

43679
669.018.25 С. РАКОВСКИЙ
Р19

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ

ИКАП
ОБОРОНГИЗ

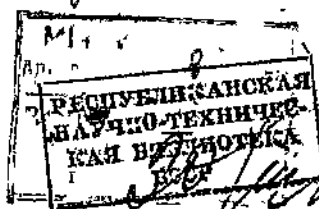
1945

669.018.25

В. С. РАКОВСКИЙ.

7 АПР 1957

Д Е П

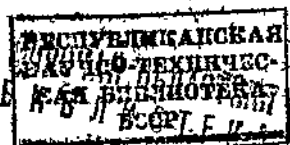


МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ

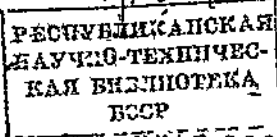
ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ, ИХ СВОЙСТВА
И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

43.6.19

65541



А. С. ПУШКИНА
Инв. №



НКАП СССР

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Москва 1944

В книге рассмотрены основные теоретические вопросы технологии изготовления металлокерамических твердых сплавов, приведено их описание и описание аппаратуры, применяемой в производстве твердых сплавов.

Большой раздел посвящен техническому контролю твердых сплавов.

В качестве приложения даны важнейшие производственные нормативы и технические условия на сырье и полуфабрикаты, идущие на изготовление твердых сплавов.

Книга является учебным пособием для вузов, а также пособием для инженерно-технических работников производства твердых сплавов.

Редактор Пфлаумбаум Е. Э.

Л108948	Тираж 3000	Подп. в печать 21/XI 1944 г.	Печ. л. 8,75
Уч.-авт. л. 8,2.	Тип. эк. в печ. л. 3748).	Цена 10 руб.	Зак. № 1652

6-я типография треста „Полиграфкинг“ при СНК РСФСР.
Москва, 1-й Самотечный пер., д. 17.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время твердые сплавы производятся у нас в СССР в больших масштабах. Помимо специальных заводов, организовавших еще ряд небольших производственных мастерских на заводах различных наркоматов.

За последние 3—4 года проведено немало исследовательских работ в области технологии твердых сплавов и накоплен богатый практический опыт. Но вместе с тем до сих пор у нас нет еще такого пособия, которое в полной мере отражало бы все стороны производства твердых сплавов.

Настоящая книга является первой попыткой создания полного пособия, содержащего основные технологические данные и физико-химические основы технологических процессов производства твердых сплавов.

Материал настоящей книги базируется на работах центральной лаборатории Вольфрамового завода НКВ, центральной лаборатории Комбината твердых сплавов, лаборатории Института тонкой химической технологии им. Ломоносова, журнальных данных, работах автора и на производственном опыте.

Приношу глубокую благодарность доценту В. П. Серякову, сделавшему ряд ценных указаний при просмотре рукописи.

В. С. РАКОВСКИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Твердые сплавы известны в промышленности уже свыше 30 лет, однако на первой ступени развития их производства внимание исследователей и производителей было направлено главным образом на литые твердые сплавы — стеллиты и литые карбиды.

Впервые способ изготовления металлокерамических твердых сплавов только из одних карбидов (карбида вольфрама и карбида молибдена) описали Ломан и Фойгтлендер. Недостатком этого способа была высокая температура спекания, что приводило к загромождению структуры. Необходимость улучшить сплавы заставила исследователей усложнить состав сплавов и ввести присадочные металлы — вольфрам и молибден, а также металлоиды — кремний и др. Однако значительного улучшения это не дало. Дальнейшие успехи в области изготовления сплавов отражены в американских патентах Либмана и Лейзе — 1.343.976 и 1.343.977; в качестве присадок в этих патентах рекомендуется хром, титан, цирконий и никель.

Переломными в развитии производства твердых сплавов явились работы «Исследовательского общества Осрам». В качестве главной составной части сплавов, полученных этим обществом, фигурирует карбид вольфрама, а в качестве присадок — металлы, плавящиеся при сравнительно низкой температуре, преимущественно металлы железной группы. На основе этой технологии организованно производство сплава «видиа», состоящего из карбида вольфрама и кобальта. Появление на рынке в 1927 г. сплава «видиа» (Wie Diamant) совершило переворот в технике металлообработки, позволив резко увеличить производительность.

Выпуск сплава «видиа» вызвал усиленную работу над сплавами новых составов и вслед за «видиа» появился ряд новых сплавов в Америке: «карболой» (сплав, аналогичный «видиа»), «рамет» (сплав карбида, тантала и никеля) и др.

В 1932 г., в Австрии на рынке появился «титанит» — сплав карбида вольфрама, карбида титана и кобальта. Он обладал пре-

красными режущими свойствами по сталям и давал возможность еще больше повысить скорости металлообработки.

Дальнейшее развитие металллокерамических твердых сплавов характеризуется лишь расширением ассортимента марок сплавов, применяемых в обработке сталей, в то время как состав выпускаемых сплавов за последние 7—8 лет остается довольно стабильным — меняется лишь соотношение между элементами сплава.

В Советском Союзе работы над твердыми сплавами были начаты в 1929 г. на Электрозаводе, а в 1930 г. начался производственный выпуск первого советского металллокерамического твердого сплава «победит», аналогичного по составу и свойствам германскому сплаву «видна».

В 1934 г. в СССР началось производство титановольфрамовых сплавов победит-21, победит- α -15 и других.

В настоящее время в СССР имеется развитое крупное производство твердых сплавов и ведутся многочисленные работы в области технологии изготовления сплавов и методов их применения.

Современные металллокерамические твердые сплавы представляют собой особые сплавы, основанные на карбидах тугоплавких металлов, сцементированных металлами железной группы. Характерными свойствами металллокерамических сплавов является высокая стойкость на износ и высокие режущие свойства. Число металлов, применяемых в сплавах, сравнительно невелико. Это вольфрам, титан, молибден, тантал, ниобий, ванадий, кобальт и никель.

По роли, которую эти металлы играют в твердых сплавах, их следует разбить на две группы:

1) тугоплавкие (вольфрам, молибден, тантал, ниобий, ванадий, титан);

2) вспомогательные (кобальт, никель).

Металлы первой группы составляют основу металллокерамических твердых сплавов. Они обладают двумя специфическими свойствами — высокой температурой плавления и способностью образовывать с углеродом металлоподобные карбиды высокой твердости (8—9 по Моосу).

