

*Б.В. Вьюшков, Е.А. Левашов, А.Г. Ермилов,
А.Н. Питюлин, И.П. Боровинская, К.Н. Егорычев*

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЛИЯНИЯ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ШИХТЫ
НА ПАРАМЕТРЫ СВС-ПРОЦЕССА,
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КЕРМЕТА МАРКИ СТИМ-5**

Исследовано влияние предварительной механической активации шихты в центробежной планетарной мельнице на тепловой эффект и скорость горения прессовок при СВС-компактировании многокомпонентного кермета СТИМ-5. Исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства полученных образцов. Показано, что предварительная механическая активация приводит к росту теплового эффекта реакции образования карбида титана, позволяет увеличить скорость горения прессовок, повысить структурную и химическую однородность продуктов синтеза, добиться высокой однородности распределения дисперсно-упрочняющих и легирующих добавок и, как следствие, улучшить эксплуатационные свойства сплава.

Одно из перспективных направлений самораспространяющегося высокотемпературного синтеза — СВС-компактирование в связи с широкими возможностями получения этим методом различных материалов и, в частности, безвольфрамовых твердых сплавов [1]. Эта технология позволила создать целую группу сплавов СТИМ (синтетические твердые инструментальные материалы), имеющих высокие физико-механические и эксплуатационные свойства [2]. Одно из них — сплав СТИМ-5 на основе $\text{TiC—Mo—Ni—TiN—Al—NbC}$.

При разработке технологии производства данного сплава возникла необходимость (в целях улучшения экономических показателей производства) перейти на более дешевое сырье — заменить титан марки ПТК производства НПО «Тулачермет» на титан марки ПТХ5-1 (Березниковский ТМК).

Для получения качественного материала из сплава СТИМ-5 необходимо обеспечить линейную скорость распространения фронта горения $u_r \geq 10$ мм/с. Это связано с тем, что скорость горения при фиксированном размере прессовки определяет важнейший технологический параметр СВС-компактирования — время задержки, т.е. время между инициированием СВС-процесса и началом компактирования продукта. В более ранних работах выяснено, что время задержки должно быть по возможности минимальным, но не более 7 с [3]. При использовании порошка ПТХ5-1 в состоянии поставки данное требование не выполняется. Горение смесей на основе ПТХ5-1 либо вообще затруднено, либо протекает со скоростью 5—7 мм/с.

В работе [3] отмечалось, что длительная механическая обработка чистой сажи в шаровых мельницах приводит к снижению ее реакционной поверхности, уменьшению теплопроводности и скорости горения экзотермических смесей с обработанной сажой. Однако предварительное механическое активирование титаноуглеродных шихт позволяет резко увеличить их реакционную способность [4], а следовательно, и скорость горения.

Цель данной работы — исследование влияния предварительной механической активации смесей Ti—C на скорость v и температуру горения T штриховых смесей состава СТИМ-5, а также на структуру и свойства синтезированного сплава. С использованием предварительной механической активации некоторых компонентов шихты сплава СТИМ-5 предполагалось получить более равномерное распределение дисперсных включений нитрида титана, карбида ниобия, а также молибдена по объему сплава.

Т а б л и ц а 1

t_a , мин	T_0 , К	Q , кДж/моль
0	—	—
15	1198	22,8
25	1167	31,5

В работе проводилось механическое активирование смесей Ti + C, Ti + C + TiN, Ti + C + TiN + NbC, Ti + C + Mo при соотношении компонентов, близком к составу сплава. Кроме указанных активированы составы с нестехиометрическим соотношением титана и углерода ($Ti + nC$), где $n = 0,3 \div 0,7$.

В экспериментах использовались порошки следующих марок: титан ПТХ5-1, молибден дисперсностью $\delta = 1 \div 5$ мкм, никель ПНЭ-1, кобальт электролитический ($\delta < 50$ мкм), нитрид алюминия ($\delta < 40$ мкм), нитрид титана ($\delta < 5$ мкм), карбид ниобия ($\delta < 40$ мкм), сажа П804Т. Активирование проводили в центробежной планетарной мельнице 10—25 мин, после чего смесь дошихтовывали до состава, соответствующего сплаву СТИМ-5 и смешивали в шаровой мельнице.

Из приготовленных шихтовых смесей прессовали таблетки сечением 70×70 мм, массой 180 г. Одну половину таблетки использовали для определения параметров горения (скорости и максимальной температуры) по методике [5], другую — для СВС-компактирования сплава СТИМ-5.

