

В. С. Панов, Ж. В. Еремеева

**ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА
И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**

Учебное пособие

Москва Вологда
«Инфра-Инженерия»
2021

УДК 669.018.25

ББК 34.25

П16

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор *С. Д. Шляпин*;

кандидат технических наук, доцент *Н. И. Волгина*

Панов, В. С.

П16 Технология, свойства и области применения спеченных твердых сплавов : учебное пособие / В. С. Панов, Ж. В. Еремеева. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 148 с. : ил., табл.
ISBN 978-5-9729-0633-8

Рассмотрены общие и специальные вопросы по технологии, составу и свойствам спеченных твердых сплавов с различными типами связей. Изложены физико-химические основы технологии этих сплавов и области их применения. Приведены теоретические основы специфической структуры твердых сплавов. Рассмотрены технологии получения многогранных неперетачиваемых пластин и нанесения износостойких покрытий на твердые сплавы.

Для студентов машиностроительных и металлургических специальностей. Может быть полезно преподавателям, технологам, инженерам, работающим в различных отраслях машиностроения и металлургии.

УДК 669.018.25

ББК 34.25

ISBN 978-5-9729-0633-8

© Панов В. С., Еремеева Ж. В., 2021

© Издательство «Инфра-Инженерия», 2021

© Оформление. Издательство «Инфра-Инженерия», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	8
ГЛАВА 1. История возникновения твердых сплавов.....	10
ГЛАВА 2. Технология твердых сплавов.....	12
2.1. Исходные материалы	13
2.2. Физико-химические условия восстановления	
оксидов водородом.....	14
2.2.1. Характеристика порошка вольфрама	14
2.2.2. Термодинамика восстановления оксида вольфрама.	14
2.2.3. Равновесные условия реакций восстановления оксидов	
вольфрама водородом.....	16
2.2.4. Механизм восстановления оксидов	
газообразными восстановителями.	18
2.2.5. Факторы, определяющие размеры частиц	
порошка вольфрама при восстановлении.....	19
2.2.6. Кристаллохимические превращения	20
2.2.7. Перенос через газовую фазу	21
2.2.8. «Прямоточная» подача водорода в печь	
и активация WO_3	23
ГЛАВА 3. Особенности получения порошка молибдена	
восстановлением его оксидов	25
3.1. Физико-химические условия восстановления молибденового	
ангидрида водородом.....	25
ГЛАВА 4. Получение порошков карбидов:	
вольфрама, титана, титано-вольфрама	28
4.1. Физико-химические условия процессов карбидизации	28
4.2. Физико-химические условия получения карбида титана	32
4.3. Некоторые вопросы термодинамики	
при получении карбида титана	34
4.4. Получение карбида титана из металлического титана	35
4.5. Получение карбида титана методом самораспространяющегося	
высокотемпературного синтеза (СВС).....	36

4.6. Физико-химические условия получения сложного титано-вольфрамового карбида (TiC-WC)	37
4.7. Кинетика процесса образования твердого раствора (Ti, W)C из порошков TiC и WC	39
4.8. Формирование структуры зерен твердого раствора TiC-WC. «Кольцевая структура»	40
ГЛАВА 5. Приготовление смесей порошков карбидов с цементирующим металлом	43
5.1. Способы приготовления твердосплавных смесей	43
5.2. Процессы, наблюдаемые при приготовлении смесей	44
5.3. Приготовление смесей в атриторе и РАНДЕ	45
ГЛАВА 6. Формование твердосплавных смесей	48
6.1. Основные положения формования смесей в стальной пресс-форме	48
6.2. Поведение заготовок после снятия давления	49
6.3. Пластифицирующие добавки к смесям	49
6.4. Различные методы формования твердосплавных смесей	51
6.4.1. Последовательно-циклическое прессование	51
6.4.2. Горячее прессование	51
6.4.3. Импульсное прессование	52
6.4.4. Изостатическое прессование	53
6.4.5. Вибрационное формование	53
6.4.6. Прокатка порошков	54
6.4.7. Мундштучное выдавливание	54
6.4.8. Литье под давлением	56
6.4.9. Инжекционное формование	56
6.4.10. Шликерное литье	57
6.4.11. Сварка спеканием	58
6.4.12. Метод пластифицированных заготовок	58
6.4.13. Мокрое прессование	58
ГЛАВА 7. Спекание твердых сплавов	60
7.1. К теории процесса спекания в присутствии жидкой фазы	61
7.2. Процессы, протекающие при твердофазном спекании твердых сплавов (ТФС)	62