Карбиды тугоплавких металлов и являются той составной частью сплавов, которая придает им их ценные свойства — высокую твердость и большую стойкость на износ. Однако делать металллокерамические сплавы из одних карбидов нельзя, так как такие сплавы, несмотря на высокую твердость, были бы весьма непрочными. Для придания надлежащей прочности сплавам применяются вспомогательные металлы, служащие цементом, связывающим частицы карбида в прочное тело. Взаимодействие вспомогательного металла с карбидом нельзя, однако, рассматривать как простое механическое — этот процесс значительно сложнее.

Таблица I

Металл	Химическое обозначение	Атомный вес	Удельный вес d	Температура плавления K°	Тип решетки	Образующие карбиды
Вольфрам	W	183,92	19,1	3 370 ± 50	Кубическая	WC, W_2C
Молибден	Mo	96,95	10,3	2 500	"	Mo_2C
Титан	Ti	47,90	4,5	2 000	Гексагональная	TiC
Тантал	Ta	180,88	16,3	2 800	Кубическая	TaC
Ниобий	Nb	92,91	8,6	2 770	"	NbC
Ванадий	V	50,95	5,7	1 715	"	VC
Цирконий	Zr	91,22	6,53	1 860	Гексагональная	ZrC
Хром	Cr	52,01	7,10	1 765	Кубическая центрированная	$Cr_3C_2; Cr_4C; Cr_7C_3$
Кобальт	Co	58,94	8,8	1 490	Гексагональная кубическая	—
Никель	Ni	58,69	8,8	1 455	Кубическая гранцентрированная	—

Из группы тугоплавких металлов наибольшее значение приобрели вольфрам и титан, а из вспомогательных — кобальт. Дефицитность вольфрама и кобальта заставила работать над изысканием новых составов и, в частности, над заменой кобальта никелем.

Значительные работы ведутся над сплавами, в состав которых входят тантал, цирконий и ниобий. Однако эти работы имеют пока лишь лабораторное значение, за исключением замены кобальта никелем, которая уже осуществляется в производстве.

Современные металллокерамические твердые сплавы основаны на одной из следующих комбинаций:

1) карбид вольфрама — кобальт (победит, видна, карболой и др.),

2) карбид вольфрама — никель (рэнникс),

3) карбид вольфрама — карбид титана — кобальт (победит-альфа, видна X, титанит, белерит, секс и др.).

Кроме того, в Америке в небольшом количестве выпускаются сплавы, основанные на комбинации $TaC-Ni$, $TaC-Co$, $TaC-TiC-Co$.

Характеристика свойств металлов, содержащихся в металллокерамических твердых сплавах, приведена в табл. 1.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВАЖНЕЙШИХ ОПЕРАЦИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СПЛАВОВ

Технологическая схема изготовления сплавов

Технологический процесс изготовления металллокерамических сплавов состоит из ряда операций. В настоящее время разработано несколько технологических схем изготовления сплавов с различным оформлением отдельных операций.

Большинством предприятий принята следующая принципиальная схема изготовления сплавов.

Из порошкообразного тугоплавкого металла или из его окиси готовят карбид, т. е. химическое соединение с углеродом; операция получения карбида заключается в прокатке при высокой температуре смеси металла или его окиси с сажей. Затем готовят смесь одного или двух карбидов со вспомогательным металлом и прессуют ее. Спрессованные изделия спекают при температуре, несколько более высокой, чем температура плавления вспомогатель-

ного металла; температуру подбирают в зависимости от состава сплава. Так, например, вольфрамо-кобальтовые сплавы спекаются при температуре немного ниже точки плавления кобальта, а титано-вольфрамо-кобальтовые — при температуре выше этой точки.

Спекание является довольно сложным процессом взаимодействия вспомогательного металла с карбидной составляющей. Вспомогательный металл в процессе спекания расплавляется, переходя в жидкую фазу и частично растворяя в себе карбидную составляющую. Вследствие этого растворения и заполнения пор вспомогательным металлом происходит уменьшение объема изделий — усадка сплава. В процессе спекания сплав формируется, приобретает большую твердость и плотность.

Рассмотренная принципиальная схема изготовления сплавов показана на фиг. 1.

Возможно также изготовление сплавов по одному из следующих способов:

- 1) горячая прессовка,
- 2) холодная прессовка с последующим спеканием токами высокой частоты.

Однако эти способы разработаны еще недостаточно полно и в производстве пока не применяются.

По каждой операции технологического процесса также возможны различные варианты. Так, например, смесь карбида со вспомогательным металлом можно готовить механическим способом (смешение порошков) либо осаждением металла на карбиде из растворов солей. Карбид титана можно готовить в обычных печах Таммана; в атмосфере водорода и в вакуумных печах. Формовать большие изделия также можно различными способами: прессовать их с последующей разрезкой на нужные формы или непосредственно прессовать изделия необходимой формы и т. д.

Варианты, применяемые на практике, рассматриваются ниже.

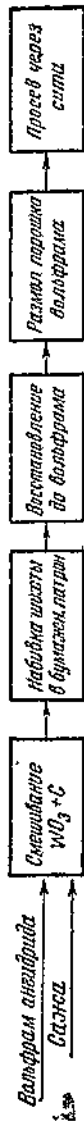
Получение чистых металлов

Существует довольно много способов получения чистых порошкообразных металлов, однако промышленное значение получили лишь следующие:

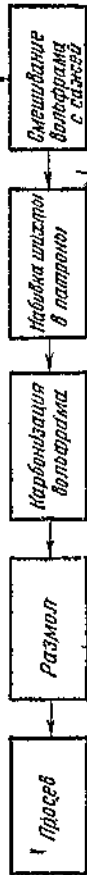
- 1) восстановление металлов водородом из окислов,
- 2) восстановление металлов углеродом из окислов,
- 3) восстановление металла натрием из фтористых или хлористых солей.

Первый способ применяется для восстановления вольфрама, кобальта, никеля и железа. Можно восстановить их и при помощи углерода, однако в производстве применяется лишь углеродное восстановление вольфрама, так как кобальт, никель и железо при восстановлении по этому способу получают грубозернистыми и загрязняются карбидами, что совершенно недопустимо.

