лиза получались как индивидуальная фаза высшего борида LaB_6 , так и смеси фаз, включая LaB_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализован высокотемпературный электрохимический синтез порошков борида лантана из хлоридно-фторидных расплавов NaCl–KCl–LaCl₃–KBF₄. В целом этот процесс определяется следующими взаимосвязанными показателями: составом электролита, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой. Определены оптимальные параметры получения боридов LaB₆ иLaB₄.

Работа выполнена в ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» в рамках госконтракта 16.552.11.7074.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Andrieux L. // Annal. Chim. 1929. № 12. P. 422-427.
- 2. *Корсукова М. М., Гурин В. Н. //* Успехи химии. 1987. Т. 56, № 1. С. 3–28.
- 3. Lantelme F., Cartailer T., Berghote Y., Hamdani M. // Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148, № 9. P. 604–613.
- 4. Castrillejo Y., Bermejo M. R., Martinez A. M., Diaz P. // J. Miningand Metal. 2003. Vol. 39, № 1-2. P. 109–135.
- 5. *Кушхов Х.* Б., *Узденова А. С., Виндижева М.* К. и др. // Физическая химия и электрохимия: Межвуз. сб. науч. тр. / Под ред. А.В. Волковича. Новомосковск: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский ин-т, 2000. С. 12–17.
- 6. *Кушхов Х. Б., Виндижева М. К., Узденова А. С.* и др. // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66, № 5. С. 49–52.
- 7. *Кушхов Х. Б., Виндижева М. К., Мукожева Р. А.* и др. // Расплавы. 2012. № 1. С. 50–59.
- 8. Кушхов Х. Б., Каптай Д., Узденова А. С., Виндижева М. К. // Там же. 2002. № 1. С. 44–48.
- 9. *Брауэр Г., Вайгель* Ф., *Кюнль Х.* и др. // Руководство по неорганическому синтезу / Пер. с нем. Н. А. Добрыниной, Г. Н. Мазо. М.: Мир, 1985. Т. 4. С. 447.

УДК 669.179

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ «БЫСТРОРЕЖУЩАЯ СТАЛЬ – КАРБИД ТИТАНА»

Часть 1. Взаимодействие компонентов при спекании

© 2014 г. С.С. Орданьян, И.Б. Пантелеев, В.И. Румянцев, Н.Н. Чумакова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (СПбГТИ) (технический университет) ООО «Вириал», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 03.07.13 г., доработана 15.11.13 г., подписана в печать 18.11.13 г.

С. С. Орданьян – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой химической технологии тонкой технической керамики СПбГТИ (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). Тел.: (812) 316-67-65. E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

И.Б. Пантелеев – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. Тел.: (812) 494-92-10. E-mail: panteleev@inbox.ru.

Н.Н. Чумакова – канд. техн. наук, инженер той же кафедры.

В. И. Румянцев – канд. техн. наук, ген. директор ООО «Вириал» (194156, г. Санкт-Петербург, пр-т Энгельса, 127). Тел.: (812) 294-25-83. E-mail: info@virial.ru.

Изучено взаимодействие при спекании высокодисперсных композиций «быстрорежущая сталь марки OB1 производства «Höganäs» (Швеция) – карбид титана». Содержание TiC варьировалось в интервале 20–80 об.%. При жидкофазном спекании установлено существенное обеднение расплава (цементирующей фазы кермета) легирующими элементами по мере возрастания объемной доли тугоплавкой фазы, растворяющей легирующие компоненты стали. Это ограничивает концентрацию наполнителя (Ме^{IV,V}C) и снижает эффективность дополнительной термообработки, обеспечивающей улучшение механических характеристик стали и кермета в целом.

Ключевые слова: быстрорежущая сталь, карбид титана, растворение, спекание, механические свойства.

