\text{TiC}$ , отриманого спіканням під тиском суміші порошків твердого розчину карбідів (Ti, V, Mo, Nb)C з добавкою (мас.%) – 16Ni і 4Cr (варіант 2)

Таблиця 4.2 - Порівняльні властивості спечених під тиском (гарячепресованих) зразків керметів на основі карбїду титану, отриманих двома технологічними варіантами\*.

№ ск-ладу	Склад матеріалу, мас. %						Ме-тод отримання	Міцність, МПа		Твердість, НРА	Тріщиностійкість, $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Кількість теплозмін, 1000–20°C, повітря	Інтенсивність зносу, мкм/км	Коефіцієнт тертя
	TiC	VC	Mo <sub>2</sub> C	NbC	Ni	Cr		ви-гин	стиск					
1	71	6	4	4	12	3	1	1220	2125	91,6	8,5	16	2,2	0,30
							2	1493	2558	93,0	8,8	24	2,0	0,25
2	65	5	5	5	16	4	1	1245	2130	92,0	8,8	19	2,3	0,28
							2	1570	2706	94,6	8,9	29	1,8	0,21
3	59	4	6	6	20	5	1	1232	2180	91,6	8,6	19	2,1	0,25
							2	1515	2673	94,4	8,9	31	1,5	0,19

\*Примітка: Варіант отримання 1 – спечені під тиском зразки кермету, отримані з суміші компонентів TiC, VC, Mo<sub>2</sub>C, NbC, Ni, Cr. Варіант отримання 2 – спечені під тиском зразки кермету, отримані з суміші порошків твердого розчину карбїдів (Ti,V,Mo,Nb)C з добавкою нікелю і хрому.

#### Висновки до розділу 4

1. Досліджено властивості керметів системи TiC-Mo<sub>2</sub>C-NbC-VC-Ni-Cr, отриманих двома технологічними варіантами: спіканням під тиском суміші порошків вихідних компонентів TiC, VC, Mo<sub>2</sub>C, NbC, Ni, Cr (варіант 1) і спіканням під тиском суміші порошків попередньо отриманого твердого розчину (Ti, V, Mo, Nb) C з добавками Ni і Cr (варіант 2).

2. Встановлено, що кермет, отриманий за другим технологічним варіантом, володіє більш однорідною і дрібнодисперсною структурою і підвищеними фізико-механічними властивостями (границі міцності на вигин 1515 МПа і на стиск 2673 МПа, твердість 94 HRA,  $K_{Ic}=8,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) в порівнянні з керметом, отриманим за першим варіантом.

3. Кермети на основі TiC, отримані двома варіантами, можуть знайти застосування як інструментальний матеріал для чистової обробки різанням і пластичного деформування широкого класу сталей і сплавів, а також як зносостійкий матеріал деталей машин і механізмів.

## РОЗДІЛ 5

### ДОСЛІДЖЕННЯ ЗНОШУВАННЯ РІЗАЛЬНИХ ПЛАСТИН З ТВЕРДИХ СПЛАВІВ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД РЕЖИМІВ РІЗАННЯ

#### 5.1 Загальні відомості про зношування твердосплавних пластин

Нові матеріали повинні забезпечувати надійну роботу машин і апаратів сучасної техніки при підвищених швидкостях, температурах і навантаженнях, водночас володіти унікальним комплексом властивостей і в той же час бути економічними і технологічними.

В області металообробки та інструментального виробництва особлива увага приділяється створенню твердих сплавів на основі карбіду титану, які володіють високими фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками і здатні замінити вольфрамо-кобальтові тверді сплави на багатьох операціях обробки металів тиском і різанням.

Сплави на основі карбіду титану (кермети) із добавками карбіду ванадію, NiCr-металевою зв'язкою відзначаються високим рівнем фізико-механічних властивостей і можуть бути застосовані як різальний матеріал для обробки широкого класу вуглецевих та низьколегованих конструкційних та інструментальних сталей.

Як відомо, сплави отримують традиційним методом порошкової металургії. Технологічний процес виробництва сплавів включає послідовні операції підготовки і класифікації порошоків, приготування гомогенних сумішей, введення пластифікаторів, усереднення сумішей, пресування заготовок, попереднього та остаточного спікання, контролю спечених виробів.

#### 5.2 Хімічний склад та фізико-механічні властивості керметних різальних пластин

В роботі досліджено різальні властивості кермету  $TiC-5VC-5Mo_2C-5NbC-20NiCr$  при співвідношенні Ni:Cr як 4:1. Для виявлення впливу технології отримання сплаву на його експлуатаційні характеристики

зразки для досліджень готували за двома технологіями, що застосовуються у виробництві твердих сплавів.

У першому випадку зразки отримували за стандартною технологією, що включає гомогенізацію компонентів TiC, VC, Mo<sub>2</sub>C, NbC, Ni, Cr, холоднее пресування та спікання у вакуумі. У другому – попередньо готували твердий розчин карбідів титану, ванадію, молібдену та ніобію при температурах, близьких до 1550<sup>0</sup>С протягом 2 год. В подальшому зразки розтирали в порошок, усереднювали і готували шихту сплаву необхідного хімічного складу. Для цього до твердого розчину карбідів добавляли металеву зв'язку і далі процес здійснювали за стандартною технологією.

### **5.3 Технологічні умови випробування на зношування та випробування на руйнування**

Дослідження різальних властивостей кермету проводились при обробці різанням сталі 40Х. Із сплаву виготовлялися багатогранні різальні пластини трьох-, чотирьох-, п'яти- і шестигранної форми з отворами та зі стружечними канавками. Кріплення багатогранних пластин в державці різця здійснювалася механічно Г-подібним прихватом із забезпеченням беззazorного з'єднання в місці прилягання шліфованих опорних поверхонь пластини і державки різця [135].

Дослідження проводились при точінні заготовок на токарно-гвинторізному верстаті мод. 16К20. Зношування пластин проходило переважно по задній поверхні, що і було прийнято за критерій оцінки різальних властивостей. Крихкий характер зношування пластин із кермету проявлявся в більшій мірі, ніж у стандартного сплаву Т15К6. Тому параметри режиму обробки за умови найбільшої стійкості інструменту отримали в результаті розрахунку динамічної стійкості процесу точіння [135]. Хімічний склад та фізичні властивості матеріалів наведено в таблиці 5.1.



Таблиця 5.1 – Хімічний склад (мас. %) та фізико-механічні властивості різальних пластин різного хімічного складу

Тип пластин	TiC	Mo <sub>2</sub> C	VC	NbC	Ni	Cr	HV30	Аддитивна густина, г/см <sup>3</sup>	Пористість, %
№1	71	6	4	4	12	3	1550	5,073	0,19
№2	65	5	5	5	16	4	1620	5,966	0,51
№3	59	4	6	6	20	5	1470	6,186	0,47

#### 5.4 Результати дослідження зношування по задній поверхні

Результати розрахунку по визначенню раціональних параметрів режиму обробки наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Визначення раціональних параметрів режиму обробки

Оброблюваний матеріал	Режими обробки			
	$v$ , м/хв	$S$ , мм/об	$t$ , мм	$h$ , мм
Сталь 40Х	90–120	0,26–0,30	до 2,0	до 0,24

Тертя між стружкою і передньою поверхнею інструмента, між його головною задньою поверхнею і поверхнею різання заготовки призводить до зношування різального інструмента. Параметри режиму обробки і геометрії різальної частини різців при дослідженні процесу зношування різців по задній поверхні від тривалості роботи і оброблюваного матеріалу склали:  $v = 100$  м/хв,  $S = 0,24$  мм/об,  $t = 1,5$  мм,  $\varphi = 45^\circ$ ,  $\varphi_1 = 15^\circ$ ,  $\gamma = -10^\circ$ ,  $\alpha = 10^\circ$ .

Середня величина зношування по задній поверхні зі стандартним відхиленням за час різання наведено на рисунку 5.1.

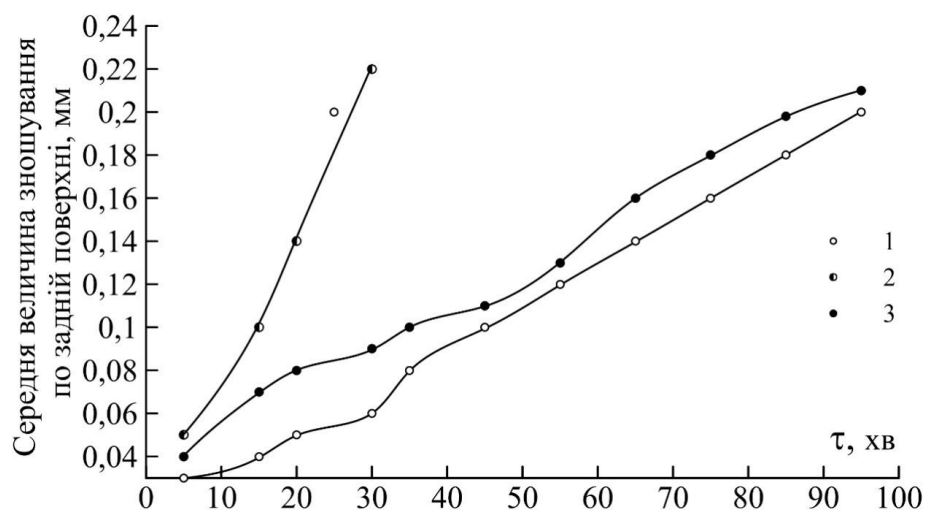


Рисунок 5.1 – Середня величина зношування по задній поверхні зі стандартним відхиленням за час різання

Середню величину зношування по задній поверхні різальних пластин наведено у таблиці 5.3. Отримані дані підтверджено актом випробувань (див. додаток 3).