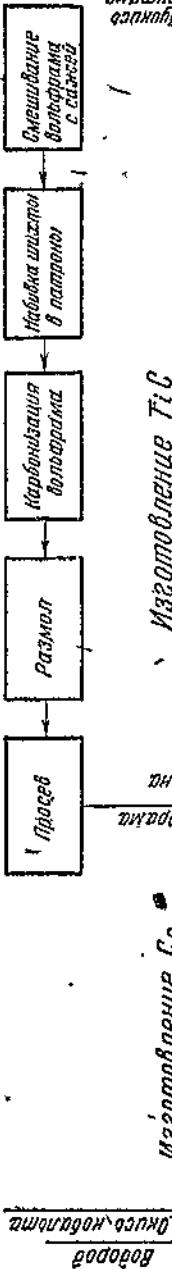
Изготовление W



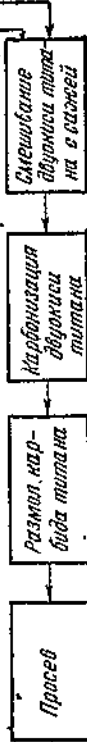
Изготовление WC



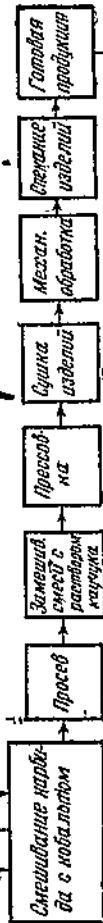
Изготовление Co



Изготовление TiC



Изготовление сплава



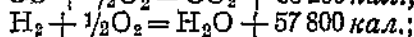
Фиг. 1. Принципиальная технологическая схема производства твердых сплавов

По третьему способу, т. е. патисем, восстанавливают главным образом тантал и ниобий.

Важнейшими восстановителями вообще и в металлургии твердых сплавов, в частности, являются водород и окись углерода. Восстановление твердым углеродом не имеет большого практического значения в металлургии металлокерамических твердых сплавов.

Различия в процессах восстановления водородом и окисью углерода обуславливаются в основном следующим:

1) различием величин тепловых эффектов соединения их с кислородом:



из этих цифр видно, что разница в тепловом эффекте окисления составляет 18% в пользу CO;

2) окись углерода может являться и восстановителем, и карбидообразователем, в то время как водород является только восстановителем.

Углерод и окись углерода являются более сильными восстановителями, чем водород, и поэтому многие металлы, которые не удастся получить из окислов с помощью водорода, восстанавливаются при использовании углерода. Однако углеродное восстановление не обеспечивает достаточной чистоты металлов.

Восстановление водородом

По этому способу окись металла подвергается воздействию водорода при температуре 650—750°. У одних металлов процесс восстановления имеет несколько стадий и проходит через ряд промежуточных окислов, у других — одну стадию.

Восстановимость окислов водородом обуславливается прочностью окислов, а прочность, как известно, определяется величиной теплообразования. Теплообразование важнейших окислов составляет (в калориях на молекулу):

Ni_2O_3 — 61,4—65	TiO_2 — 225,6
Co_2O_3 — 71,6—73	V_2O_5 — 437—444
Fe_3O_4 — 191,4	Nb_2O_5 — 463—465
MoO_3 — 180,4	Ta_2O_5 — 499,9
WO_3 — 196	

Первые пять окислов легко восстанавливаются водородом, остальные восстановить водородом до конца не удастся. В результате восстановления водородом окислов Ni, Co, Fe, Mo, W образуется металл и пары воды, причем этот процесс имеет обычно промежуточные стадии, когда образуются промежуточные окислы.

Восстановление углеродом

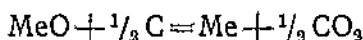
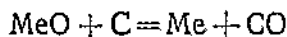
При восстановлении металла этим способом исходными материалами служат окисл металлов и какое-либо углеродсодержащее вещество, чаще всего сажа. Смесь окисла с сажой подвергается прокалке при температуре 1300—1400°. Схематически процесс может быть представлен в конечной стадии так:



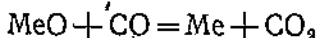
Процесс осложняется образованием, наряду с металлом, также карбида, который загрязняет металл. Но если для вольфрама такое загрязнение не имеет большого значения (так как из вольфрама все равно в дальнейшем готовят карбид), то для таких металлов, как никель и кобальт, это совершенно недопустимо, так как будучи загрязненными углеродом они теряют свои цементующие свойства.

Титан, хром и ванадий, почти не восстанавливаемые водородом, восстанавливаются при помощи углерода до более низких окислов.

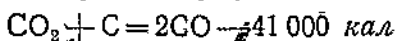
При восстановлении окислов металла твердым углеродом одновременно протекают следующие реакции:



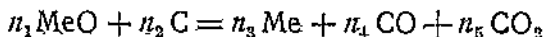
Образующиеся при этом CO вновь вступают в реакцию с MeO, образуя CO₂



а CO₂ реагирует с углеродом, образуя CO:

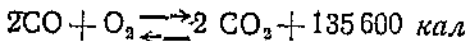
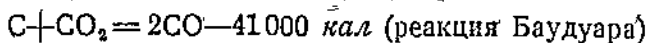


Следовательно, в газовой фазе присутствуют и CO и CO₂, и общая суммарная реакция восстановления твердым углеродом может быть написана так:

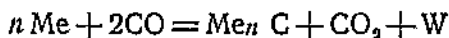
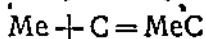


В процессах производства твердых сплавов MeO находится в твердом состоянии, и поэтому взаимодействие MeO с твердым углеродом весьма ограничено вследствие слабой диффузии твердого углерода.

Помимо рассмотренных реакций, в процессе восстановления углеродом протекают еще и следующие реакции:



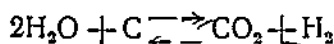
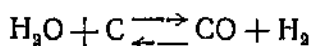
Для ряда металлов в процессе их восстановления могут образовываться карбиды по следующей реакции:



Для каждой температуры и давления существует определенное соотношение CO и CO_2 , необходимое для равновесия реакции карбидообразования.

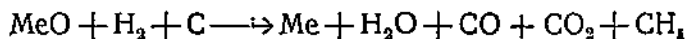
Восстановление металлов водородом в присутствии твердого углерода

При восстановлении металлов водородом в присутствии твердого углерода образующиеся пары воды реагируют с углеродом по реакциям:



Регенерирующий водород вновь вступает в реакцию с окислом металла. Окись углерода также реагирует с парами воды, образуя CO_2 . Процесс еще более осложняется образованием углеводорода.

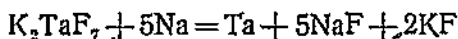
Процесс восстановления окислов металлов водородом в присутствии углерода может быть выражен следующим приближенным уравнением:



Практически этот процесс протекает при восстановлении вольфрама в печах Таммана в атмосфере водорода.