Реакционную активность шихт оценивали с помощью высокоскоростного дифференциального термического анализа (ДТА) в атмосфере аргона. Активированные шихты подвергали рентгеновскому анализу на установке ДРОН-3,0 в $Cu - K_\alpha$ -излучении при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 10 мА. Удельную поверхность порошков определяли по методу БЭТ в динамическом режиме с использованием азотно-гелиевой смеси. Морфологию и размеры частиц порошков исследовали с помощью электронного растрового микроскопа BS-340 TESLA.

Синтез сплава СТИМ-5 осуществлялся по схеме СВС-компактирования, изложенной в работе [1]. После синтеза пластины шлифовали по опорным поверхностям, а затем из них вырезали резцы — пластины размером $12,7 \times 12,7 \times 4,76$ мм. Плотность синтезированных образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания, а пористость сплавов P рассчитывали с помощью оптического микроскопа по методике [6]. Твердость сплавов H по Роквеллу (шкала А) определяли по ГОСТ 20017-74.

Скорость звука a в сплаве измеряли эхоимпульсным методом ультразвуковым структуромером УС-13И на частоте 10 МГц.

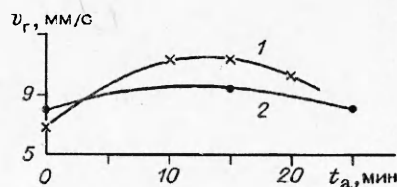
В качестве критерия режущих свойств принята критическая скорость резания, определяемая при торцевом точении цилиндрической заготовки из Ст. 45 с пазом шириной 8 мм и движении режущего инструмента от центра к периферии. Критическая скорость резания определялась по формуле

Т а б л и ц а 2

Состав активированной шихты	t_a , мин	Θ , %	u_r , мм/с	T_r , К
Ti + 0,5C	10	60,6	10,3	1960
		64,1	11,4	1970
Ti + C + TiN	20	58,4	6,2	1850
		60,6	8,3	1770
		63,1	7,7	1930
Ti + C + TiN + NbC	10	60,6	8,3	1800
		63,6	9,3	1870
Ti + C + Mo	10	57,5	8,6	1820
		61,1	9,3	1840

Рис. 1. Влияние продолжительности активирования шихты Ti + C на скорость горения прессовок СТИМ-5.

$p, \text{т/см}^2$: 1 — 0,1, 2 — 0,2.



$U_* = \pi d_* m$, где m — частота вращения заготовки; d_* — критический диаметр, соответствующий критическому износу режущей кромки. Критическим считался износ, при котором отклонение от нулевого уровня, определяемого с помощью микрометра при движении его вдоль обрабатываемой поверхности, достигало 0,05 мм. По результатам 5—7 испытаний определяли среднюю критическую скорость резания. Режимы испытаний были следующими: $m = 1600$ об/мин, глубина резания 1 мм, подача 0,065 мм/об. Стабильность режущих свойств оценивалась отношением разности минимальной и максимальной критических скоростей резания к максимальной критической скорости резания $\Delta \bar{U}_* = (U_{*max} - U_{*min}) / U_{*max}$ для нескольких резцов, полученных из одной синтезированной заготовки.

Исследования показали значительную разницу морфологии, размера и химического состава порошков ПТК и ПТХ5-1. Частицы порошка ПТК представляют собой плоские разветвленные дендриты со средним диаметром частиц ~ 18 мкм. Их поверхность практически не содержит дефектов (трещин, пор) и слегка присыпана сверху более мелкими глобулярными частицами диаметром от 0,5 до 4 мкм. В порошке ПТХ5-1 присутствуют частицы двух типов: равноосные с размерами 80—150 мкм и стержневые, имеющие в поперечном направлении размер 100—150 мкм, а в продольном — 300—500 мкм.

Активирование стехиометрических смесей титана ПТХ5-1 с сажей привело к значительному увеличению удельной поверхности порошков. После 15 мин активирования удельная поверхность шихты увеличилась с 3,7 до 17,7 м²/г, а после 25 мин воздействия она достигла 22 м²/г.

С увеличением времени активации t_a ухудшается прессуемость смесей состава СТИМ-5. Прессовки из смесей, компоненты которых подвергались воздействию в течение 10, 20 и 25 мин, расслаивались при давлении $p = 0,60, 0,15$ и $0,10$ т/см² соответственно. Образцы из смесей, спрессованные при $p < 0,1$ т/см², имели низкую прочность, что затрудняло работу с ними.