There was investigated interaction during sintering of finely dispersed compositions «high speed steel of grade OB1 of manufacturing «Höganäs» (Sweden) – titanium carbide». Content of TiC ranges in the interval of 20–80 vol.%. During liquid phase sintering was determined substantial melt's dilution (face-hardened phase of cermet) by alloying elements as far as increasing of volume fraction of refractory phase, which dissolved alloying component of steel. This process limits concentration of core material (Me^{IV,V}C) and reduced efficiency of the additional heat treatment, ensuring improvement of mechanical characteristics of steel and cermet in the whole.

Key words: high speed steel, titanium carbide, dissolving, sintering, mechanical properties.



ВВЕДЕНИЕ

Поликристаллические композиционные материалы, получаемые из рационально подобранных смесей дисперсных компонентов по керамической (порошковой) технологии в системе «металл – тугоплавкое соединение», в зависимости от природы последнего имеют различные названия: керметы («металл – оксид»), порошковые твердые сплавы (композиция «металл – тугоплавкое соединение», обладающая твердостью свыше 80 HRA), карбидостали и др.

Выдающимися порошковыми твердыми материалами являются классические спеченные «металлокерамические» сплавы в системе WC-Co, более сложных композициях на ее основе (WC-TiC-Co, WC-TiC-TaC-Co) и многие другие, включая так называемые безвольфрамовые твердые сплавы на основе TiC, $TiC_{0.5}N_{0.5}$ и TiB_2 – это композиции TiC-Ni(Mo), $TiC_{0.5}N_{0.5}-Ni(Mo)$ и TiB_2- Fe(Mo). К числу керметов, по определению, относятся и материалы, получаемые в системах «Ме (Re, Mo, W) – тугоплавкий оксид (Al_2O_3 , ZO_2 , UO_2 , ThO_2 и др)». Многочисленные исследования были направлены на выяснение роли свойств керамических (хрупких твердых компонентов всех классов тугоплавких соединений) и «цементирующих» металлических (пластичных) компонентов, в большинстве случаев представленных легированным сплавом на базе одного из основных металлов (например, Ni, легированного Мо, Сr и др.).

Упомянутые выше системы и материалы на их основе нашли широкое применение в инструментальном производстве. Отметим, что для развивающейся инструментальной техники были разработаны новые высоколегированные быстрорежущие стали (БРС), успешно применяемые и при резании металлов, и при создании износостойких машиностроительных деталей. В последние годы XX в. в связи с наметившимся дефицитом вольфрама и кобальта появились композиции на основе БРС, содержащие до 25 об. % карбидных наполнителей (TiC, Cr_3C_2 и др.) и получившие название «карбидостали» [1–3]. Основной процесс структурообразования - горячая штамповка подготовленной смеси порошков, обеспечивающая получение плотного композита без участия жидкой фазы.

Имеется информация о получении по технологии жидкофазного спекания композиций, содер-

жащих > 60 об.% высокотвердого компонента и являющихся структурными аналогами порошковых твердых сплавов в системах WC–Co, TiC–Ni(Mo) и др. В карбидосталях после высокотемпературного компактирования предусматривается специальная термообработка, приводящая к дополнительным структурным изменениям [4], сопровождающимся ростом ряда эксплуатационных параметров (твердость, прочность). Структурные модифицирования при этом, как правило, связаны с выделением высокодисперсных карбидов на основе вводимых в БРС легирующих элементов (W, Mo и Cr).

Анализируя фазовые соотношения, например в системах Ti–C–W, Ti–C–Мо и Ti–C–Сr, и учитывая то, что TiC является фазой переменного состава, способной растворять в своей решетке заметную часть вводимых в сталь карбидообразующих элементов, следует ожидать после спекания (при $t \ge 1300~^{\circ}$ С) изменения свойств сосуществующей с TiC матричной быстрорежущей стали – вплоть до потери способности «чувствовать» дополнительную низкотемпературную обработку, нацеленную на улучшение характеристик материала.