Восстановление металлов натрием

При восстановлении металлов по этому способу исходными продуктом служат фтористые или хлористые соли. В результате восстановления образуется металл и соответствующая соль натрия, например:



Эта реакция является сильно экзотермической. Она начинается при 460° и протекает почти моментально.

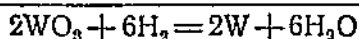
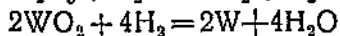
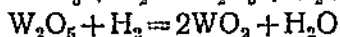
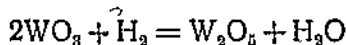
Полученный продукт промывают спиртом и подкисленной водой, при этом металл отделяется от солей натрия и калия, которые переходят в раствор.

Хотя такой способ обеспечивает получение весьма чистых металлов, но при изготовлении сплавов, основанных на тантале

или ниобии, целесообразнее получать из окислов этих металлов непосредственно карбиды.

В качестве примеров рассмотрим процессы восстановления вольфрама, кобальта и никеля.

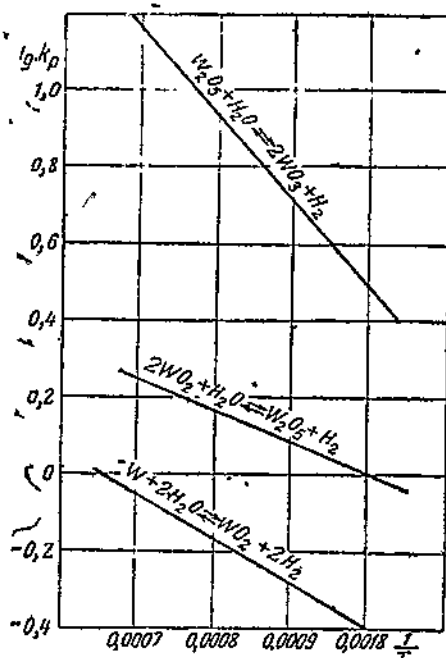
Процесс восстановления вольфрама водородом протекает по следующим реакциям:



или

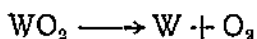
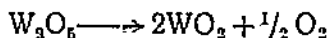
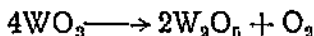


В процессе восстановления W_2O_5 и WO_3 образуют между собой твердые растворы, и поэтому константы равновесия реакций восстановления зависят от состояния твердой фазы. Но при низких температурах (ниже 700°) для образования твердых растворов требуется продолжительное время. На фиг. 2 графически показана зависимость констант равновесия этих реакций от температуры.



Фиг. 2. Зависимость констант равновесия от температуры для реакции восстановления вольфрама водородом.

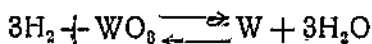
При очень высоких температурах оксиды вольфрама диссоциируют по следующей реакции:



В процессе восстановления происходит рост металлических кристаллов из газовой фазы (конденсация металлов из паров). Явления роста кристаллов из газовой фазы аналогичны явлениям, происходящим при росте кристаллов из растворов. Более крупные кристаллы растут за счет более мелких, которые сначала переходят в пары, а затем конденсируются на гранях крупных кристаллов.

На зернистость получаемых порошков металлов существенное влияние оказывают температура и скорость восстановления водорода.

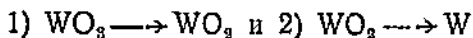
Для определения влияния этих факторов напечатаем вновь реакцию восстановления:



При увеличении температуры восстановления равновесие сдвигается вправо, что приводит к более интенсивному образованию кристаллов вольфрама в единицу времени и, следовательно, к более интенсивной конденсации металлических паров и в конечном итоге — к росту кристаллов.

Увеличение скорости водорода способствует сдвигу равновесия влево, уменьшению концентрации металлических паров и, следовательно, замедлению роста кристаллов. Погрублению зерна способствует также влажность водорода; при восстановлении влажным водородом порошок получается более грубым.

Помимо этих факторов, на величину зерна получаемого порошка вольфрама оказывает влияние также зернистость исходного WO_3 и получаемого в процессе восстановления WO_2 ; чем грубее WO_3 и WO_2 , тем грубее получаемый порошок металла, причем зернистость WO_2 оказывает более заметное влияние, чем зернистость WO_3 . Поэтому для получения мелкого порошка вольфрама с определенным набором зерен процесс восстановления часто расчленяют на две стадии:

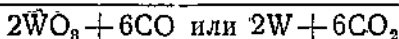
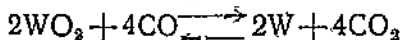
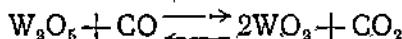
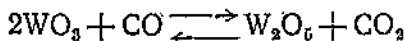


и к полученной WO_2 добавляют перед окончательным восстановлением определенное количество WO_3 .

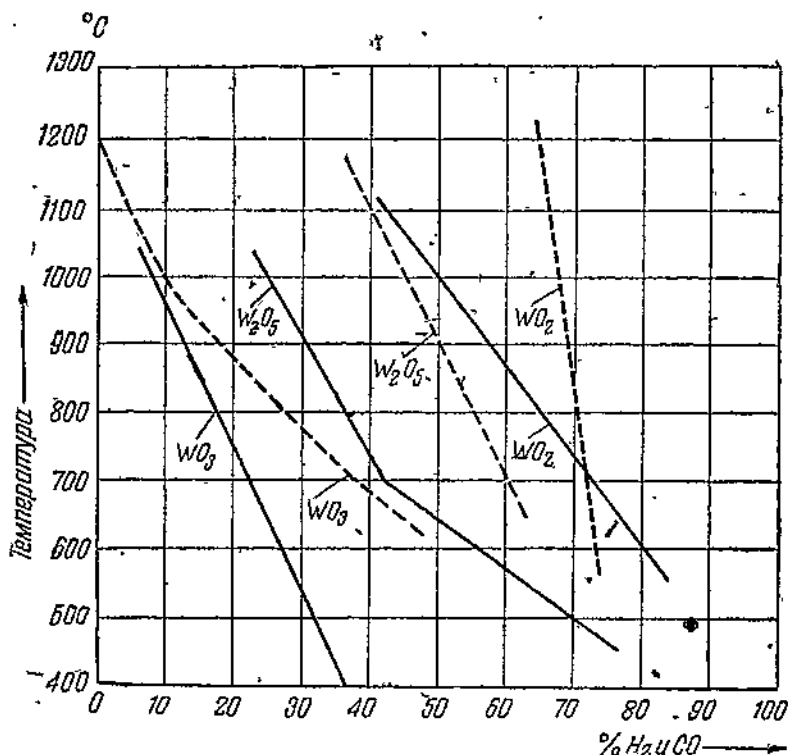
Восстановление вольфрама углеродом

Процесс восстановления вольфрама углеродом аналогичен по схеме процессу водородного восстановления. В этом случае роль восстановителя играет окись углерода.