Рентгенофазовый анализ показал, что с увеличением t_a линии Ti уширяются и смещаются в сторону меньших углов, что свидетельствует о наличии значительных искажений в кристаллической решетке. Увеличение t_a сказалось на снижении температуры начала реакции T_0 и увеличении теплового эффекта Q реакции по ДТА (табл. 1).

Аналогичные эффекты следовало ожидать при использовании активированных смесей титана с сажей для синтеза сплава СТИМ-5, что, в свою очередь, должно привести к росту скорости горения шихтовых смесей. Добавление в активируемую смесь инертных компонентов, входящих в состав сплава, снизило скорость горения смесей СТИМ-5 (табл. 2). Вероятно, это можно объяснить частичным блокированием реакционной поверхности титана и углерода дополнительно введенным инертным компонентом.

Влияние продолжительности активирования шихты Ti + C на скорость горения представлено на рис. 1. Видно, что зависимость носит экстремальный характер, причем мак-

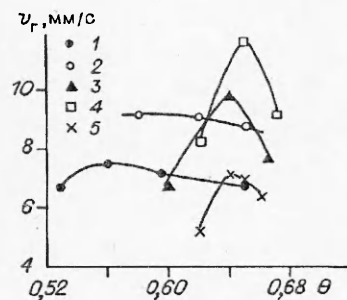


Рис. 2. Зависимость $v_r(\theta)$ для прессовок шихты сплава СТИМ-5 с активированным титаном ПТХ5-1.

Состав активированной шихты: 1 — Ti + 0,3C, 2 — Ti + 0,4C, 3 — Ti + 0,5C, 4 — Ti + 0,6C, 5 — Ti + 0,7C.

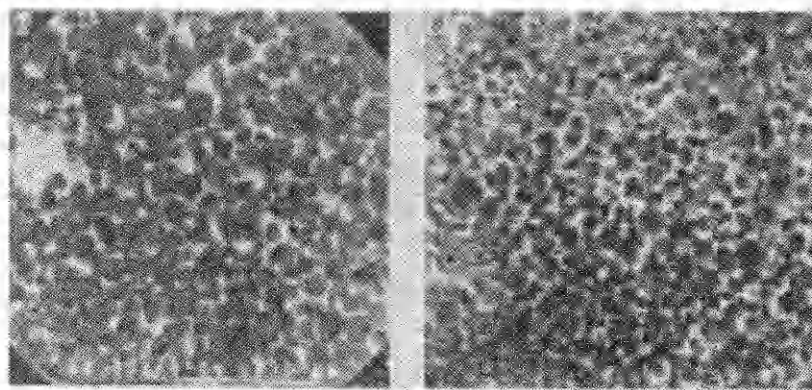


Рис. 3. Микроструктура сплава СТИМ-5.
а — из неактивированной шихты; б — из шихты состава $Ti + C + TiN$ с $t_a = 20$ мин.

максимум соответствует $t = 10 \div 15$ мин. Зависимость скорости горения от плотности прессовок θ состава СТИМ-5 в случае активирования смеси нестехиометрического соотношения титана и углерода также носит экстремальный характер (рис. 2). Максимальную скорость горения 11,5 мм/с имеет шихта, приготовленная с использованием активированной смеси $Ti + 0,60$ при $\theta \approx 65\%$.

Металлографический анализ сплавов СТИМ-5 показал, что в случае неактивированной шихты в полученных образцах наблюдаются скопления микро- и макропор. Макропоры в основном сосредоточены в металлической матрице, микропоры — непосредственно в теле зерна. В образцах из активированной шихты пористость значительно уменьшается. Наблюдается незначительное количество микропор. Форма пор в образцах из неактивированной шихты преимущественно осколочная, тогда как в образцах из активированной шихты — сферическая. Следует отметить, что остаточная пористость материалов, полученных с применением механического активирования, сосредоточена в центре образцов, а опорные поверхности практически беспористые.

Введение в состав активируемой шихты нитрида титана позволило добиться высокой однородности распределения нитридной составляющей по сплаву: практически каждое зерно $(Ti, Mo)C$ содержит в центре частицу нитрида титана (рис. 3). Аналогичная структура получается при активации шихты $Ti + C + TiN + NbC$.