С ростом объемной концентрации карбида титана до обычных для инструментальных порошковых твердых сплавов соотношений 80 об.% ТіС и 20 об.% цементирующей металлической фазы вероятность появления упомянутых выше процессов существенно увеличивается. В результате может реализоваться композиция, в которой карбидная фаза сложного состава ${
m Ti}_{1-x-y-z}{
m W}_x{
m V}_y{
m Cr}_z{
m C}$ будет цементирована сплавом на основе железа, обедненным по легирующим металлам и содержащим нерастворимые в ТіС легирующие компоненты (Co, Ni). Обеднение расплава легирующими компонентами должно отразиться на процессах структурообразования при спекании и свойствах получаемого материала. Учитывая различие технологических параметров при горячей штамповке ($t \approx 1200$ °C, кратковременность) и жидкофазном спекании ($t_{\rm cn} \ge 1300$ °C, выдержка) композиций, содержащих 80 об.% ТіС (ее дисперсность $d = 1 \div 3$ мкм), следует ожидать существенного изменения состава карбидной фазы по всему объему, а не только образования «кольцевой» структуры на периферии карбидных частиц [5]. Это было установлено при анализе структуры спеченных композиций на основе сталей типа Р6М5К5, содержащих TiC [6-8].

Учитывая большое разнообразие быстрорежущих сталей, представляет интерес изучение их взаимодействия как с наиболее применяемым «наполнителем» TiC, так и с TiN, $TiC_{1-x}N_x$, TiB_2 , совместимыми с железом и отличающимися параметрами возможного «поглощения» легирующих элементов из матричных БРС.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Наиболее вероятной диаграммой состояния, описывающей высокотемпературное взаимодействие в системах $\mathrm{EPC-Me}^d\mathrm{C}$, является эвтектическая, следовательно, важно оценить положение выбранного состава в соответствующей системе и разумные параметры термообработки с целью получения планируемых структуры и свойств материала.

Цель настоящей работы – создание высокопрочного износостойкого материала на основе системы БРС–ТіС, способного по комплексу характеристик, включая трибологические, заменить классический твердый сплав ВК. Основным моментом, вносящим ряд неясностей, является термообработка (спекание). В планируемом материале необходимо реализовать структуру, приближающуюся к таковой в сплавах ВК, т.е. объемное содержание карбидной фазы должно составлять ≈ 80 об.%, соответственно, цементирующая фаза на основе быстрорежущей стали при этом будет представлена 20–25 об.%.

Спекание композиций в эвтектических системах с высокой концентрацией «наполнителя» (ТіС и др.) должно осуществляться при заметном перегреве, т. е. $t_{cn} >> t_{эвт}$. А значит, БРС переходит в расплав, который должен смачивать поверхность карбидных частиц с целью образования структурного подобия со сплавами ВК. Учитывая природу ТіС как фазы переменного состава, можно ожидать перехода части легирующих элементов (Cr, Mo, V, W и др.) в решетку карбидных зерен. При охлаждении после спекания цементирующий металл будет заметно отличаться по составу и свойствам от исходной БРС. Следовательно, разработка порошкового твердого сплава отличается от технологии карбидосталей и должна опираться на реальный эксперимент, учитывающий вышеизложенные явления.

Кроме того, прочность и износостойкость зависят от дисперсности карбидного компонен-

та. С учетом того, что диаметр частиц стали $(d \approx 60 \div 80 \text{ мкм} \text{ и более})$ существенно превосходит необходимый перед спеканием размер частиц ТіС (d < 1 мкм при исходной величине 20--30 мкм) и распределение металлических частиц должно быть равномерным по объему, то измельчение обоих компонентов должно быть осуществлено до субмикрометрового масштаба. Основную сложность представляет собой измельчение порошка быстрорежущей стали. Опираясь на имеющийся опыт, в работе был использован совместный вибропомол порошков БРС и карбида титана с последующим анализом дисперсности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы следующие исходные компоненты:

- быстрорежущая сталь OB1 производства «Höganäs» (Швеция); ее химический состав, мас.%: Cr 16,0, Mo 1,5, V 1,0, W 1,5, Si 0,5, C 1,5, O < 0,1, Fe остальное; размер частиц $d = 40 \div 120$ мкм;
- карбид титана марки Ч по ТУ 6–09–492–75 производства Донецкого завода химреактивов; d = 20÷40 мкм. Содержание в нем общего углерода составляет 19,90 мас.%, связанного 19,71 мас.%, что соответствует степени стехиометричности 0,98. Практически это стехиометричный карбид титана, и возможная дефектность по углероду влияния на взаимодействие со сталью при спекании не оказывает.