Таблиця 5.3 – Середня величина зношування по задній поверхні різальних пластин

№ складу	Склад матеріалу, мас. %						Технологія отримання	Величина зношування по задній поверхні, мм	Тривалість роботи, хв
	TiC	VC	Mo <sub>2</sub> C	NbC	Ni	Cr			
1	71	6	4	4	12	3	1	0,2	14
							2	0,2	36
2	65	5	5	5	16	4	1	0,2	16
							2	0,2	38
3	59	4	6	6	20	5	1	0,2	15
							2	0,2	37
Стандартний матеріал різальних пластин T15K6								0,2	24

## **Висновки до розділу 5**

Як показали результати випробувань, інтенсивність зношування пластин з матеріалу, отриманого за першою технологією, приблизно в три рази вища, ніж з матеріалу, отриманого за другою технологією, і при величині зношування пластин по задній поверхні 0,2 мм тривалість роботи пластин склала відповідно 14-16хв. та 36-38хв. Отже, для виготовлення різальних пластин доцільно використовувати тверді сплави на основі карбіду титану, отримані за другою технологією.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-технічну задачу визначення умов формування структури та властивостей твердих сплавів на основі карбїду титану з добавками інших карбїдів методами вакуумного спікання та спікання під тиском (гарячого пресування) для підвищення їх зносостійкості як інструментальних та конструкційних матеріалів.

1. За результатами експериментального дослідження процесів ущільнення сумішей порошків карбїду титану з нікель-хромовою зв'язкою та добавкою карбїдів ванадію, ніобію та молібдену, а також сумішей попередньо також сумішей попередньо утвореного твердого розчину карбїдів з тією ж зв'язкою методами вакуумного спікання та гарячого пресування встановлено складний процес формування структури твердих сплавів, основним з яких є часткове розчинення нерівноважних поверхонь карбїдних зерен у розплавленій зв'язці з наступним осадженням з утворенням рівноважних поверхонь, на яких також осаджується хром, який є компонентом зв'язки. В результаті на поверхні карбїдних зерен формується шар зміненого складу, який у сукупності карбїдних зерен утворює обідкову чи кільцеву їх структуру. Її твердість поступається твердості серцевини карбїдних зерен.

2. Досліджено ущільнення порошків карбїдів титану, ванадію і молібдену; сумішей порошків карбїдів титану, ванадію, ніобію і молібдену з металевими порошками нікелю і хрому при пресуванні в умовах безперервного підвищення тиску з постійною швидкістю стиснення порошку в прес-формі при кімнатній температурі. Проведено кількісний аналіз процесу в рамках залежностей середньоквадратичного напруження в матриці, що утворює пористе тіло, від її середньоквадратичної деформації і встановлено особливості ущільнення, деформаційного зміцнення та руйнування частинок крихких порошків, що визначаються розмірами і формою частинок порошків, в процесі пресування. Для

матриці пористого карбіду молібдену, що складається з частинок порошку з вираженою неправильною формою, початкова пружна деформація стрибкоподібно переходить у стадію пластичної деформації, що супроводжується практично лінійним деформаційним зміцненням з подальшим руйнуванням частинок на пізній стадії ущільнення. Для порошоків карбідів титану і ванадію, форма частинок яких близька до округлої, на ранній стадії процесу пресування відбувається підвищення щільності пакування частинок порошку і зростання їх зміцнення. З підвищенням густини пористого тіла спостерігається практично лінійне деформаційне зміцнення матриці, що змінюється на його загасання в міру зниження зсувного напруження при наближенні порошкового тіла до безпористого стану. Деформаційне зміцнення виникає в результаті зменшення розміру областей когерентного розсіяння рентгенівських променів до 62 нм і підвищення щільності дислокацій в частинках карбіду титану до  $8,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

3. За результатами кількісного аналізу кінетики ущільнення твердого сплаву в рамках теорії об'ємної в'язкої течії пористого тіла при неізотермічному спіканні з постійною контрольованою швидкістю нагрівання встановлено, що в'язка течія матриці, що утворює пористе тіло, при низькотемпературному спіканні у твердій фазі є нелінійною і відповідає її пластичній течії, а при високотемпературному рідкофазному спіканні лінійна і характеризується високою енергією активації що у 542 кДж/моль, що ймовірно відповідає дифузійній рухливості атомів титану в металевій підґратці поверхневого шару карбідних зерен, а деформування їх серцевини контролюється дислокаційними процесами.

4. Встановлено, що підвищення міцності та твердості сплавів на основі складного карбіду (Ti, Nb, V, Mo)C досягається за рахунок зменшення пористості та зменшення розмірів карбідних зерен. Дослідження фізико-механічних властивостей сплавів показало, що підвищені їх значення:  $\sigma_{\text{виг}}=1570 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{\text{ст}}=2706 \text{ МПа}$ , HRA=94,6, має сплав на основі (Ti, Nb,V,

Mo)C із вихідним складом % (мас.): TiC – 65, NbC –5, VC – 5, Mo<sub>2</sub>C – 5, Ni – 16, Cr – 4, який відзначається найбільш дрібнозернистою структурою.

5. Інтенсивність зношування пластин із матеріалу, отриманого за стандартною технологією, приблизно в три рази вища, ніж у сплав, отриманого за технологією з попереднім утворенням твердого розчину, і при величині зношування пластин по задній поверхні 0,2 мм, тривалість роботи пластин склала відповідно 16 хв. та 38 хв. Отже, для виготовлення різальних пластин найкраще використовувати тверді сплави на основі карбіду титану, отримані за другою технологією, оскільки їх зносостійкість близька до значень стандартного сплаву T15K6.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2001. – 428 с.
2. Третьяков В. И. К истории отечественных твердых сплавов // Инструментальный світ. – 1998. – №3. – С.15–17.
3. П. С. Кислый, Н. И. Боднарук, М. С. Боровикова и др. Керметы. – К.: Наукова думка, 1985. – 272 с.
4. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 527 с.
5. Витрянюк В. К. Развитие на Украине безвольфрамовых твердых сплавов// Инструментальный світ. – 1998. – №3. – С.30–32.
6. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии в 2-х томах. Т. 1 Производство металлических порошков. Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 2001. – 368 с.
7. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии в 2-х томах. Т. 2 Формование и спекание. Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 2002. – 320 с.
8. Степанчук А. М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів і тугоплавких сполук: Підручник. – К.: НТУУ «КПІ», 2006. – 353 с.
9. Еременко В. Н. Титан и его сплавы // Издательство АН Украинской ССР, 1960. - 500 с.
10. Федорченко И. М. Важнейшие тенденции в развитии порошковой металлургии. Прогресс в области создания новых материалов // Порошковая металлургия. – 1989. – № 8. – С. 23–33.
11. Джефри Е. Сирингс (СОКЕРРИ) Історія твердих сплавів// Инструментальный світ. – 1998. – №3. – С.6–14.

12. Витрянюк В. К., Степанчук А. Н. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы // К.: ЗАО «Випол», 2011. – 248 с.
13. Kieffer R., Kolbl F. Z. anorg. Chem., 1950, Bd. 262, S. 229.
14. Kieffer R., Kolbl F. Berg- und Hiittenmann. Monatsch, 1950, Bd. 95, S. 49.
15. Жилияев В. А., Патраков Е. И. Влияние способа получения сплава TiC–Ni–Mo на особенности формирования его состава и микроструктуры // Порошковая металлургия. – 1989. – № 8. – С. 47–53.
16. А.В.Коротаев, С.С.Орданьян, Э.В.Прилуцкий и др. Некоторые физико–механические характеристики твердых сплавов на основе карбида титана и сложных карбидов титана–молибдена с никель–молибденовой связкой. – Черкассы, 1986. – 18 с.
17. Кудрявцев В. А., Вальдма В. Э. Легирование карбидной фазы спеченного твердого сплава TiC–Ni–Co–Cr // Труды Таллинского политехнического института. – 1976. – №407. – С. 25—32.
18. Самсонов Г. В., Витрянюк В. К., Воронкин М. А., Ломакин Г. К. Влияние карбида ниобия на свойства безвольфрамовых твердых сплавов // Порошковая металлургия. – 1973. – №9. – С. 83–86.
19. Серeda Н. Н., Ковальченко М. С., Велик И. Т. и др. Использование твердых сплавов на основе карбида титана в качестве износостойких материалов и лезвийного инструмента // Порошковая металлургия. – 1977.–№5.– С. 94–98.
20. Серeda Н. Н., Ковальченко М. С., Цыбань В.А., Белобородов Л. Н. Физико-механические и усталостные свойства твердых сплавов на основе карбида титана // Порошковая металлургия. – 1985.– №3.– С. 74–78.