7.3. Процессы, протекающие при жидкофазном спекании твердых сплавов (ЖФС).....	63
7.4. Характерные дефекты структуры твердых сплавов.....	65
ГЛАВА 8. Теория прочности твердых сплавов.....	67
8.1. Зависимость свойств твердых сплавов	
от состава структуры.....	67
8.1.1. Сплавы карбид вольфрама – кобальт	67
8.1.2. Предел прочности сплавов при сжатии ($\epsilon_{сж}$).....	68
8.1.3. Твердость сплавов WO-Co.....	70
8.1.4. Путь разрушающей трещины в сплавах WC-Co	70
8.1.5. Двухфазные сплавы WC-TiC-Co и их свойства.	
Предел прочности при изгибе	71
8.1.6. Твердость сплавов WC-TiC-Co	72
8.1.7. Трехфазные сплавы WC-TiC-Co и их свойства.....	74
8.1.8. Предел прочности при изгибе	
и твердости сплавов WC-TiC-Co.....	75
8.1.9. Сплавы WC-TaC-Co.....	76
8.1.10. Твердость сплавов WC-Ta-Co	77
8.1.11. Сплавы WC-TiC-TaC-Co	78
8.1.12. Трехфазные сплавы	78
8.1.13. Двухфазные сплавы WC-TiC-TaC-Co.....	80
8.1.14. Безвольфрамовые (БВТС)	
твердые сплавы TiC-Ni-Mo и Ti(C,N)-Mo-Ni.....	81
8.2. Теория прочности твердых сплавов.....	82
8.2.1. Проблема карбидного скелета	
и прочность сплавов WC-Co.....	83
8.2.2. Природа перегиба и механизм	
деформации сплавов WC-Co	84
8.2.3. Современная концепция прочности	
твердых сплавов WC-Co	84
8.2.4. Теория прочности сплавов WC-TiC(TaC)-Co	86
8.3. Неоднородность свойств твердых сплавов	88
8.3.1. Причины науглероживания	
и обезуглероживания твердых сплавов	88

8.4. Меры борьбы с неоднородностью свойств твердых сплавов	91
8.4.1. Двухстадийное стационарное спекание в восстановительно-науглероживающей газовой среде	91
8.4.2. Прямое одностадийное стационарное спекание в восстановительно-науглероживающей газовой среде	91
8.4.3. Стационарное спекание в вакуумных печах	91
8.4.4. Поточное спекание в многозонных печах в восстановительно-науглероживающей газовой среде	92
8.4.5. Двухстадийный способ спекания	92
8.4.6. Окончательное спекание изделий	93
8.4.7. Спекание при совмещении нормализующего и окончательного спекания в одной печи	94
8.4.8. Спекание в газовой среде переменного состава	94
ГЛАВА 9. Области применения твердых сплавов	95
9.1. Обработка металлов резанием	96
9.1.1. Условия работы резца	96
9.1.2. Виды износа резца	97
9.1.3. Обработка стали и чугуна резанием	98
9.1.4. Обработка резанием цветных металлов, титана, нержавеющей сталей, древесины и др.	99
9.2. Разрушение (бурение) горных пород	100
9.2.1. Твердосплавный инструмент для резцов дорожных машин	108
9.3. Бесстружковая обработка металлов	109
9.3.1. Волочение	110
9.3.2. Штамповка	111
9.3.3. Объемная штамповка	112
9.4. Измерительный инструмент	114
ГЛАВА 10. Безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС)	116
10.1. Основные направления экономии вольфрама	116
10.2. Возникновение и развитие БВТС	116