Процесс может быть представлен следующими реакциями:



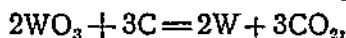
На фиг. 3 показаны области стабильного существования окислов вольфрама при его восстановлении водородом и углеродом.



фиг. 3. Области стабильного состояния окислов вольфрама при его восстановлении водородом и углеродом.

Стадия $WO_3 \rightarrow WO_2$ в обоих этих случаях восстановления вольфрама протекает значительно быстрее, чем стадия $WO_3 \rightarrow W$.

Непосредственное восстановление твердым углеродом по схеме

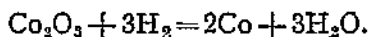


для вольфрама не имеет практического значения. Для восстановления вольфрама углеродом необходима температура $1400-1450^\circ$, тогда как для водородного восстановления достаточно $700-800^\circ$. Необходимость применения более высокой температуры для углеродного восстановления объясняется тем, что процесс идет за счет CO , а для того чтобы газовая атмосфера состояла в основном из CO , необходимо применять температуру свыше 1000° . Вольфрам, восстановленный сажей, получается, как правило, более мелким, чем вольфрам, восстановленный водородом. Это обусловливается избытком мелких частиц сажи, сохраняющихся на протяжении большей части процесса восстановления. Частично использующиеся окислы вольфрама восстанавливаются в первую очередь на поверхности частиц сажи, образуя при этом большое число мелких кристаллов, тогда как при восстановлении водородом пары окислов восстанавливаются на поверхности металлических кристаллов, увеличивая их размеры. Вольфрам, восстановленный углеродом, всегда содержит незначительное количество карбидов и свободного углерода, что для производства твердых сплавов не имеет большого значения, так как вольфрам в дальнейшем поступает на карбонизацию.

Восстановление кобальта и никеля

Кобальт и никель восстанавливаются только водородом, так как при восстановлении углеродом эти металлы получаются грубыми и недостаточно чистыми.

Процесс восстановления кобальта может быть представлен следующим уравнением:

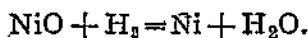


Однако необходимо принять во внимание, что процесс протекает через ряд промежуточных стадий с образованием Co_3O_4 и CoO .

Так же, как и при восстановлении вольфрама, на зернистость кобальта оказывает существенное влияние температура восстановительного процесса. Практически восстановление осуществляется при температуре $550-600^\circ$. При более низкой температуре кобальт получается чрезвычайно мелкозернистым и обладает пиррофорностью, при более высокой температуре он получается грубым.

Так же, как и при восстановлении вольфрама, большую роль играют скорости тока водорода и содержание влаги в нем; влияние этих факторов аналогично их влиянию на рост зерна вольфрама.

Процесс восстановления никеля аналогичен процессу восстановления кобальта, с той лишь разницей, что, восстанавливая никель, обычно исходят из окисла NiO . Процесс может быть представлен уравнением:



Большое влияние на восстановление кобальта и никеля оказывают примеси, содержащиеся в исходных окислах. Они способствуют возгоранию восстановленного металла, что обусловливается, по видимому, каталитическим действием примесей.

Кобальт и никель необходимо применять в чистом виде, поэтому, в частности, их не восстанавливают углеродом, так как кобальт и никель взаимодействуют с углеродом.

Никель в жидком состоянии растворяет до 2,5% углерода, при этом температура плавления понижается до 1310° . В твердом никеле растворяется до 0,3% углерода. Карбиды никеля весьма непрочны и легко распадаются на графит и металл. Металлический кобальт растворяет до 0,5% углерода, а при температуре 1300° — до 1%. Устойчивых карбидов кобальт не образует.

Получение карбидов

Карбиды могут быть получены из смеси углерода (сажи) с окислом металла либо из смеси углерода с металлическим порошком.

По первому способу в производстве твердых сплавов получают карбиды титана, ванадия и хрома; при изготовлении ниобиевых и циркониевых сплавов по этому способу можно получить карбиды ниобия и циркония.

По второму способу получают карбид вольфрама.

Карбонизация некоторых металлов, особенно титана, из оксидов сопряжена с рядом трудностей. В обычных для вольфрама условиях получить полноценный карбид титана, т. е. карбид, содержащий не менее 19—19,5% связанного углерода, не представляется возможным. Карбонизация металлов может протекать за счет твердого углерода, либо за счет CO . При карбонизации металлов (W , Mo , Ta и др.) процесс идет за счет газового углерода.

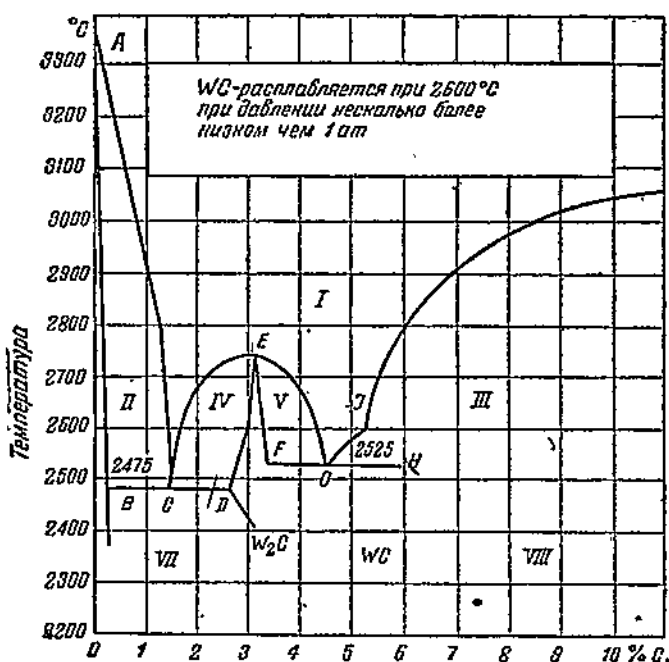
При получении карбидов из таких оксидов, как TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 и др., процесс идет в основном за счет твердого углерода как более сильного восстановителя и карбонизатора по сравнению с CO .