21. Туманов В. И., Очкасов В. Ф. Физико–механические свойства безвольфрамовых твердых сплавов // Твердые сплавы. – 1981. – Вып. 22.– С. 14–18.
22. Дзодзиев Г. Т., Кальков А. А., Дубровский А. А., Готлиб В. А. и др. Новые марки безвольфрамовых твердых сплавов TiC–Ni–Mo для фрезерования чугунов и сталей // Порошковая металлургия.– 1983.– №4.– С. 87–89.
23. Вальдма Л. Э., Пирсо Ю. Ю. Износостойкость спеченных сплавов на основе карбида хрома в абразивной струе // Научн. тр. МИСиС. – 1977. – № 99.
24. Денисенко Э. Т., Кулик О. П. Порошковая металлургия за рубежом // Порошковая металлургия. – 1983. – №2. – С. 98–106.
25. Kubarsepp J., Reshemyak H., Pirso J. Features of Wear of TiC–base Hardmetals // Proceeding of 1998 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition.– Granada (Spain). – 1998. –Vol.4. – P. 75–79.
26. Воронкин М. А. Исследование условий получения и свойств безвольфрамовых твердых сплавов на основе сложных карбидов переходных металлов IV–VI групп: Автореферат дис. канд. тех. наук: – специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия / Киевский политехнический институт, 1974. – 33 с.
27. Plunkert P. A., Jones T. S. Metal prices in United States through 1998. Washington: U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey. – 1999. – 179 p.
28. Христов Г., Драганов Н., Мигрев. Исследование влияния легирующих добавок на свойства карбидохромовых твердых сплавов // Труды НИИПМ. – Варна, 1974, с. 137–144.
29. Suzuki H., Matsubara H. Некоторые свойства спеченных образцов из Ti(C,N)–Mo<sub>2</sub>C // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. – 1983. – 30. – № 7. – p. 257–262.

30. Любимов В. Д., Швейкин Г. П. Оптимизация эксплуатационных свойств безвольфрамовых твердых сплавов // Порошковая металлургия. – 1991. – №11. – С. 65–72.
31. Митрофанов Б. В., Ивенко Н. В., Швейкин Г. П. Влияние связанного кислорода на физико–механические свойства карбида и карбонитрида титана и твердых сплавов на их основе // Неорганические материалы. – Изд., АН СССР. – 1982. – Т. 17. – №4. – С. 640–643.
32. Билык И. И. Перспективы использования карбонитридов в качестве твердой составляющей металлокерамических твердых сплавов // Порошковая металлургия. – 1972. – № 6.– С. 49–51.
33. Заявка 4440542 Германия, МІЖ<sup>6</sup> С22С 1/04. Способ изготовления изделий из твердых сплавов с регулируемым градиентным составом связующей фазы. Ver fahren zur Herstellung von Hartmetall–formkorpern mit einem defmierten Gradienten der Bindemetall–phase /Kleber Siegmар (Germany); Fraun–hofer– Ges. zur Forderung e. V., 80636, Munchen, de. – № 44405421; Заявл. 12. 11. 94; Оpubл. 15.5.96.
34. Gordeev Y., Teremov S., Fedorov V., Teremov A Non–Destructive Ultrasonic Methods as Means of Hard Metals Quality Evaluations // Proc. Of Europ. Conf. On Advances in Hard Materials Production. – Turin (Italy) – 1999. – P. 277–284.
35. Мойсеенко О. И., Чкалова О. Н. Инструментальные материалы. – К.: Вища школа, 1982. – 196 с.
36. Потапенко В. А. Влияние температуры спекания на трещиностойкость и прочность при изгибе карбидотитанового твердого сплава // Порошковая металлургия. – 1991. – №5.– С. 101–103.
37. Шлюко В. Я., Лошак М. Г., Дзодзиев Г. Т. и др. Физико–механические свойства твердого сплава на основе карбида и нитрида титана // Порошковая металлургия. – 1989. – №10.– С. 37–39.

38. ГОСТ 26530–85. Сплавы твердые спеченные безвольфрамовые. Марки. – Ввел. 01.01.86. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 4с.
39. Витрянюк В. К. Некоторые свойства и перспективы применения безвольфрамовых твердых сплавов // Новые инструм. материалы и их применение. – Киев, 1977. – С. 92–93.
40. Третьяков В. И. Самойлов В. С. Безвольфрамовые твердые сплавы и области их применения при резании металлов. // Твердые сплавы. – 1981. – Вып. 22. – С. 5–9.
41. В. С. Самойлов, Э. Ф. Эйхманс, В. А. Фальковский и др. Под ред. И. А. Ординарцева. Металлообрабатывающий твердосплавный инструмент: Справочник / – М.: Машиностроение, 1988. – 368 с.
42. Лисовский А. Ф. Создание градиентных структур в спеченных твердых сплавах // Инструментальный світ. – 1998. – №3. – С.42–43.
43. Элинсон Д. С., Турецкий Я. Ш., Любимов В. Д., Швейкин Г. П. Особенности изготовления и области применения нового безвольфрамового сплава марки ЛЦК20 // Порошковая металлургия. – 1989. – №3. – С. 99–100.
44. Pieczonca T., Gibas T., Kariot J., Zembala W. Tribological Properties of TiC(N,C)–Mo–Ni Grade Cermets // Proc. Of Europ. Conf. on Advances in Hard Materials Production. – Turin (Italy), 1999. – P. 343–348.
45. Fukunara M., Mitani H., Mechanisms of grain growth in Ti(C, N)–Ni sintered alloys // Powder Met. bit. – 1982. – Vol. 4. – P. 196–200.
46. Composition, Microstructure, Properties and Cutting Performance of Cermets / Richter V., Rutendorf M. // Proc. of Europ. Conf. On Advances in Hard Materials Production. – Turin (Italy), 1999. – P. 229–236.
47. Microstructure and Properties of Titanium Carbonitride – Based Ceramics / Monteverde F., Medry V., Melandri C. // Proc. of Europ. Conf. On Advances in Hard Materials Production. – Turin (Italy), 1999. – P.253–260.

48. Третьяков В. И., Машевская В. И. Влияние тантала на свойства и структуру твердых сплавов на основе карбонитрида титана // Порошковая металлургия. – 1999. – № 1–2. – С. 68–72.
49. Заявка 61–12846, Япония. Кермет для режущего материала / Уэмура Ясунори; Киесэра к. к.
50. Microstructure and Properties of Titanium Carbonitride – Based Ceramics / Monteverde F., Medry V., Melandri C. // Proc. of Europ. Conf. On Advances in Hard Materials Production. – Turin (Italy), 1999. – P.253–260.
51. Третьяков В. И., Машевская В. И. Влияние тантала на свойства и структуру твердых сплавов на основе карбонитрида титана // Порошковая металлургия. – 1999. – № 1–2. – С. 68–72.
52. Mun S. and Kang S. Effect of HfC addition on microstructure of Ti(CN)–Ni cermet system // Powder Metallurgy. –1999. –Vol. 42, №3. –P. 251–256.
53. Луковкин И. В., Орданьян С. С., Самодуров П. А., Масхулия Л. Г. Свойства керметов на основе сложных карбонитридов титана–ниобия (ванадия) // Порошковая металлургия. – 1988. – №2. – С. 42–44.
54. Заявка 57–169059 Япония. Кермет для режущего инструмента / Каван Тецууро, Такахаси Норио, Хитати киндзоку к. к.
55. Заявка 57–169058 Япония. Спеченный твердый сплав для механической обработки труднообрабатываемых материалов. / Такахаси Кунихиро, Дон Акира, Сумитомодэнки Коге к. к.
56. Заявка 61–12846, Япония. Кермет для режущего материала / Уэмура Ясунори; Киесэра к. к.
57. Митрофанов Б. В., Ивенко Н. В., Швейкин Г. П. Влияние связанного кислорода на физико–механические свойства карбида и карбонитрида титана и твердых сплавов на их основе // Неорганические материалы. – Изд., АН СССР.– 1982. – Т. 17. – №4. – С. 640–643.

58. Заявка 57–24060 Япония. – опубл. 21. 05. 81.
59. Заявка 60–89574 Япония. Твердосплавная пластина с покрытием для режущего и износостойкого инструмента. Сугисава Тайдзиро, Нисияма Акио; Мицубиси киндзоку к. к.
60. Заявка 61–19.5975 Япония. Спеченный твердый сплав с многослойным покрытием / Накано Минору, Тобиоке Масааки.
61. Клименко В. Н., Маслюк В. А., Радомысльський И. Д. Влияние фосфора на температуру горячего прессования и прочность карбида хрома–никеля // Порошковая металлургия. – 1974. – № 5. – С. 40–43.
62. Халепа А. П. Опыт изготовления изделий из карбидохромового сплава КХНХМ15 // Сверхтвердые материалы, производство и применение. – Киев: – 1977. – с. 45–49.
63. Панасюк А. Д., Каюк В. Г., Клименко В. Н. и др. Взаимодействие карбида хрома и КХНФ с железом и его сплавами // Адгезия расплавов и пайка матер. (Киев). – 1990. – № 23. – С. 73–75.
64. А.с. 36574 НРБ. Твердый сплав на основе карбида хрома / Хаджиев Христо, Разказов Николай. Институт по металлокерамике.
65. Пилянкевич А. Н., Падерно В. Н., Клименко В. Н. и др. Электронномикроскопическое исследование твердых сплавов на основе карбида хрома // Порошковая металлургия. – 1977. – № 7. – С. 75–80.
66. Brookes Kenneth J. A. Hardmetals still at the cutting edge // Metal Powder Report. – 1999. – Vol. 54, №9. – P. 21–23.
67. J.C. Redmond, E.N. Smith, Trans. Amer. Inst. Min.-Met. Eng., 1949, 185, 987; J. Metals, 1949, 1, 987.
68. Левина Д.А. Новости из Европейской Ассоциации Порошковой Металлургии (ЕРМА) // Порошковая металлургия. – 1999.– №5/6, С.126–128.
69. Пат. 4563215 США. Высоковязкие керметы на основе нитрида титана. Titanium nitride base cermets with high toughness. Yamamoto Yoshihiro, Susuki Junichiro.