10.3. Составы, технология, свойства и области применения БВТС	118
10.3.1. БВТС ТН20 и КНТ-16	118
10.3.2. Направления по совершенствованию и созданию новых БВТС	119
10.3.3. Преимущества и недостатки БВТС по сравнению со сплавами ВК, ТК ТТК.....	121
10.3.4. БВТС за рубежом.....	121
ГЛАВА 11. Многогранные неперетачиваемые пластины (МНП)	123
11.1. Роль МНП	123
11.2. Преимущества и недостатки МНП.....	124
11.3. Твердые сплавы с износостойкими покрытиями.....	125
11.4. Твердые сплавы, выпускаемые «Сандвик-МКТС»	127
ГЛАВА 12. Оксидные и карбидно-оксидные твердые сплавы (для резания).....	133
12.1. Состав, технология, свойства и области применения изделий из оксидно-карбидных твердых сплавов	134
12.2. Режущий материал из нитрида кремния.....	134
ГЛАВА 13. Основные достижения и пути развития твердосплавной промышленности	138
13.1. Новое в процессах порошковой металлургии.....	142
Библиографический список.....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	144
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	145

ВВЕДЕНИЕ

Спеченные твердые сплавы имеют в современной технике очень большое значение. Они применяются, как режущий инструмент, буровой и штамповый инструмент для бесстружковой обработки, для службы при достаточно высокой температуре, агрессивных средах, атомной и космической технике, при работе, при применении высоких давлений измерительного инструмента, вакууме, электротехнике и др.

В учебном пособии на основе единого методического подхода изложены теоретические и практические вопросы в области твердых сплавов, с учетом направления их дальнейшего развития.

При изложении материала дан анализ большого количества марок твердых сплавов, разнообразие процессов порошковой металлургии, лежащих в основе их производства, характеристика свойств, структуры и областей применения.

Представленный материал написан в соответствии с типовыми учебными программами следующих направлений подготовки бакалавриата:

15.03.01 «Машиностроение»:

- технологическое обеспечение производства современных машин;
- машины и технологии обработки материалов давлением;
- оборудование и технологии сварочного производства.

22.03.01 «Материаловедение и технология материалов».

22.03.02 «Металлургия».

Магистратуры:

15.04.01 «Машиностроение».

22.04.02 «Металлургия».

Учебное пособие написано с учетом достижений отечественной и зарубежной твердосплавной промышленности. Обобщен передовой опыт отраслевых институтов и заводов твердых сплавов.

Использованы труды российских ученых: Г. А. Меерсона, Г. С. Креймера, В. И. Третьякова, В. А. Ивенсена, И. Н. Чапоровой, В. И. Туманова, М. М. Бабича, Г. В. Самсонова, В. П. Бондаренко, М. С. Ковальченко, Т. Н. Лоладзе, Л. И. Клячко, Г. П. Швейкина, В. А. Фальковского, В. С. Панова и др., а также зарубежных коллег: G. Gille, W. Schubert, A. Bock, B. Zeiler, H. Exner, H. Grewe, J. Kolaska, D. Carrol, C. Connor, T. Fukatsu, M. Kobuyashi, K. Kishino, E. Wardner, B. Roebuck, M. Chistenssen, A. Henjered, H. O. Andren, H. Ortner, B. Lux, E. Lassner, B. Kieffer, S. Soderberg, G. Spriggs и др.; результаты исследований основных институтов Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт твердых сплавов и тугоплавких металлов (ВНИИТС), Киевского института сверхтвердых материалов им. В. М. Бакуля, Киевского института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Института химии Уральского отделения РАН, Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Московского технологического университета, института физико-химических проблем керамических материалов РАН, института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН и др.