В современном производстве твердых сплавов из всех возможных карбидов применяются в основном карбид вольфрама и карбид титана, поэтому при рассмотрении отдельных моментов процесса карбонизации ограничимся лишь этими двумя карбидами.

Карбонизация вольфрама

Исходными продуктами для получения вольфрама служат порошкообразный вольфрам и сажа. Карбид вольфрама получается прокаливанием смеси вольфрама с сажой при температуре 1450—1500° в атмосфере CO (в печи Таммана) или в атмосфере газовой смеси CO с углеводородами (в алундовой печи). В результате карбонизации вольфрама образуется монокарбид вольфрама WC, содержащий небольшое количество карбида W_2C .

Система W—C изучалась многими авторами, но наиболее полно она изучена Сайксом (Sykes, 13). На фиг. 4 даны диаграмма состояния системы W—C, разработанная Сайксом.



Фиг. 4. Диаграмма состояния системы Sykes (W—C)

Из этой диаграммы видно, что вольфрам растворяет углерод в очень незначительном количестве (до 0,05%). Карбид W_2C содержит 3,16% C, а карбид WC — 6,12% C. При температуре 2600° карбид WC подвергается перитектическому превращению, выделяя свободный углерод в виде графита. В системе W—C наблюдаются две эвтектики с содержанием 1,5% углерода (точка C на диаграмме) и 4,5% углерода (точки O на диаграмме).

Карбид W_2C имеет две кристаллические модификации α и β . Карбид α - W_2C существует между 1900 и 2400°, выше 2400° существует карбид β - W_2C .

Ветвь AC на диаграмме соответствует началу затвердевания твердого раствора углерода в вольфраме, ветвь CE — выделению фазы твердого раствора вольфрама в W_2C и ветвь EO — выделению твердого раствора ($W_2C + C$).

Точка E соответствует W_2C .

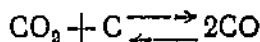
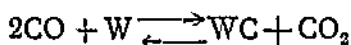
По ветви OJ из жидкого сплава выделяются кристаллы химического соединения WC . Точка C соответствует эвтектике, состоящей из твердого раствора углерода в вольфраме и химического соединения W_2C .

Точка O соответствует эвтектике, состоящей из смеси карбидов W_2C и WC .

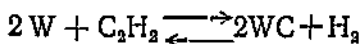
Область $DE F$ соответствует твердым растворам, кристаллизующимся по решетке W_2C .

Процесс карбонизации вольфрама может быть представлен следующими уравнениями:

При карбонизации в атмосфере CO



При карбонизации в атмосфере водорода

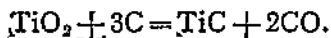


При достаточно высокой концентрации углеводородов, приближающихся к равновесной концентрации над углем, осуществляется перенос углерода через газовую фазу частиц сажи к частицам вольфрама до полного превращения вольфрама в карбид WC .

Карбонизация титана

Особенностью процесса карбонизации титана является трудность получения полноценного по содержанию углерода карбида в обычных печах Таммана. Это обуславливается тем, что процесс в этом случае идет не до конца, а образуется промежуточный окисел TiO , который дает с образующимся TiC твердый раствор.

Сначала предполагали, что процесс карбонизации титана протекает по следующей реакции:

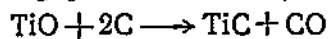
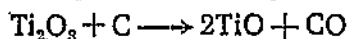
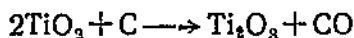


Эта реакция изучалась Брантлеем и Бекманом (1). Для реакции ими предложено было следующее уравнение:

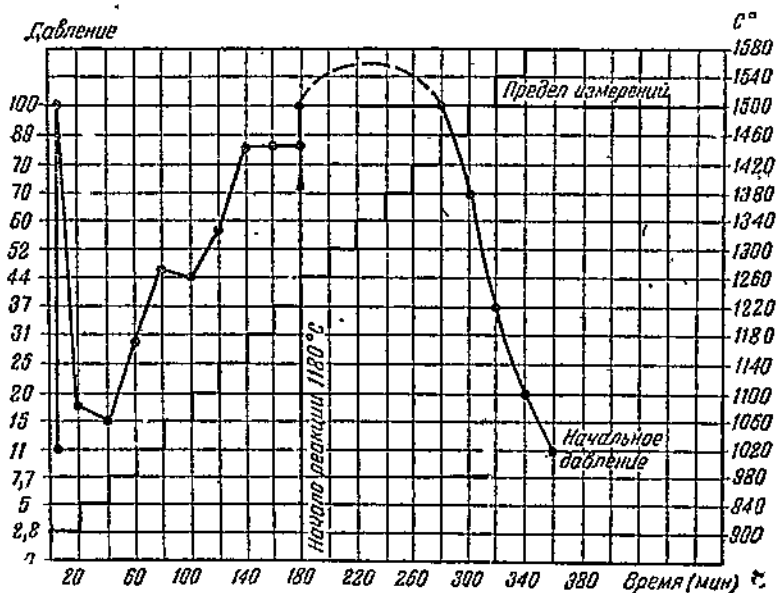
$$\lg p = 3,829 - \frac{5021}{T}$$

в предположении, что равновесие по этой реакции достигается при атмосферном давлении уже при 1040° и что повышение температуры свыше 1040° должно обеспечить и при атмосферном давлении ход реакции до конца.

Более поздними работами проф. Г. А. Меерсона и Я. М. Липке-са (4) установлено, что карбонизация титана имеет следующие стадии:



Одним из доказательств существования этих трех реакций являются скачки в показаниях величин давления образующегося газа; в процессе прокалики шихты $\text{TiO}_2 + \text{C}$ отмечаются три скачка давления (фиг. 5). $\text{TiO} - \text{TiC}$ образуют твердый раствор, поэтому существование всех трех фаз возможно лишь в одной точке, т. е. при образовании твердого раствора $\text{TiO} - \text{TiC}$ с максималь-



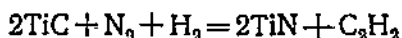
Фиг. 5. Кривая изменения давления газа при карбонизации титана.

ной концентрацией TiO . Для получения чистого карбида титана нужно, чтобы давление газов над шихтой было минимальным, т. е. необходимо непрерывно удалять газы. Иными словами, для получения полноценного карбида необходимо осуществлять процесс в вакууме. Только при этом условии можно получить карбид титана с теоретическим содержанием связанного углерода.