Диспергирование компонентов проводилось в лабораторной вибромельнице в этиловом спирте твердосплавными шарами Ø 6÷8 мм при соотношении материал : шары : спирт = 1:10:1; время измельчения до 80 ч. Размер частиц после помола составил d=0.5, 0,8 мкм. Удаление спирта (сушка порошков) осуществлялось в вакуумном сушильном шкафу при $t=80\,^{\circ}$ С. Дисперсность компонентов определялась по данным электронно-микроскопического анализа. Пластифицирование высушенной шихты ($\approx 1,5-2,0$ % каучука в пересчете на сухой вес) завершалось гранулированием порошка протиркой через сито № 0,5.

Для формования опытных образцов были использованы стальные пресс-формы; давление прессования ≈ 100 МПа. После прессования они

помещались в вакуумный сушильный шкаф для удаления остаточного бензина. Пористость прессовок составила 45–52 % и практически не зависела от состава композиции.

Спеканию опытных образцов на оптимальную температуру предшествовало дилатометрическое изучение усадочных эффектов при спекании в высокотемпературном дилатометре конструкции кафедры технической керамики СПбГТИ в атмосфере, аналогичной планируемой для данных материалов (аргон).

Реальные образцы из разрабатываемых композиций (содержание TiC в них варьировалось от 50 до 80 об.%) спекали в печи СШВЭ при выбранных температурах в среде аргона; выдержка при $t_{\rm cn}$ не превышала 1 ч. Опытные объекты представляли собой:

- призматические образцы для определения прочности при изгибе ($\sigma_{\rm изг}$), модуля нормальной упругости (E), твердости (HV) и критического коэффициента интенсивности напряжений (трещиностойкости) $K_{\rm 1c}$;
- кольцевые образцы с наружным диаметром 40 мм, внутренним 29 мм и толщиной 8 мм, на которых (после шлифовки) исследовали трибологические характеристики (коэффициент трения, износ, усилие схватывания) и характер контактного взаимодействия.

Оценка структуры полученных материалов проводилась с привлечением металлографического и электронно-микроскопического методов анализа на оптическом (МИМ-10) и сканирующем электронном микроскопах.

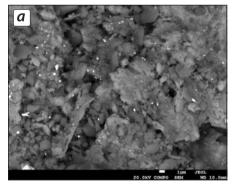
Для рентгенофазового анализа образцов применялся метод порошка. Рентгенограммы снимались на рентгеновском дифрактометре Радиан-02. Съемки осуществлялись с шагом 0,05 град с использованием CuK_{α} -излучения с Ni-фильтром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе подготовки шихты с оптимальными параметрами было необходимо обеспечить высокую дисперсность компонентов выбранной системы и их гомогенное распределение. Порошок быстрорежущей стали, полученный распылением, заметно превышает по размерам части-

цы TiC (40–120 мкм и 20–40 мкм соответственно). Измельчение в лабораторной вибромельнице металлических порошков даже с минимальной пластичностью сопровождается переходом сфероидальных порошков в плоские дискообразные частицы с последующей фрагментацией. Принцип равномерного распределения компонентов, когда один из них должен быть измельчен до d < 1 мкм, вынуждает и второй компонент измельчать до близких размеров. Такой эффект может быть достигнут при условии совместного измельчения пластичного металла и высокотвердого карбида. Образующиеся частицы ТіС шаржируют поверхность пластичной частицы, что приводит к ускоренному охрупчиванию объекта и его последующей фрагментации (показанную на рис. 1 структуру можно назвать «эффектом пираньи»).