70. Луковкин И. В., Орданьян С. С., Самодуров П. А., Масхулия Л. Г. Свойства керметов на основе сложных карбонитридов титана–ниобия (ванадия) // Порошковая металлургия. – 1988. – №2. – С. 42–44.
71. Gmelins-Handbuch d. anorg. Chemie, System Nr. 41, Titan, Verlag Chemie, Weinheim, 1951. – P. 361–366.
72. Schumb W. C., Aronson J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 806.
73. Pollard F.H., Woodward P. Trans. Faraday Soc, 1950, v. 46, p. 190.
74. May C. E. a. o. NASA Mem. 1959, № 3-5-59 E.
75. Booss H. – J. Metall, 1956, Bd. 10, S. 130; 1957, Bd. 11 S. 22.
76. Wiegand H., Ruppert W. Metalloberflache, 1960, Bd. 14, S. 229.
77. Watt W. e. a. Metaux, 1953, v. 28, p. 222.
78. Roach J. D., J. Electrochem. Soc, 1951, v. 98, p. 160.
79. Webb W. W. a. o. J. Electrochem. Soc, 1956, v. 103, p. 112.
80. Самсонов Г. В., Голубева Н. К. ЖФХ, 1956, т. 30, с. 1258.
81. Glenny E., Taylor T. A. Powder Metallurgie, 1958, N. 1/2, p.189.
82. Watt W. Powder Metallurgy, 1958, № 1/2, p. 227.
83. MacDonald N. F., Ransley C. E. Powder Metallurgy, 1959, N. 3, p. 172.
84. Munster A. Z. Elektrochem., 1959, Bd. 63, S. 807.
85. Еременко В.Н., Натансон Я. В. Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Изд. АН УССР, 1959, № 7, с. 7.
86. Самсонов Г. В. Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Изд. АН УССР, 1959, № 7, с. 72.
87. Клименко В. Н. Инф. листок, 1960, № 226.
88. Nikolaiski E. Z. phys. Chem., 1960, Bd. 24, S. 405.

89. Самсонов Г. В. и др. Огнеупоры, 1959, т. 25, с. 35.
90. Cadoff I. u. a. 2. Plansee Seminar, Reutte-Tirol, 1955, S. 50
91. Van Arkel A. E. Physica. 1923, v. 3, p. 76, 1924, v. 4, p. 286.
92. Cadoff I., Nielsen J. P. J. Metals, 1953, v. 5, p. 248.
93. Tombrel M. T. La chimie des hautes temperatures, Paris, 1955, p. 141; 2. Plansee Seminar, Reutte. – Tirol, 1955, S. 205.
94. Burgers W. G., Basart J. C. Z. anorg. allgem. Chem., 1934, Bd. 216, S. 209.
95. Nowotny H., Kieffer R. Metallforschung, 1947, Bd. 2, S. 257.
96. Norton J. T., Mowry A. L. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1949, v. 185, p. 133, 891.
97. Hume-Rothery W. a. o. J. Iron and Steel Inst., 1942, v. 145, p. 129.
98. Krainer H., Konopicky K. Berg- und Hiittenmann. Monatsh., 1947, Bd. 92, S. 166.
99. Ogawa K., Bando Y. J. Japan Soc. Powder Metallurgie, 1959, v. 6, p. 160.
100. ГОСТ 9391-80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры. – Взамен ГОСТ 9391-67; Введ.01.01.83. – М.:Изд-во стандартов, 1985. – 12с.
101. Кислый П. С., Боднарук Н. И., Боровикова М. С. и др. Керметы. – К: Наук. думка, 1985. – 272 с.
102. Патент 3993446 (США), МКИ В22F 3.00. Cemented carbide material / Tadashi Okawa (Япония); Dijet Industrial Co. Ltd. – N521718; Заявл. 07.11.74, Опубл. 23.11.76, НКИ 29/182.7. – 4 с.
103. Самсонов Г. В., Латышева В. П. ДАН СССР, 1956, т. 109, с. 582; ФММ, 1956, т. 2, с. 309, 582; Бор. Госхимиздат, 1958, с. 74; Изв. сект, физ.-хим. анал., 1956, т. 27, с. 97.
104. Ehrlich P. Z. anorg. Chem., 1949, Bd. 259, S. 1.

105. K. Niihara, R. Morena., D. P.H. Hasselman Evaluation of  $K_{IC}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent rations // Journal Mat. Sci. Let. – 1972. – V.29. – №1– P. 263–272.
106. Мамыкин Е. Т., Ковпак М. К., Юга А. И. и др. Комплекс машин и методика определения антифрикционных свойств материалов при трении скольжения // Порошковая металлургия. –1973. – №1. – С.67–72.
107. R. L Hewitt, W.Wallace, M. C. De Malherbe The effect of strain-hardening in powder compaction // Powder Metal. – 1973. – **16**, № 31. – P. 88 – 106.
108. R. L. Hewitt, W. Wallace, M. C. De Malherbe Plastic deformation in metal powder compaction // Ibid. – 1974. – **17**, № 33. – P. 1– 12.
109. Отрок А. И. Деформационное упрочнение матрицы при прокатке гетерогенных смесей порошков // Порошковая металлургия. – 1973. – № 12. – С. 1–6.
110. Мартынова И. Ф., Скороход В. В., Солонин С. М. Пластическая деформация при прессовании порошков пластичных металлов // Порошковая металлургия. – 1974. – № 3. – С. 40 – 46.
111. Ковальченко М. С. Деформационное упрочнение порошкового тела при прессовании // Порошковая металлургия. – 2009. – № 3/4. – С. 13 – 27.
112. Радченко А. К., Ковальченко М. С., Бродниковский Д. Н. Уплотняемость и деформационное упрочнение металлических порошков и их смесей при прессовании // Порошковая металлургия. – 2009. – № 5/6. – С. 27– 35.
113. Ткаченко Ю. Г., Катрус О. А., Олейник Г. С., Григорьев О. Н., Юрченко Д. З. Влияние прокатки на структуру и свойства порошка нитрида алюминия и горячепрессованного материала на его основе. I. Порошок // Порошковая металлургия. – 1992. – № 3. – С. 41 – 48.
114. Ткаченко Ю. Г., Катрус О. А., Олейник Г. С., Григорьев О. Н.,

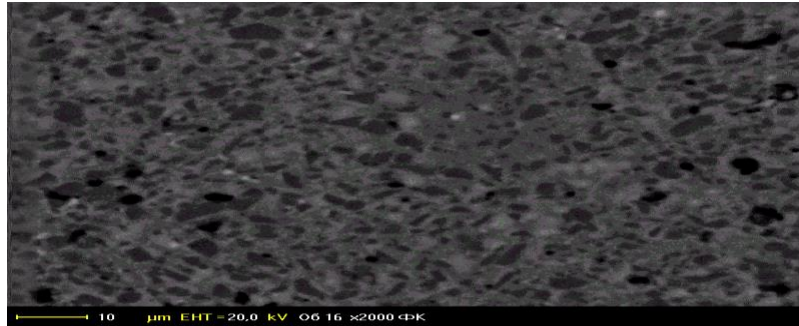


- Юрченко Д. З. Влияние прокатки на структуру и свойства порошка нитрида алюминия и горячепрессованного материала на его основе. II. Поликристаллические материалы // Порошковая металлургия. – 1992. – № 5. – С. 59 – 66.
115. Лучка М. В. Науково практичні засади формування зносостійких композиційних покриттів методом гальванопорошкового градієнтного зміцнення для критичних умов тертя: автореф. дис. докт. техн. наук: 05.02.01. – Київ, 2013. – 44 с.
116. Particle Characterization in Technology. Vol. I. Microanalysis / Ed. J. K. Beddow. – CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1984. – 240 p.
117. Particle Characterization in Technology. Vol. II. Morphological Analysis / Ed. J. K. Beddow. – CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1984. – 265 p.
118. H. S. Hundal, S. Rohani, H. C. Wood, M. N. Pons Particle shape characterization using image analysis and neural networks // Powder Technology. – 1997. – Vol. 91 – P. 217–227.
119. Фихтенгольц Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. – М.: Физматгиз, 1960. –Т. III. – С. 563 – 573.
120. Смирнов В. И. Курс высшей математики. М.: Гостехтеориздат, 1956. – Т. II. – С. 424 – 430.
121. Анго А. Математика для электро- и радиоинженеров: Пер. с франц. – М.: Наука, 1965. – С. 85 – 98, 705 – 711.
122. Ковальченко М. С. Реологические модели спекания порошковых материалов под давлением // Порошковая металлургия. – 2013. – № 1/2. – С. 11 – 28.
123. German R.M. Particle Packing Characteristics – Princeton: Metal Powder Industries Federation. – 1989. – 443 p.
124. Николенко А. М. Иерархическая структура материала // Порошковая металлургия. – 2002. – № 5/6. – С. 105–127.
125. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов: Пер. с англ. – М.:

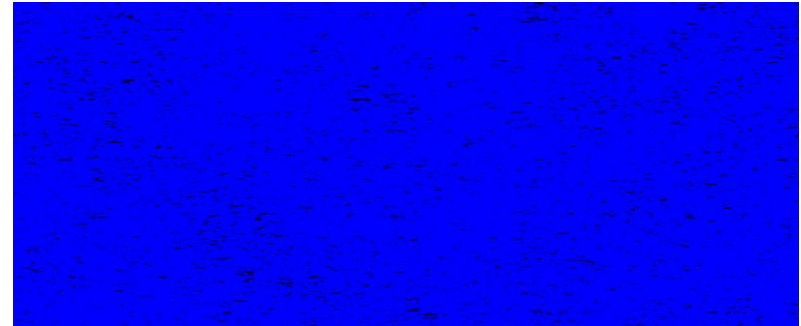
- Мир, 1972. – 408 с.
126. Фридель Ж. Дислокации: Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 644 с.
  127. Powder Diffraction File, Alphabetical Index Inorganic Compounds, 1977.
  128. Качанов И. Н., Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов / И. Н. Качанов. – М.: Машгиз. – 1960. – 214 с.
  129. Williamson G. K., Smallman K. E. Metallurgy division // The philosophical magazine. – 1956. – 1, No. 1. – P. 34–39.
  130. Ковальченко М. С. Динамика одноосного растяжения вязкоупругого деформационно упрочняемого тела в системе с одной степенью свободы. Сообщение 1. Предписанное движение системы // Проблемы прочности. – 1998. – № 4. – С.16 – 27.
  131. Умов Н. А. Уравнения движения энергии // Избранные сочинения. – М.-Л.: Гостехтеориздат, 1950. – С. 151–200.
  132. Рушицкий Я. Я., Цурпал С. І. Хвилі в матеріалах з мікроструктурою. – Київ: Інститут механіки ім. С. П. Тимошенка, Національна академія наук України, 1998. – 377 с.
  133. Бичевой В. Г. Повышение термомеханических свойств композиционного материала на основе кубического диоксида циркония: автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук: 05.02.01 “Материаловедение в машиностроении”. – Киев, 1991. – 113 с.
  134. Геворкян Э. С. Разработка композиционного материала на основе оксида хрома для лезвийного инструмента: автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.01 “Материаловедение в машиностроении”. – Киев, 1989. – 226 с.
  135. Кислый П. С. и др. Определение режима течения стали 60С2 пластинами из безвольфрамового твердого сплава АНТ-1// Сверхтвердые материалы. – 1981. – №1. – С. 66-68.
  136. Marshall D., Ratto J.J., Lange F. Enhanced fracture toughness in layered microcomposites of Ce-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / J. Am. Cerami. Soc., 1991, 74, 12. – P.2979-2981.

137. Sbaizero O., Lucchini E. Influence of residual stresses on the mechanical properties of a layered ceramic composite / J. Europ. Ceram. Soc.1996. – 16. – P.813-818
138. Виноградов Г.А., Семёнов Ю.Н., Катрус О.А., Каташинский В.П. Прокатка металлических порошков. – М.: Metallurgy, 1969. –382 с.
139. Катрус О. А. Расчет технологических параметров процесса прокатки лент из порошков по их насыпной плотности. // Порошковая металлургия. –1981. – № 2. – С. 1 – 15.
140. Кузьменко В.А. Звуковые и ультразвуковые колебания при динамических испытаниях материалов. – Киев: Изд-во АН УССР, 1963. – 152 с.