При карбонизации в обычных производственных условиях, т. е. без вакуума, в атмосфере CO или углеводородов, большое значение имеют температура и время выдержки. Наибольшее насыщение углеродом достигается при постепенном подъеме температуры и без выдержки при максимальной температуре. В случае дальнейшей выдержки при максимальной температуре процент содержания связанного углерода падает примерно до такого же предела, до какого он возрастает при карбонизации малоуглеродистой шихты ($Ti-O-C$) за счет газовой фазы.

Ускоренный подъем температуры способствует повышению процента содержания связанного углерода.

При доступе воздуха процессу карбонизации сильно мешает азот, который способствует образованию нитрида титана по реакции:



Образующийся нитрид дает твердый раствор с TiO — TiC и препятствует образованию насыщенного карбида титана.

Карбонизацию титана можно производить двумя принципиально различными способами: с помощью сажи и с помощью графита. При карбонизации графитом происходит постепенное насыщение углеродом до 17—17,2%, и это содержание остается, примерно, неизменным в течение длительной выдержки. При карбонизации же сажей происходит разуглероживание, так как сажа является более активным реагентом (имеет большую реакционную поверхность).

Над углем различных модификаций создается различная упругость окислов углерода и в соответствии с этим различный состав газовой атмосферы.

В процессе карбонизации при высокой температуре большая часть мелких частиц сажи расходуется, а оставшиеся частицы графитизируются, в результате чего уменьшается концентрация газов-карбюризаторов и содержание связанного углерода в карбиде титана.

Отсюда следует, что условия равновесия для реакции карбонизации титана зависят не только от температуры и давления, но и от степени дисперсности карбюризаторов (сажи). Как уже отмечено выше, при длительной выдержке шихты в печи происходит разуглероживание карбида, которое носит различный характер, в зависимости от атмосферы.

В результате декарбонизации в атмосфере водорода число граммотомов титана превышает сумму граммотомов связанного углерода и остаточного кислорода, что объясняется образованием «пустых мест» в решетке TiC. В результате же декарбонизации в атмосфере чистой CO число граммотомов титана равно сумме граммотомов связанного углерода и кислорода, т. е. при разуглероживании карбида титана в атмосфере CO происходит обратная замена части атомов углерода в карбиде титана кислородом.

Практически карбонизацию титана можно проводить двумя способами: в вакууме и в обычной печи Таммана в атмосфере CO или углеводородов. Карбонизация в вакууме с непрерывным удалением продуктов реакции позволяет получить полноценный карбид с предельным насыщением при более низкой температуре за короткий срок. Для карбонизации же в обычной печи Таммана требуется более высокая температура и при этом не обеспечивается получение безазотного карбида и карбида с теоретическим содержанием связанного углерода. В лучшем случае удастся получить карбид, содержащий 19,0% связанного углерода, достаточно мелкозернистый. Для получения же карбида надлежащего качества с минимальным содержанием свободного и максимальным содержанием связанного углерода, а также с минимальным содержанием азота и достаточно мелкозернистого необходимо проводить карбонизацию при высокой температуре (1950—2000°) с короткой выдержкой во избежание декарбонизации.

Размол

Размолу подвергаются металлы, карбиды и смеси металлов с карбидами. Размол металлических порошков складывается в основном из раскалывания конгломератов, сплющивания их и взаимного истирания. Все процессы протекают одновременно, но в зависимости от физической природы размалываемого порошка преобладает тот или иной процесс.

При размоле хрупких и твердых материалов преобладает процесс раскалывания. Размол пластичных материалов имеет две стадии. Вначале куски материала сплющиваются, а затем сплюснутый материал измельчают перетиранием.

Процесс взаимного истирания при размоле зависит от многих причин и прежде всего от твердости самого материала, твердости шаров, конструкции мельницы и т. д. Если обозначить через m силу сцепления между отдельными частицами кристаллов, подвергаемых раздроблению, через S — поперечное сечение кристалла и через P — усилие, необходимое для разделения кристалла на две части, то получим

$$P \geq m \cdot S.$$

Величина P , выражающая работу дробления материала, прямо пропорциональна степени измельчения (по Риттенгеру) и прямо пропорциональна объему и весу тела (по Кику). Эти закономерности с некоторым приближением могут быть отмечены и для порошков твердых сплавов.

Интенсивность размола, т. е. выход размолотого до нужной степени материала в единицу времени, зависит от ряда факторов: загрузки, соотношения в весе шихты и шаров, числа оборотов, величины и набора шаров, степени твердости и хрупкости размалываемого материала, типа процесса размола, среды, конструкции мельницы. Так, например, размол в жидкой среде протекает значительно более интенсивно, чем в сухой. Непрерывный размол, т. е. с непрерывным удалением получаемой мелочи, значительно более интенсивен, чем размол, при котором мелочь не удаляется и остается в мельнице до конца процесса. Однако в производстве твердых сплавов этот тип процесса пока не применяется.

В производстве металлокерамических твердых сплавов размалывать приходится спекшиеся порошки вольфрама, карбида вольфрама, карбида титана и других аналогичных материалов. Процесс размола всех этих порошков один и тот же.

Спекшийся порошок не представляет собой компактного материала, а состоит из конгломератов зерен, и поэтому размол таких материалов представляет собой разбивку конгломератов на отдельные зерна и раскалывание зерен. Последняя стадия процесса является второстепенной, первая — основная.

Взаимное истирание зерен при размоле указанных материалов также незначительно.

Размол таких материалов, как кобальт и никель, в производстве твердых сплавов не применяется, так как они весьма пластичны, и их размол в шаровой мельнице сводится к комкованию. Такие порошки достаточно просеять через сито, причем конгломераты разбиваются на отдельные зерна.

Чем ниже температура получения металла или карбида, тем легче осуществляется размол. По последним данным, в американской практике карбид вольфрама совсем не подвергают размолу, так как он получается настолько мелким и пушистым, что вполне достаточно просеять его через сито типа «Ратап».

Введение вспомогательного металла

Для получения смеси карбидов со вспомогательными металлами производят смешивание, осуществляемое двумя методами:

- 1) непосредственным механическим смешиванием порошков карбидов со вспомогательными металлами;
- 2) осаждением вспомогательных металлов на карбидах из растворов комплексных солей.

Основная цель смешивания — получение равномерной однородной смеси, т. е. такой смеси, любая часть которой, даже самая малая по объему, имеет такой же химический и структурный состав, как и вся смесь в целом.

Сущность первого метода заключается в том, что порошки карбидов и вспомогательных металлов смешиваются в шаровых мельницах более или менее продолжительное время.