Структура частицы, с которой получены данные, соответствует описанной ситуации. Опыты по влиянию длительности помола ($\tau \le 80$ ч) и соотношения между компонентами на крупность порошка позволили при электронно-микроскопической оценке размера частиц выбрать необходимое время измельчения шихты, обеспечивающее величину частиц $d \le 1$ мкм и образование



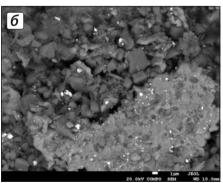
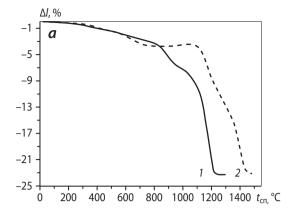


Рис. 1. Структура порошков состава 2006.%БРС + 8006.%ТіС на промежуточном этапе измельчения Белые включения – намол WC от мелющих тел



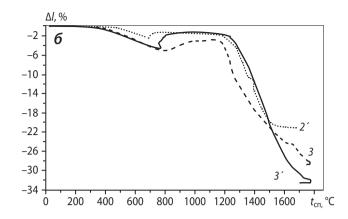


Рис. 2. Кривые линейной усадки образцов быстрорежущей стали (1) и композиции БРС–ТіС (2 и 2′, 3 и 3′) при $t_{cn} = 1500$ °C (*a*) и 1750 °C (*б*)

Состав, об.%: 100 БРС (1), 40БРС-60ТіС (2 и 2'), 20БРС-80ТіС (3 и 3')

Кривые 2' и 3' относятся к образцам, изготовленным в ООО «Вириал», Санкт-Петербург

гомогенной смеси, в которой имеются агломераты, вероятно закрепленные с участием частиц стали.

Для правильной ориентации в выборе $t_{\rm cn}$ разрабатываемых порошковых твердых сплавов большой интерес представляют данные дилатометрических исследований, позволяющие проследить за эволюцией усадочных процессов при нагреве образцов в выбранном интервале температур. Используемый дилатометр имел конструкцию, схожую с кварцевым аппаратом, выполнен из молибдена и вольфрама с монтажом приставки на вакуумном печном агрегате СШВЭ. Температура в печном пространстве регулируется по задаваемой программе. Чувствительные датчики дают информацию об изменении размеров при нагреве детали дилатометра, а затем и опытного образца. Компьютеризированная система позволяет в графической форме зафиксировать при заданной скорости подъема температуры взаимосвязь усадки (Δl) с температурой образца (рис. 2).

При разных дисперсностях (время помола 40 и 80 ч) для состава 40об.%БРС– 60об.%ТіС фиксируется ускоренная усадка при $t_{\rm cn}\approx 1200\div 1250$ °C, завершающаяся при $t\approx 1500$ °C (см. рис. 2, a). Увеличение объемной концентрации карбида титана до 80 об.% в композиции аргументирует измельчать шихту более длительное время ≈ 80 ч. Для материала этого состава, изготовленного в ООО «Вириал» (г. Санкт-Петербург), начало ускоренной усадки также фиксируется при $t\sim 1200$ °C, хотя из-за возможного присутствия высокодисперсных, приближающихся к наноразмерным,

фракций собственно усадка начинается примерно на 40 °C раньше.

Разные исходные плотности прессовок демонстрируют различную величину Δl к моменту завершения спекания (уплотнения) при $t_{\rm cn}=1750\,^{\circ}{\rm C}$ (см. рис. 2, δ). Факт проявления ускоренной усадки при достижении $t_{\rm cn}\approx 1200\,^{\circ}{\rm C}$ позволяет предполагать, что в безусловно эвтектической системе «быстрорежущая сталь – карбид титана» (фактически в системе Fe–TiC) значение $t_{\rm эвт}$ соответствует этой температуре.

Выше отмечалось что, создаваемые в рассматриваемой системе материалы являются структурными аналогами сплавов WC–Со. Жидкофазное спекание с образованием структур-аналогов может быть эффективным при условии достижения таких же параметров смачивания, которые реализуются в системе WC–Со ($\Theta_{WC-Co} \rightarrow 0^{\circ}$), и для достижения этого момента для аналогичных объемных соотношений твердая фаза–расплав достаточен «перегрев», т. е. $\Delta t = t_{\text{сп}} - t_{\text{эвтр}}$ всего в 100–150 °C.