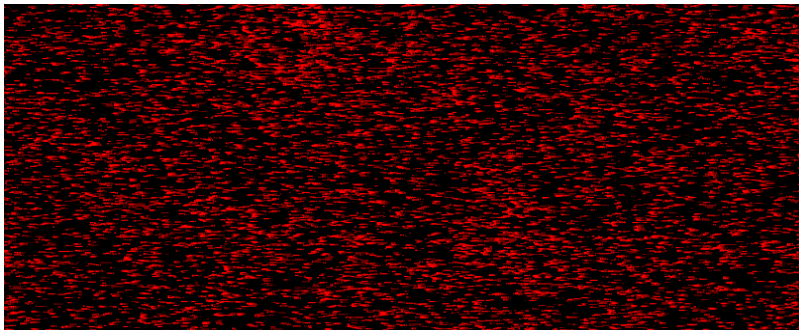
ДОДАТОК А



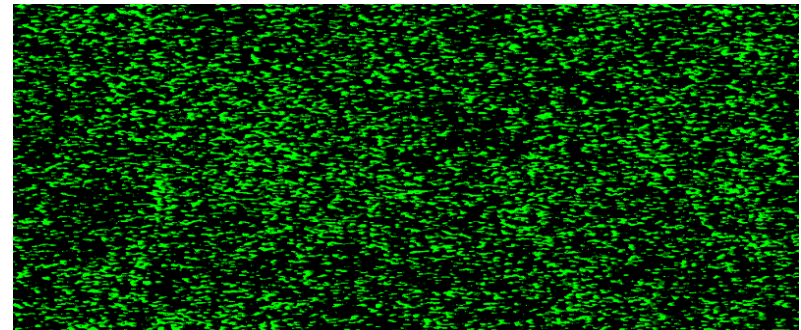
а



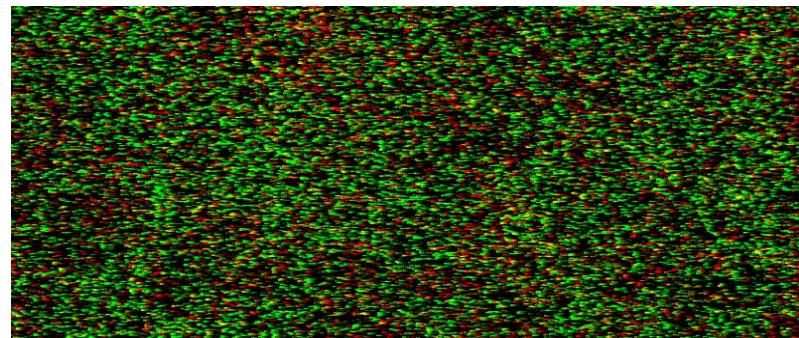
б



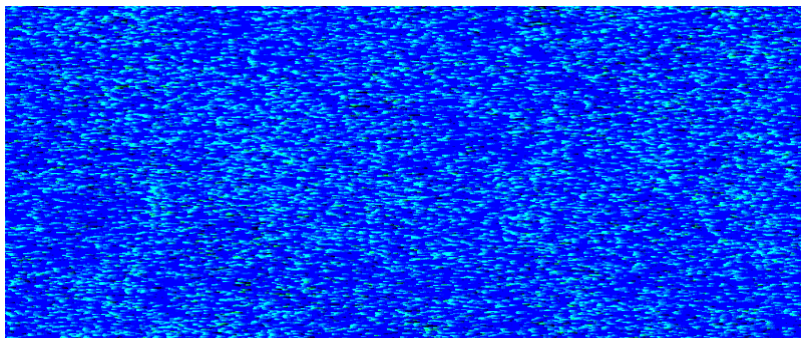
в



г

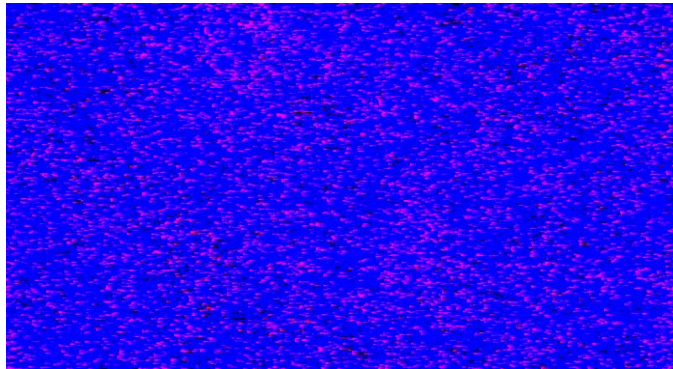


д

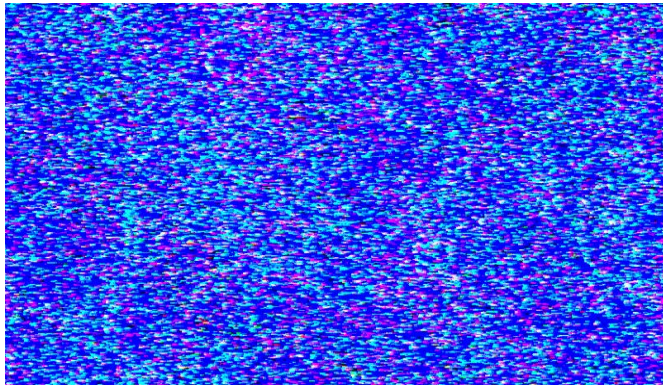


е

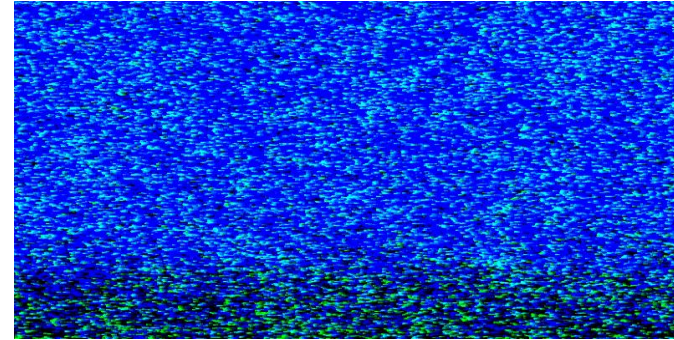




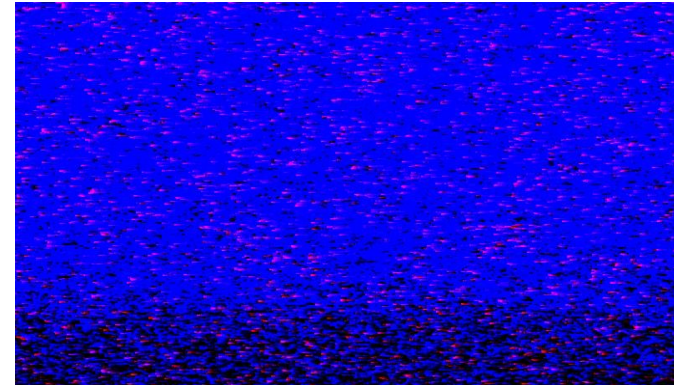
є



з



ж



і

Мікроструктура (а) сплаву  $\text{TiC-4VC-6Mo}_2\text{C-6NbC-25NiCr}$ , отриманого методом спіканням під тиском при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  з витримкою 30 хвилин та якісний розподіл компонентів: титану (б); ніобію (в); молібдену (г); молібдену та ніобію (д); ванадію та титану (є); титану та ніобію (є); молібдену та титану (ж); молібдену, титану та ніобію (з); ніобію та титану (і)



ДОДАТОК Б

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 88947

**ЗНОСОСТІЙКИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ  
КАРБІДУ ТИТАНУ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **10.04.2014**.

Голова Державної служби  
інтелектуальної власності України

М.В. Ковіня





ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 88947

(13) U

(51) МПК

C04B 35/56 (2006.01)

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2013 11536</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>30.09.2013</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.04.2014</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.04.2014, Бюл.№ 7</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Гребенок Тетяна Петрівна (UA), Дубовик Тетяна Василівна (UA), Ковальченко Михайло Савич (UA), Субботін Володимир Іванович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАН УКРАЇНИ, вул. Кржижанівського, 3, м. Київ-142, 03680 (UA)</b></p>
---	--

**(54) ЗНОСОСТІЙКИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ТИТАНУ****(57) Реферат:**

Зносостійкий композиційний матеріал на основі карбіду титану містить нікель і хром. Крім цього, він додатково містить карбід титану TiC, карбід ванадію VC, карбід молібдену Mo<sub>2</sub>C і карбід ніобію NbC при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

нікель Ni	12-20
хром Cr	3-5
карбід ванадію VC	4-6
карбід молібдену Mo <sub>2</sub> C	4-6
карбід ніобію NbC	4-6
карбід титану TiC	решта.

UA 88947 U



Корисна модель належить до галузі порошкової металургії, а саме - до зносостійких композиційних матеріалів, які можуть бути використані для обробки різанням сталей і сплавів, а також для зносостійких деталей машин і механізмів, тощо.

- 5 Аналогом розробленому матеріалу може бути спечений матеріал на основі системи  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  з металевою зв'язкою (сплав Ni-Cr-Al) (А.Д. Панасюк, І.І. Тимофеева, І.П. Нешпор, Л.І. Струк, А.І. Быков. Влияние давления на формирование структуры спеченных композитов системы  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  с металлической связкой// Воздействие высоких давлений на материалы. Сборник научных трудов ИПМ НАН Украины. - 1994. - С. 99-109). Матеріал аналогу складу (мас. %):  $\text{AlN-20Al}_2\text{O}_3\text{-(20-40)Ni-Cr-Al}$  (сплав-зв'язка) був сформований в камері високого тиску

- 10 при температурі в інтервалі 1400-1700 °С під тиском 2-5 ГПа.  
Недоліками матеріалу аналогу є низькі механічні властивості (міцність при згині-620-710 МПа).

- 15 Як прототип був вибраний гарячепресований зносостійкий матеріал на основі дибориду титану  $\text{TiB}_2$  складу (мас. %): 15-16 SiC, 14-18 Ni, 2-6 Cr,  $\text{TiB}_2$  - решта, отриманий методом гарячого пресування при температурі 1480-1550 °С під тиском 20-25 МПа та часі витримки 10 хвилин. (Патент на корисну модель № 42091, клас МПК (2009), C22C 29/06, Бюлетень № 12 від 25.06.2009). Встановлено, що введення нікелю і хрому як металевої зв'язки в склад матеріалу прототипу підвищує його пластичність і дає змогу використовувати як покриття металевих

- 20 деталей.  
Недоліком матеріалу прототипу є відносно невисокі значення механічної міцності і твердості, а також підвищена інтенсивність зношування.

- В основу корисної моделі "Зносостійкий композиційний матеріал на основі карбіду титану" поставлено задачу створити матеріал з високими значеннями механічної міцності, твердості і зносостійкості.

- 25 Поставлену задачу вирішували шляхом додавання до суміші порошків нікелю і хрому порошків карбіду титану TiC, карбіду ванадію VC, карбіду молібдену  $\text{Mo}_2\text{C}$  і карбіду ніобію NbC та дотриманням оптимального кількісного співвідношення компонентів, мас. %:

нікель Ni	12-20
хром Cr	3-5
карбід ванадію VC	4-6
карбід молібдену $\text{Mo}_2\text{C}$	4-6
карбід ніобію NbC	4-6
карбід титану TiC	решта.

- 30 Суть корисної моделі полягає в тому, що існує причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю її суттєвих ознак і технічним результатом, що випливає із нижченаведеного опису. Карбід титану TiC використовують як основу матеріалу корисної моделі. TiC має високі значення температури плавлення, твердості, механічної міцності, теплопровідності і корозійної стійкості. Введення в склад матеріалу карбідів ванадію VC, молібдену  $\text{Mo}_2\text{C}$  і ніобію NbC повинно підсилити позитивні якості карбіду титану TiC і забезпечити високу зносостійкість матеріалу, який заявляють. Введення металевої зв'язки на основі нікелю Ni і хрому Cr активізує процес ущільнення при

- 35 гарячому пресуванні, знижує його температуру і підвищує пластичність матеріалу, яка суттєво впливає на зниження коефіцієнту тертя.  
Зносостійкий композиційний матеріал на основі карбіду титану одержували методами порошкової металургії. Вихідні порошки: карбід титану TiC, карбід ванадію VC, карбід молібдену  $\text{Mo}_2\text{C}$ , карбід ніобію NbC, нікель Ni, хром Cr змішували у відповідних співвідношеннях та одночасно розмелювали у планетарному млині в середовищі ацетону 6 годин. Суміші висушували в сушильній шафі, а потім просіювали через сито, середня величина частинок не перевищувала 3-8 мкм. Зразки одержували гарячим пресуванням в графітових пресформах в температурному інтервалі 1450-1530 °С при тиску 20 МПа, часі витримки при заданій

- 40 температурі 8-10 хвилин після повної усадки. Пористість гарячепресованих зразків складала 4-9 %.

- 45 Досліджували п'ять складів зносостійкого композиційного матеріалу на основі карбіду титану, які одержували у такий спосіб:

- Приклад 1. Порошки карбіду титану TiC, карбіду ванадію VC, карбіду молібдену  $\text{Mo}_2\text{C}$ , карбіду ніобію NbC, нікелю Ni, хрому Cr змішували та одночасно розмелювали у планетарному млині в середовищі ацетону 6 годин у співвідношенні, мас. %:

карбід титану TiC	77
карбід ванадію VC	7
карбід молібдену $\text{Mo}_2\text{C}$	3
карбід ніобію NbC	3