ГЛАВА 1

История возникновения твердых сплавов

Возникновение и развитие твердых сплавов неразрывно связаны с их областями применения в народном хозяйстве. Трудно назвать отрасль промышленности, где бы в той или мере не применяются изделия из твердых сплавов. Твердые сплавы представляют собой композиционные материалы особого класса, обладающие высокой твердостью, износостойкостью и достаточной прочностью. Кратко можно определить их как композиция, состоящая из тугоплавкого соединения, обычно карбида и связующего металла (Co, Ni, Mo), который снижает хрупкость сплава и повышает прочность.

Твердые сплавы получают методом порошковой металлургии спеканием в присутствии жидкой фазы.

Первые сведения о спеченных твердых сплавах относятся к 1925 году, когда германская фирма Osram по патентам Х. Шретера получила сплав на основе карбида вольфрама с кобальтом. В 1926 году фирма Кгурр приступила к промышленному выпуску сплава, получившего название Вуга (как алмаз) состава 94 % WC и 6 % Co. Инструмент произвел переворот в металлообрабатывающей промышленности, позволив увеличить скорость резания в 10–20 раз. С этого момента началось развитие твердосплавной промышленности [1, 10].

Возникновение и становление в нашей стране производства спеченных твердых сплавов связано с именем Г. А. Меерсона. Под его руководством и при участии Л. П. Малькевича на Электроламповом заводе («Лампочка») были получены образцы советского твердого сплава, а затем налажен выпуск изделий из него. Сплав под названием «Победит» содержал 90 % WC и 10 % кобальта. Предназначался для

изготовления режущих пластин, волок для протяжки проволоки, вставок и буровых колонок для бурения горных пород.

С этого момента начинается бурное развитие отечественной твердосплавной промышленности.

Основные направления работ в области твердых сплавов будут рассмотрены в данном пособии.

ГЛАВА 2

Технология твердых сплавов

Технологические схемы изготовления изделий из различных марок твердых сплавов идентичны, но могут различаться по наличию или отсутствию отдельных технологических операций, используемого оборудования и т. д. Типовая технологическая схема производства сплавов на основе карбидов с кобальтом (рис. 1) включает операции получения порошков металлов и карбидов, приготовление смеси карбидов с кобальтом, прессование заготовок из смеси, их спекание, доводку (заточка и обработка), контроль свойств и структуры каждой марки сплава.

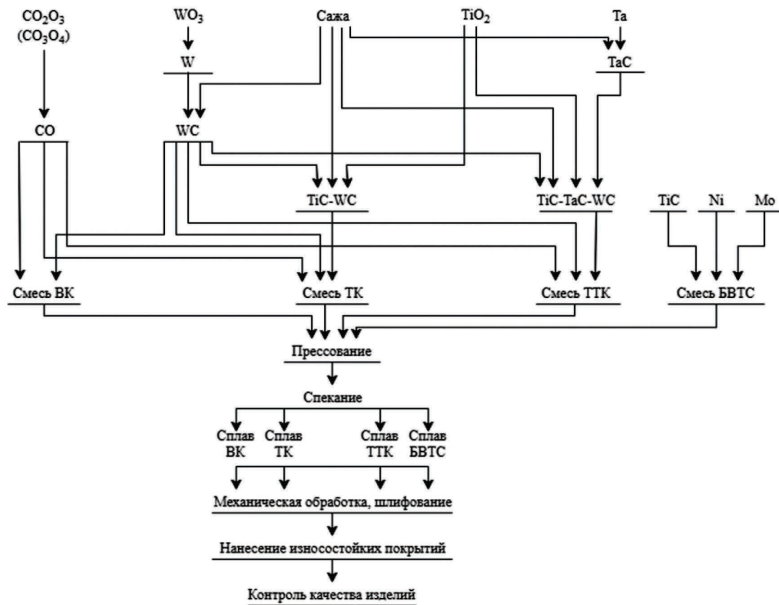


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема сплавов групп ВК, ТК, ТТК, БВТС

2.1. Исходные материалы

Для получения порошка вольфрама служат следующие соединения: вольфрамовая кислота (H_2WO_4), паравольфрамат аммония $[n(NH_4)_2 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O]$ и вольфрамовый ангидрид (WO_3).