Известно, что ТіС железом смачивается неудовлетворительно ($\Theta_{\text{ТіС-Fe}} \ge 60^{\circ}$) из-за образования на поверхности его частиц оксикарбида титана. Поэтому уплотнение (собственно спекание) завершается при «перегреве» $\Delta t \ge 300$ °C. При этом в эвтектической системе возрастает количество расплава за счет растворения тугоплавкого компонента и последующего переноса этой массы на стабильные карбидные частицы.

Вероятно, в жидком состоянии из расплава в фазу ТіС переходит часть легирующих элементов

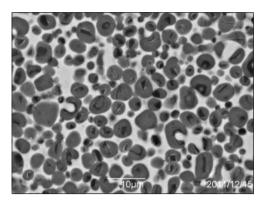


Рис. 3. Типичная кольцевая структура зерен карбида титана в материале БРС–ТіС

(Cr, Mo, V, W) как в фазу переменного состава, образуя твердые растворы и изменяя состав на границе расплав–карбид – это можно наблюдать на рис. 3, где зерна ТіС имеют кольцевую структуру.

С целью уточнения температуры появления расплава в системе БРС-ТіС была подготовлена смесь этих порошков в соотношении 80 об.% + 20 об.% соответственно. Этот состав готовили в предположении, что он будет приближен к составу эвтектики, которая, как установлено для систем TiC-Ni(Co, Fe), сдвинута к металлическому компоненту.

Прессованная заготовка помещалась в корундовый тигель, который устанавливался в специальную ячейку рядом с эталонным образцом высокотемпературного блока установки дифференциально-термического анализа ВДТА-8МЗ конструкции Института физики металлов НАН Украины, г. Киев.

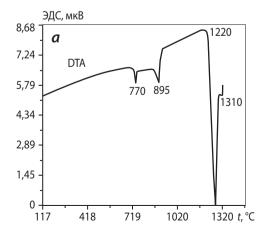
Условия проведения исследования были следующими: газовая среда – гелий, скорость подня-

тия температуры – 40 °С/мин. Анализ полученных результатов позволил установить, что появление расплава в системе имеет место при $t_{\rm cn} = 1200$ °С и сопровождается на кривой нагревания (рис. 4, a) глубоким минимумом (эндоэффектом). Также наблюдались эффекты, связанные со структурными (фазовыми) переходами в быстрорежущей стали (при t = 770 и 890 °С).

На кривой охлаждения (см. рис. 4, δ), естественно, возникает экзоэффект при кристаллизации расплава, а обратные фазовые переходы в охлаждаемом металлическом компоненте практически не проявляются.

Данные дилатометрического анализа легли в основу принятых в разработке параметров спекания опытных образцов, на которых изучали механические и трибологические характеристики, т. е. структурно-чувствительные показатели. После спекания на образцах-свидетелях исследовали и анализировали структуру образцов в изломе.

Пористость (Π) и распределение зерен TiC по размеру оценивали с помощью комплекса Видеотест: для указанного состава Π < 1,5 % ($t_{\rm cn}$ = 1500 °C); средний размер зерен карбидной фазы составил 2,15 мкм (рис. 5). Следует отметить, что в сравнении с величиной частиц TiC ($d \le 1$ мкм) рост зерна по известному растворно-осадительному механизму не является критичным, чтобы вызвать существенное огрубление структуры материала с проявлением соответствующих механических свойств. Тем не менее в структуре имеются скопления частиц TiC, не разделенных прослойкой цементирующего металла. Они образуются ввиду недостаточной смачиваемости карбидных зерен и



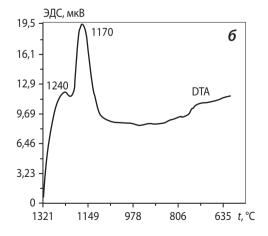


Рис. 4. Дифференциальные термические кривые нагревания (*a*) и охлаждения (*б*) образца 80об.%БРС–20об.%ТіС



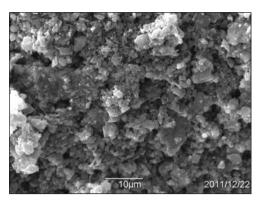


Рис. 5. Структура излома образца состава 40о6.%БРС–60о6.%TiC $t_{\rm rn}$ = 1500 °C, газ – аргон

проявляются как концентраторы напряжений, вызывающие появление трещин разрушения.