- нікель Ni 8  
хром Cr 2.
- Суміші висушували в сушильній шафі, а потім просіювали через сито, середня величина частинок не перевищувала 3-8 мкм. Зразки одержували гарячим пресуванням в графітових пресформах в температурному інтервалі 1480-1530 °С при тиску 20 МПа, часі витримки при заданій температурі 8-10 хвилин після повної усадки. Пористість гарячепресованих зразків складала 4-9 %.
- 5 Приклад 2. Порошки карбіду титану TiC, карбіду ванадію VC, карбіду молібдену Mo<sub>2</sub>C, карбіду ніобію NbC, нікелю Ni, хрому Cr змішували та одночасно розмелювали у планетарному млині в середовищі ацетону 6 годин у співвідношенні, мас. %:
- |                                    |    |
|------------------------------------|----|
| карбід титану TiC                  | 71 |
| карбід ванадію VC                  | 6  |
| карбід молібдену Mo <sub>2</sub> C | 4  |
| карбід ніобію NbC                  | 4  |
| нікель Ni                          | 12 |
| хром Cr                            | 3. |
- Суміші висушували в сушильній шафі, а потім просіювали через сито, середня величина частинок не перевищувала 3-8 мкм. Зразки одержували гарячим пресуванням в графітових пресформах в температурному інтервалі 1470-1520 °С при тиску 20 МПа, часі витримки при заданій температурі 8-10 хвилин після повної усадки. Пористість гарячепресованих зразків складала 4-9 %.
- 10 Приклад 3. Порошки карбіду титану TiC, карбіду ванадію VC, карбіду молібдену Mo<sub>2</sub>C, карбіду ніобію NbC, нікелю Ni, хрому Cr змішували та одночасно розмелювали у планетарному млині в середовищі ацетону 6 годин у співвідношенні, мас. %:
- |                                    |    |
|------------------------------------|----|
| карбід титану TiC                  | 65 |
| карбід ванадію VC                  | 5  |
| карбід молібдену Mo <sub>2</sub> C | 5  |
| карбід ніобію NbC                  | 5  |
| нікель Ni                          | 16 |
| хром Cr                            | 4. |
- Суміші висушували в сушильній шафі, а потім просіювали через сито, середня величина частинок не перевищувала 3-8 мкм. Зразки одержували гарячим пресуванням в графітових пресформах в температурному інтервалі 1470-1520 °С при тиску 20 МПа, часі витримки при заданій температурі 8-10 хвилин після повної усадки. Пористість гарячепресованих зразків складала 4-9 %.
- 20 Приклад 4. Порошки карбіду титану TiC, карбіду ванадію VC, карбіду молібдену Mo<sub>2</sub>C, карбіду ніобію NbC, нікелю Ni, хрому Cr змішували та одночасно розмелювали у планетарному млині в середовищі ацетону 6 годин у співвідношенні, мас. %:
- |                                    |    |
|------------------------------------|----|
| карбід титану TiC                  | 59 |
| карбід ванадію VC                  | 4  |
| карбід молібдену Mo <sub>2</sub> C | 6  |
| карбід ніобію NbC                  | 6  |
| нікель Ni                          | 20 |
| хром Cr                            | 5. |
- Суміші висушували в сушильній шафі, а потім просіювали через сито, середня величина частинок не перевищувала 3-8 мкм. Зразки одержували гарячим пресуванням в графітових пресформах в температурному інтервалі 1470-1520 °С при тиску 20 МПа, часі витримки при заданій температурі 8-10 хвилин після повної усадки. Пористість гарячепресованих зразків складала 4-9 %.
- 25 Приклад 5. Порошки карбіду титану TiC, карбіду ванадію VC, карбіду молібдену Mo<sub>2</sub>C, карбіду ніобію NbC, нікелю Ni, хрому Cr змішували та одночасно розмелювали у планетарному млині в середовищі ацетону 6 годин у співвідношенні, мас. %:
- |                                    |    |
|------------------------------------|----|
| карбід титану TiC                  | 53 |
| карбід ванадію VC                  | 3  |
| карбід молібдену Mo <sub>2</sub> C | 7  |
| карбід ніобію NbC                  | 7  |
| нікель Ni                          | 24 |
| хром Cr                            | 6. |
- Суміші висушували в сушильній шафі, а потім просіювали через сито, середня величина частинок не перевищувала 3-8 мкм. Зразки одержували гарячим пресуванням в графітових

пресформах в температурному інтервалі 1450-1500 °С при тиску 20 МПа, часі витримки при заданій температурі 8-10 хвилин після повної усадки. Пористість гарячепресованих зразків складала 4-9 %.

5 На механічно оброблених гарячепресованих зразках розміром 36x5x5, 10x5x5 мм і Ø10x15 мм визначали густину, механічну міцність, твердість, коефіцієнт тріщиностійкості  $K_{1C}$ , коефіцієнт тертя та інтенсивність зношування. Дані про фізико-механічні властивості матеріалу, який заявляють, і прототипу наведені в таблиці.

10 Густину вимірювали гідростатичним зважуванням. Випробування міцності на вигин і стиск проводили на "Універсальній машині для механічних випробувань". Твердість за Роквелом HRA заміряли по відбитках після впровадження алмазного конуса під тиском 50 кг. Коефіцієнт тертя і інтенсивність зношування (мкм/км) визначали за схемою "вал-зразок" при навантаженні 2 МПа і швидкості ковзання 12-14 м/с за методикою (Е.Т. Мамікін, М.К. Ковпак, А.И. Юга та ін. Комплекс машин і методики визначення антифрикційних властивостей матеріалів при терті-ковзанні// Порошкова металургія. - 1973. - № 1. - С. 67-72). Величину критичного коефіцієнту інтенсивності напруги  $K_{1C}$  (тріщиностійкість) визначали ІF-методом при навантаженні на індентор 100 Н за методикою (Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. Evaluation of  $K_{1C}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent rations// Journal Mat. Sci. Let. - 1972. - v.29. -#1. - P. 263-272).

20 Наведені в таблиці дані свідчать про те, що матеріал корисної моделі, який заявляють, має більш високі значення механічної міцності, твердості і зносостійкості в порівнянні із матеріалом прототипу при відносно низькому коефіцієнті тертя і високому значенні коефіцієнту тріщиностійкості.

Найбільш ефективні властивості матеріалу, що заявляють як корисну модель, виявляють в складах № 2-4 в інтервалі концентрацій компонентів, мас. %:

нікель Ni	12-20
хром Cr	3-5
карбід ванадію VC	4-6
карбід молібдену Mo <sub>2</sub> C	4-6
карбід ніобію NbC	4-6
карбід титану TiC	59-71.

25 Матеріал, що заявляють, може бути використано для обробки різанням та пластичним деформуванням широкого класу вуглецевих та легованих сталей і сплавів, а також як зносостійкий матеріал деталей машин і механізмів, що працюють в умовах тертя при підвищених швидкісно-навантажувальних параметрах, тощо.

Таблиця

Властивості зносостійкого композиційного матеріалу на основі карбїду титану в порівнянні з матеріалом прототипу

№№ складів	Склад матеріалу, мас%									Міцність, МПа		Твердість, HRA	Інтенсивність зношування, Мкм/км	Коеф. тертя	Тріщино-стійкість $K_{1C}$ , МПа <sup>1/2</sup>
	TiC	VC	Mo <sub>2</sub> C	NbC	Ni	Cr	TiB <sub>2</sub>	SiC	на вигин	на стиск					
1	77	7	3	3	8	2	-	-	1216	2080	90,2	2,6	0,28	8,2	
2	71	6	4	4	12	3	-	-	1220	2125	91,8	2,2	0,23	8,5	
3	65	5	5	5	16	4	-	-	1245	2130	92,0	2,3	0,21	8,8	
4	59	4	6	6	20	5	-	-	1232	2180	91,6	2,1	0,25	8,6	
5	53	3	7	7	24	6	-	-	1212	2007	89,4	2,5	0,27	8,0	
Прототип															
	-	-	-	-	14-18	2-6	60-69	15-16	1082-1210	-	88-91	13-15	-	-	-

30

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

35 Зносостійкий композиційний матеріал на основі карбїду титану, що містить нікель і хром, який відрізняється тим, що додатково містить карбїд титану TiC, карбїд ванадію VC, карбїд молібдену Mo<sub>2</sub>C і карбїд ніобію NbC при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

нікель Ni	12-20
-----------	-------

UA 88947 U

хром Cr	3-5
карбід ванадію VC	4-6
карбід молібдену Mo <sub>2</sub> C	4-6
карбід ніобію NbC	4-6
карбід титану TiC	решта.

---

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

(11) **88947**

(19) **UA**

(51) МПК  
**C04B 35/56 (2006.01)**

(21) Номер заявки: **u 2013 11536**  
(22) Дата подання заявки: **30.09.2013**  
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.04.2014**  
(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **10.04.2014, Бюл. № 7**

(72) Винахідники:  
**Гребенок Тетяна Петрівна, UA,**  
**Дубовик Тетяна Василівна, UA,**  
**Ковальченко Михайло Савич, UA,**  
**Субботін Володимир Іванович, UA**

(73) Власник:  
**ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАН УКРАЇНИ,**  
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ-142, 03680, UA

(54) Назва корисної моделі:

**ЗНОСОСТІЙКИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ТИТАНУ**

(57) Формула корисної моделі:

Зносостійкий композиційний матеріал на основі карбіду титану, що містить нікель і хром, який відрізняється тим, що додатково містить карбід титану TiC, карбід ванадію VC, карбід молібдену Mo<sub>2</sub>C і карбід ніобію NbC при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

нікель Ni	12-20
хром Cr	3-5
карбід ванадію VC	4-6
карбід молібдену Mo <sub>2</sub> C	4-6
карбід ніобію NbC	4-6
карбід титану TiC	решта.