Полученный в различных условиях восстановления оксид вольфрама будет определять физические свойства порошка металлического вольфрама, изготавливаемого из него. От условий прокалики также зависит концентрация примесей, размер частиц в порошке металлического вольфрама.

Пентаоксид тантала (ниобия) используется при производстве сплавов ТТК и получается разложением пентахлорида тантала (ниобия) водой при 90...100 °С или паровым гидролизом при 200...250 °С.

Двуоксид титана (TiO_2) используемый при производстве сплавов групп ТК и ТТК, получают прокаливанием метатитановой кислоты во вращающихся печах при 850...1000 °С. После сухого размола в мельнице диоксид титана, соответствующий ТУ 6-10-1394-78, содержит %: $Fe_2O_3 < 0,10$; $P_2O_5 < 0,06$; $SiO_2 < 0,2$; серу в виде оксидов $\leq 0,10$; остаток при мокром просеве через сито N 0063 составляет не более I %.

Оксид кобальта (Co_2O_3 или Co_3O_4) получают пирометаллургической обработкой кобальтовых руд, после чего осаждают из раствора оксалат кобальта CoC_2O_4 , который обезвоживают и прокаливают при 350...400 °С, получая оксид кобальта черного цвета, содержащий %: $Co \geq 70$; $Ni < 1,5$; $Mn \leq 0,09$; $Fe \leq 0,06$; $Ca \leq 0,02$; $Na \leq 0,018$. Оксид кобальта для твердых сплавов должен отвечать ТУ 48-19-33-79.

В производстве твердых сплавов используют ламповую или газовую сажу продукт термического разложения углеводородов, отвечающий ГОСТ 7885-86, с удельной поверхностью 12...16 м²/г, количеством влаги не более 0,5 %, зольностью не более 0,2 %.

Порошок металлического кобальта (никеля) получают в печах сопротивления восстановлением оксида кобальта водородом при 520...570 °С. Порошок кобальта (никеля) должен содержать кислорода менее 0,5 %, насыпная плотность $< 0,8$ г/см³.

Порошок тантала (ниобия) с размером частиц несколько микрометров получают натриетермическим восстановлением комплексных фторидов тантала (ниобия) при 800...900 °С. Порошок содержит %: Nb(Ta) < 1; Ti ≤ 0,01; Fe < 0,05; Si < 0,01; O < 0,8...1,5; C < 0,2. Содержание кислорода зависит от зернистости получаемого порошка. Порошок молибдена получают восстановлением ангидрида молибдена по технологии аналогичной восстановлению оксидов вольфрама. Порошки карбида-карбонитрида титана получают различными способами описанными [3, 4].

2.2. Физико-химические условия восстановления оксидов водородом

2.2.1. Характеристика порошка вольфрама

Наиболее распространенным примером получения в промышленности чистых порошков металлов восстановлением водородом из оксидов является производство порошков вольфрама и молибдена, применяемые для изготовления изделий из этих металлов и сплавов на их основе, а также в производстве спеченных твердых сплавов.

При восстановлении WO₃ сухим водородом при 440...630 °С получается металлическая фаза β-W которая устойчива, если имеется примесь 0,004 % кислорода. Решетка β-W состоит только из атомов вольфрама и искажена вследствие присутствия примесей, которые тормозят переход β→α, изменяя в широких пределах температуру перехода (520...850 °С).

2.2.2. Термодинамика восстановления оксида вольфрама

Восстановление оксидов с целью получения порошков тугоплавких металлов обычно проводится в водородной атмосфере или с помощью углерода (сажи). Восстановление углеродом экономически более выгодно, поскольку водород, получаемый электролитическим способом, весьма дорог. Однако применение водорода экологически оправдано. При этом порошки вольфрама более однородны по зерни-