Как показано выше, смеси с большим содержанием наполнителя (20об.%БРС–80об.%ТіС) необходимо спекать при $t_{\rm cn}=1750$ °C. Наряду с улучшением процесса смачивания подъем температуры стимулирует проявление и негативных процессов – испарение железа (упругость пара $P_{\rm Fe} > P_{\rm Ni}, P_{\rm Co}$), рост зерен переносом массы через расплав, одновременно обедняющийся по легирующим компонентам.

Анализ структуры с помощью рентгенофазового анализа позволяет сделать вывод о процессах, происходящих при температуре спекания, т.е. после появления расплава. В композиции состава 40об. %БРС-60об. %ТіС фиксируется заметный сдвиг всех дифракционных максимумов карбида титана в сторону малых углов, что соответствует уменьшению параметра решетки TiC (a) от 0,531 до 0,518 нм. Однако в образце 20об. %БРС – 80об. %ТіС этот эффект существенно минимизирован. Сдвиг дифракционных максимумов, связанный с уменьшением межплоскостных расстояний в элементарной ячейке ТіС, вызван переходом части легирующих компонентов из стали в карбид титана как в фазу переменного состава. Уменьшение параметров элементарной ячейки свидетельствует о появлении в решетке ТіС металлических атомов с радиусом $r_{\text{Me}} < r_{\text{Ti}}$ (вероятно, Cr, V, Mo, W, у которых $r_{\text{Me}} = 0,134 \div 0,139$ нм в сравнении с $r_{\text{Ti}} = 0,147$ нм). Не исключено и изменение а за счет частичного нарушения стехиометрии по углероду.

Отсутствие этого эффекта в материале с существенно большим содержанием TiC (соотношение объемов фаз 4:1) может быть объяснено нехват-

кой перераспределяющихся компонентов, способных вызвать изменение параметров решетки твердой фазы на основе TiC.

Из полученных данных следует вывод о том, что реальный состав и свойства цементирующего сплава в материале существенно изменились, и дополнительные термообработки, эффективно влияющие на механические свойства собственно быстрорежущей стали, могут не давать ожидаемых эффектов в композициях с ее участием.

Исследования механических свойств материалов в системе БРС–TiC, как и особенности технологии инструментальных материалов в системах БРС– TiN, $TiC_{0.5}N_{0.5}$, TiB_2 и др., продолжаются.

ВЫВОДЫ

- 1. Эффективное использование быстрорежущих сталей как цементирующей фазы в композициях на основе карбидов $Me^{IV-V}C$ требует тщательного изучения высокотемпературного взаимодействия, связанного с существенным изменением составов металлической и карбидной фаз, особенно при жидкофазном спекании выше $t_{\rm 3BT}$ в соответствующих системах.
- 2. Переход легирующих компонентов быстрорежущей стали в карбидную составляющую термодинамически предопределен, а масштабы их миграции определяются объемным содержанием ТіС, что и реализуется в известных карбидосталях.
- 3. В качестве перспективных компонентов в композициях «быстрорежущая сталь тугоплавкое соединение» следует рассматривать такие фазы, в которых в минимальной степени растворяются легирующие компоненты стали, среди которых, по мнению авторов, следует выделить дибориды Me^{IV}B₂.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Кюбарсепп Я.* Твердые сплавы со стальной связкой. Таллин: Валгус–ТГУ, 1991.
- 2. Гуревич Ю. Г., Нарва В. К., Фраге Н. Р. Карбидостали. М.: Металлургия, 1988.
- 3. Пломодьяло Р. Л. Получение износостойкой порошковой карбидостали на основе быстрорежущей стали и карбида титана методом горячей штамповки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар: КубГТУ, 2008.
- 4. *Свердлова Н.Р.* Изменение фазового состава, структуры и свойств металлокерамики карбид титана сталь при тер-