(11) **88947**

Пронумеровано, прошито металевими  
люверсами та скріплено печаткою  
2 арк.  
10.04.2014



Уповноважена особа

(підпис)

## ДОДАТОК В

«Затверджую»



Даний акт складено в тому, що в ~~«25.12.18»~~ році в НДІ «Квант» було проведено випробування твердих сплавів на основі карбіду титану, отриманих за двома технологіями: 1 – спечені під тиском зразки, отримані з суміші компонентів TiC, VC, Mo<sub>2</sub>C, NbC, Ni, Cr; 2 – спечені під тиском зразки, отримані з суміші порошків твердого розчину карбідів (Ti,V,Mo,Nb)C з добавкою нікелю і хрому. Дані матеріали розроблено у відділі 21 ІПМ НАН України. Також був випробуваний стандартний сплав T15K6.

Випробування різальних властивостей твердих сплавів проводились при обробці різанням сталі 40X. Із сплавів виготовлялися багатогранні різальні пластини шестигранної форми з отворами та зі стружечними канавками. Кріплення багатогранних пластин в державці різця здійснювалось механічно Г-подібним прихватом із забезпеченням безззорного з'єднання в місці прилягання шліфованих опорних поверхонь пластини і державки різця.

Випробування проводились при точінні заготовки на токарно-гвинторізному верстаті мод. 16K20. Зношування пластин проходило переважно по задній поверхні, що й було прийнято за критерій оцінки різальних властивостей сплавів. Вимірювання величини зношування пластин проводили за допомогою лінзи при 24-кратному збільшенні. Випробування проводились за наступними режимами: швидкість різання (v) 90–120 м/хв, величина подачі (S) 0,26–0,30 мм/об, глибина подачі (t) до 2,0 мм (без охолоджуючої рідини).

Результати випробувань наведено в таблиці.

Як показали результати випробувань, інтенсивність зношування пластин з матеріалу, отриманого за першою технологією, приблизно в три рази вища, ніж з матеріалу, отриманого за другою технологією, і при величині зношування пластин по задній поверхні 0,2 мм тривалість роботи пластин склала відповідно 14-16 хв. та 36-38 хв. Отже, для виготовлення різальних пластин доцільно використовувати тверді сплави на основі карбіду титану, отримані за другою технологією.

№ складу	Склад матеріалу, мас. %						Метод отримання	Величина зношування по задній поверхні, мм	Тривалість роботи, хв
	TiC	VC	Mo <sub>2</sub> C	NbC	Ni	Cr			
1	71	6	4	4	12	3	1	0,2	14
							2	0,2	36
2	65	5	5	5	16	4	1	0,2	16
							2	0,2	38
3	59	4	6	6	20	5	1	0,2	15
							2	0,2	37
Стандартний матеріал різальних пластин T15K6								0,2	24

Від ДП НДІ «Квант-локація»



Демченко В. В.

Від ІПМ НАНУ



м.н.с. Гребенок Т. П.

## ДОДАТОК Г

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

#### В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Гребенок Т. П. Вплив технологічних параметрів на різальні властивості керметів на основі карбіду титану / Гребенок Т. П. // Вісник Сумського державного університету. – 2002. – №2 (35). – С. 28–30. *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином технологічні параметри впливають на різальні властивості керметів на основі карбіду титану).*
2. Гребенок Т. Дослідження структури в сплавах системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC-NiCr / Гребенок Т. // Вісник Тернопільського державного університету. – 2005. – №4. – С. 38 –43. *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином технологія отримання твердих сплавів впливає на їх мікроструктуру, фазовий склад).*
3. Гребенок Т. П. Структуроутворення безвольфрамових твердих сплавів в процесі спікання / Гребенок Т. П. // Металлофизика и новейшие технологии, спецвыпуск. – 2008, т. 30. С. 571–578. (Режим доступу: <https://mfint.imp.kiev.ua/ru/browse.html>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином відбувається структуроутворення твердих сплавів на основі карбіду титану в процесі спікання).*
4. Гребенок Т. П. Структура и свойства керметов на основе карбида титана с добавкой других карбидов / Гребенок Т. П., Дубовик Т. В., Ковальченко М. С., Клочков Л. А. , Рогозинская А. А., Субботин В. И. // Порошковая металлургия. –2016. –№ 1/2. – С. 65–72. (Режим доступу: <http://www.materials.kiev.ua/issue/134/article/2145>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином добавки карбідів молібдену, ванадію та ніобію та технологія отримання твердих сплавів впливають на структуру та властивості керметів на*



*основі карбіду титану).*

5. Ковальченко М. С. Особенности уплотнения порошков хрупких материалов при прессовании / Ковальченко М. С., Гребенок Т. П., Бродниковский Н. П., Рогозинская А. А. // Порошковая металлургия. – 2016. – № 5/6. – С. 13–27. (індексується Web of Science та SCOPUS, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84990861915&origin=resultslist>). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином холодне пресування порошків карбідів титану, молібдену, ванадію, ніобію та нікель-хромової зв'язки впливають на ущільнення).*

6. Гребенок Т. П. Дослідження мікроструктури та випробування на біаксиальний вигин карбідної системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC / Гребенок Т. П., Д.М. Бродніковський, А. І. Іценко, М. С. Ковальченко // Наукові нотатки, випуск 59. Луцьк, 2017. С. 71-76. (режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn\\_2017\\_59\\_14](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2017_59_14)). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином методи отримання твердих розчинів впливають на мікроструктуру карбідної системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC).*

7. Гребенок Т. П. Багатошарові композити із твердих сплавів на основі карбіду титану // О. К. Радченко, В. І. Субботін, Ю. Ф. Луговський, А. І. Іценко, Р. В. Литвин, Ярмолінський С. В. // Наукові нотатка, випуск 66. Луцьк, 2019. С. 65-70. (режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn\\_2019\\_66\\_11](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2019_66_11)). *(Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, що показують яким чином отримуються багатошарові композити з твердих сплавів на основі карбіду титану).*

8. Hrebenok T. P. Densification Kinetics of Titanium Carbide-Based Cermet During the Pressure Sintering// Subbotin V. I., Kovalchenko M. S.// Aspects in Mining & Mineral Science. – 2020. – Vol. 4, No. 4. – P. 517 – 518. (індексується Web of Science та SCOPUS, режим доступу:

<https://crimsonpublishers.com/amms/pdf/AMMS.000591.pdf>). (Особистий внесок здобувача: підготував та провів експерименти, на основі яких досліджено кінетику ущільнення кермету на основі карбіду титану при спіканні під тиском).

#### **Патенти:**

9. Зносостійкий композиційний матеріал на основі карбіду титану : патент на корисну модель 88947 Україна : С04В 35/56 / Т. П. Гребенок, Т. В. Дубовик, М. С. Ковальченко, В. І. Субботін. — № и 2013 11536 ; заявл. 30.09.2013 ; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

#### **Матеріали наукових конференцій:**

10. Міжнародна науково-технічна конференція “Машиностроение и техносфера XXI века”, м. Севастополь, 12-17 вересня 2005. (Гребенок Т. П., Бодрова Л. Г.). Особливості взаємодії компонентів в сплавах системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC-NiC. – С. 206 – 212 (очна участь).

11. Конференція молодих вчених ІПМ «Реальність та перспективи матеріалознавства», Переяслав, Україна, 25-28 травня 2010. (Гребенок Т. П.). Комп'ютерний Фур'є-аналіз форми частинок порошків деяких карбідів. – С. 3-4 (очна участь).

12. Конференція молодих вчених ІПМ «Реальність та перспективи матеріалознавства», Переяслав, Україна, 21-25 червня 2011. (Гребенок Т. П.). Дослідження мікроструктури карбідної системи TiC-VC-Mo<sub>2</sub>C-NbC. – С. 14-16 (очна участь).

13. 4-я Международная конференция HighMatTech-2013, Киев, 7-10 октября. (Гребенок Т. П.) Исследования структуры и физико-механических свойств безвольфрамовых твердых сплавов на основе сложных карбидов. – С. 321 (очна участь).

14. 4-я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, 20-23 травня 2014.

(Гребенок Т. П., Дубовик Т. В, Ковальченко М. С., Субботин В.И., Рогозинская А.А.). Свойства и возможности использования износостойкого материала на основе карбида титана. – С. 56 (очна участь).

15. 5-я Международная конференция HighMatTech-2015, Киев, 5-8 октября 2015. (Гребенок Т. П., Ковальченко М. С., Бродниковский Н. П., Рогозинская А. А.). Особенности уплотнения порошков хрупких материалов при прессовании. – С. 207 (очна участь).

16. XXI международная научно-техническая конференция «Достижения и проблемы развития технологий и машин обработки давлением», Краматорск, 23-26 апреля 2018. (Гребенок Т. П., Радченко О. К., Гогаев К. О., Иценко А. И., Литвин Р. В.). Ущільнюваність сумішей порошків карбідів перехідних металів V та VI груп з металевою зв'язкою. – С. 83-87 (очна участь).

17. 6-я Международная Самсоновская конференция „Материаловедение тугоплавких соединений”, Киев, 22-24 мая 2018. (Гребенок Т. П., Радченко А.К., Иценко А. И., Золоев А.О.). Многослойные композиты из твердых сплавов на основе карбида титана. – С. 52 (очна участь).

18. VII Міжнародна Самсонівська конференція “Materials Science of Refractory Compounds (MSRC-2021), м. Київ, НТУУ КПІ, 25-28 травня 2021. (Гребенок Т. П., Радченко О. К., Иценко А. И., Литвин Р. В., Ярмолінський С. В.). Obtaining Tapes from Hard Alloys Powders. – С. 61 (очна участь).