Предварительная активация титансодержащих шихт приводит к измельчению зерна карбида титана сплава СТИМ-5. Это подтверждает результаты работы [3], где использование более мелкого порошка титана приводит к уменьшению размеров зерен карбида титана.

Эксплуатационные свойства сплава при увеличении продолжительности активирования улучшились: несколько возросла критическая скорость резания, повысилась стабильность этого параметра. Величина $\Delta \bar{U}_*$ уменьшается при увеличении продолжительности механического воздействия от 0,51 (для образцов из неактивированных смесей) до 0,13 для образцов из смеси с 20-минутной активацией компонентов (рис. 4). Таким образом, применение предварительного механического активирования позволяет значительно ста-

билизовать режущие свойства сплава СТИМ-5 при значении критической скорости резания на уровне 750 м/мин.

Свойства продуктов синтеза, полученных при использовании различных составов

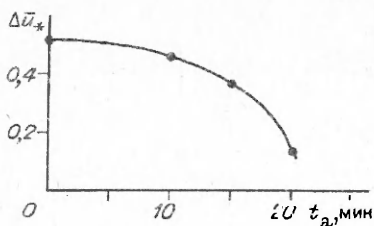


Рис. 4. Влияние продолжительности предварительной активации шихты $Ti + C$ на величину ΔU_* для сплава СТИМ-5.

Таблица 3

Состав активированной шихты	U_* , м/мин	HRA	ρ , г/см ³	a, м/с	П, %	$\frac{U_{*min}}{U_{*max}}$
Ti + 0,5C	700	90,7	5,83	8930	1,63	632/790
	800	90,2	5,85	8904	1,39	650/830
Ti + C + TiN	691	89,8	5,84	8873	1,46	553/804
	942	91,6	5,81	8634	0,99	904/954
Ti + C + TiN + NbC	940	90,8	5,78	8990	1,20	929/955
Ti + C + Mo	582	90,4	5,86	8977	1,22	474/690

активированной шихты, представлены в табл. 3. Видно, что введение в смесь, подвергаемую механической активации, металлического молибдена отрицательно повлияло на свойства сплава. Снижение в 2 раза содержания углерода в активируемой шихте практически не отразилось на свойствах полученного сплава.

Наилучшие характеристики имеет материал, синтезированный из шихты с активированными смесями Ti + C + TiN и Ti + C + TiN + NbC. Образцы, спрессованные при $p = 0,2$ т/см², позволили получить сплавы с очень высокими режущими свойствами. Средняя критическая скорость резания составила 942 и 940 м/мин соответственно при высокой стабильности этого показателя.

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы.

1. Предварительная механическая активация порошка титана ПТХ5-1 с сажей привела к увеличению его реакционной способности, а также к заметному росту теплового эффекта реакции образования карбида титана.

2. Использование активированных смесей титана с сажей в технологии СВС-компактирования сплава СТИМ-5 позволило увеличить скорость горения, повысить структурную и химическую однородность продуктов синтеза, улучшить механические и эксплуатационные свойства сплава.

3. Механическая активация смесей титана ПТХ5-1 и сажи с дисперсно-упрочняющими и легирующими добавками позволила добиться высокой однородности сплава, улучшить его эксплуатационные свойства. Последнее указывает на возможность перехода к более дешевому титановому сырью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет поисков и находок // Препринт ИСМ АН СССР. — Черноголовка, 1989. — 92 с.
2. Левашов Е.А., Богатов Ю.В., Рогачев А.С. и др. Закономерности формирования структуры синтетических твердых инструментальных материалов в процессе СВС-компактирования // Инж.-физ. жур. — 1992. — Т. 63, № 5. — С. 558—578.
3. Создать и освоить прогрессивные технологические процессы СВС и оборудование для производства соединений, материалов и изделий различного целевого назначения. Отчет о НИР № 01930002543, инвентарный № 02930002138. — 1992. — 293 с.
4. Цайлик М., Егорычев К.Н., Ермилов А.Г. Синтез карбида титана с применением механического активирования // Сб. тр. высш. техн. шк. г. Кошице. — Братислава: Изд-во «Алфа», 1984. — С. 145—151.
5. Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Экспериментальное определение максимальных температур процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ФГВ. — 1978. — № 5. — С. 79—85.
6. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. — М.: Металлургия, 1977.

117936, г. Москва, ИСМ РАН

Поступила в редакцию 10/XI 1993,
после доработки — 10/II 1994