- мической обработке: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2006.
- 5. *Кипарисов С. С, Нарва В. К., Лошкарева Н. С. //* Спеченные износостойкие материалы: Науч. тр. МИСиС. М.: Металлургия, 1976. С. 51–53.
- 6. *Ружицкая Е. В.* Исследование и разработка механохимической технологии получения карбидостали на основе струж-
- коотходов быстрорежущей стали Р6М5: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Владивосток: ДВФУ, 2006.
- 7. *Ружицкая Е. В. //* Вестн. инж. шк. ДВФУ. 2012. № 4 (13). С. 42–49.
- 8. Пат. 2301721 (РФ). Способ получения легированной карбидостали / А. Т. Евтушенко, С. С. Торбунов, С. Пазарэ. 2007

УДК 621.762: 620.22-419: 669.25

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА СВЯЗКИ Cu-Fe-Co-Ni ДЛЯ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

© 2014 г. П.А. Логинов, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, В.Ю. Лопатин, А.А. Зайцев, Д.А. Сидоренко, С.И. Рупасов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 16.01.14 г., подписана в печать 19.01.14 г.

- П.А. Логинов инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.
- В.В. Курбаткина канд. техн. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: vvkurb@mail.ru.
- **Е.А. Левашов** докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой порошковых материалов и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.
- В.Ю. Лопатин канд. техн. наук, доцент, ученый секретарь кафедры ПМиФП. Тел.: (495) 638-44-09. E-mail: lopatin63@mail.ru.
- А.А. Зайцев канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: aazaitsev@bk.ru.
- **Д.А. Сидоренко** канд. техн. наук, мл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.
- С.И. Рупасов ст. науч. сотр. кафедры ПМиФП. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: rupasov@misis.ru.

Изучены особенности влияния наноразмерных добавок WC, ZrO₂, а также микрометровых частиц гексагонального BN на уплотняемость при холодном прессовании брикетов, усадку при твердофазном спекании, а также на механические свойства (предел прочности на изгиб, твердость) порошковых сплавов в системе Cu–Fe-Co-Ni. Показано, что введение легирующих добавок WC, ZrO₂ и гексагонального BN незначительно влияет на сопротивление шихты уплотнению при холодном прессовании, а при спекании они являются дополнительным диффузионным барьером, увеличивая энергию активации. За счет реализации эффекта дисперсного упрочнения в компактном композите достигнуто увеличение твердости до 7 HRB и прочности до 200 МПа.

Ключевые слова: металломатричные композиты, дисперсное упрочнение, наночастицы, кинетика спекания, энергия активация спекания.

There were investigated peculiarities of nano sized additions' influence WC, ZrO_2 , as well as micrometric particles of hexagonal BN on compatibility under cold pressing of briquettes, shrinkage under solid-phase sintering, as well as on mechanical properties (bending strength, hardness) of powder alloys in the system Cu-Fe-Co-Ni. There was showed that introduction of alloy additives WC, ZrO_2 and hexagonal BN has negligible influence on resistance of charging material to packing under cold pressing, and under sintering these additives are additional diffusion barrier, increasing energy of activation. At the expense of realization of dispersion hardening effect in compact composite was reach increase of hardness up 7 HRB and strength up 200 MPa.

Key words: metal matrix composite, dispersion hardening, nano particles, kinetics of sintering, energy of activation, sintering.

ВВЕДЕНИЕ

Введение в состав сплава высокомодульных наноразмерных частиц, инертных по отношению к матрице, широко применяется для повышения механических и трибологических свойств

металломатричных композитов (ММК) [1–6]. Эти материалы представляют интерес благодаря сочетанию повышенных показателей прочности, модуля упругости, ударной вязкости, трещинои износостойкости [7, 8]. В роли упрочняющих фаз используют нанопорошки таких соединений,