Сущность второго метода заключается в осаждении вспомогательного металла на зернах карбида из раствора солей вспомогательного металла при помощи цинковой пыли.

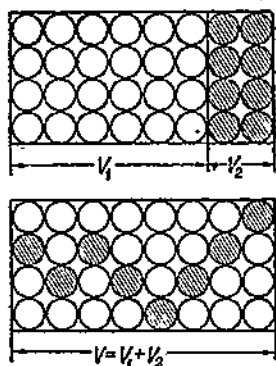
При смешивании порошков карбидов со вспомогательными металлами происходят в основном два процесса:

- 1) зерна вспомогательного металла распределяются среди зерен карбида,
- 2) на зернах карбида натирается слой вспомогательного металла (плакировка) вследствие трения зерен друг о друга и значительно большей пластичности вспомогательного металла по сравнению с карбидом.

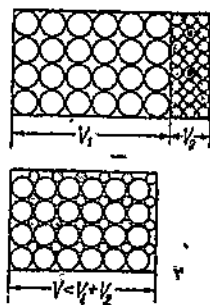
Однородность и равномерность смешивания зависят в основном от дисперсности порошка: чем более дисперсны исходные порошки, тем более равномерно смешивание.

Возможны три случая смешивания:

- а) объем смеси равен сумме объемов исходных компонентов (фиг. 6);
- б) объем смеси меньше суммы объемов исходных компонентов; свободная энергия смеси уменьшается, укладка улучшается (фиг. 7) 1



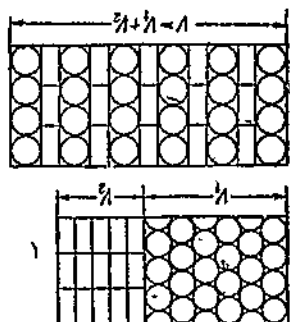
Фиг. 6. Схема смеси порошков различной зернистости. Объем смеси равен сумме объемов отдельных порошков.



Фиг. 7. Схема смеси порошков различной зернистости. Объем смеси меньше суммы объемов отдельных порошков.

в) объем смеси больше суммы объемов исходных компонентов; свободная энергия смеси увеличивается, укладка ухудшается (фиг. 8).

Наиболее вероятно получение однородной и равномерной смеси в случае «б».



Фиг. 8. Схема смеси порошков различной зернистости. Объем смеси больше суммы объемов отдельных порошков.

Влияние продолжительности перемешивания на равномерность смеси ограничено определенным временем перемешивания; вначале равномерность перемешивания резко увеличивается с увеличением продолжительности, а затем продолжительность перемешивания не оказывает почти никакого влияния.

Практически изменение укладки можно определить путем измерения насыпных весов порошка по формуле:

$$d_{\text{расч.}} = \frac{(n_1 + n_2) \cdot d_1 \cdot d_2}{n_1 \cdot d_2 + n_2 \cdot d_1},$$

где $d_{\text{расч.}}$ — насыпной вес смеси,

n_1 и n_2 — весовые части исходных порошков,

d_1 и d_2 — насыпные веса исходных порошков.

При $d_{\text{расч.}} < d_{\text{факт}}$ происходит ухудшение укладки, а при $d_{\text{расч.}} > d_{\text{факт}}$ — ее улучшение.

Помимо этих факторов получению однородной смеси способствует смещение в жидкой среде (воде или спирте), что объясняется увеличением диэлектрической постоянной среды и, как следствие этого, — ослаблением сцепления между частицами смешиваемых компонентов. Кроме того, большую роль играет конструкция аппаратуры, набор шаров, скорость вращения мельницы и т. д.

При химическом введении вспомогательного металла более или менее однородная смесь получается уже в момент осаждения ме-

таллов на карбидах. Однако степень ее однородности и равномерности еще очень недостаточна для получения доброкачественных сплавов, и осажденную смесь приходится дополнительно перемалывать в шаровых мельницах.

В начале применения второго метода в производстве предполагалось, что систему из карбида, цинка и раствора соли вспомогательного металла можно рассматривать как гальваническую и что процесс осаждения представляет собой микроэлектролиз. Поэтому можно было ожидать, что металл покрывает каждый кристалл карбида и без всякого дополнительного перемешивания даст достаточно однородную и равномерную смесь. Однако более поздними работами и практикой это предположение опровергнуто и доказано, что эту систему нельзя рассматривать как гальваническую пару и что процесс ничего общего с электролизом не имеет, а представляет собой лишь обычную реакцию замещения. Получение же смеси, а не отдельных слоев металла и карбида объясняется тем, что в процессе осаждения все, что находится в реакторе (и карбид, и цинковая пыль, и раствор) подвергается интенсивному перемешиванию механической мешалкой.

Размол смеси, полученной осаждением вспомогательного металла, является обязательным, так как без размола смесь получается весьма неоднородной.

Таким образом метод осаждения не имеет почти никаких преимуществ перед методом механического смешивания, обладая в то же время большими недостатками: для осаждения необходимы дефицитные материалы (цинковая пыль, аммиак, спирт и др.) и сложная аппаратура. Кроме того, при осаждении получается нестандартная по качеству смесь¹.

К числу отдельных достоинств этого метода в применении к кобальтовым смесям, можно отнести получение при осаждении главным образом кобальта гексагональной структуры, который значительно лучше взаимодействует с карбидом вольфрама, чем кобальт кубического строения. Кроме того, химический способ позволяет применять менее чистое сырье для получения исходных солей вспомогательных металлов.

Прессование

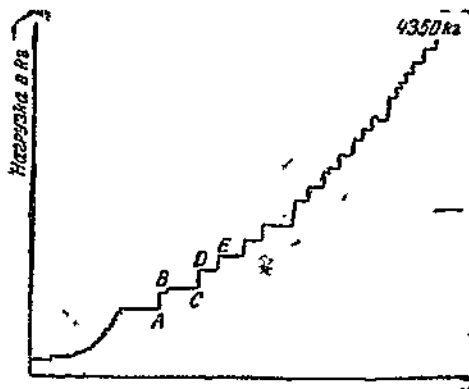
Прессование порошков для придания шихте определенной формы является одной из главных операций в технологии твердых сплавов.

¹ Однако новейшие способы изготовления смесей путем осаждения карбонатов с последующей прокаткой, восстановлением и размолом в жидких средах лишены этих недостатков и дают высококачественные смеси.

Прессовка осуществляется в стальных прессформах на гидравлических или механических прессах.

Возможность прессовки металлических порошков обеспечивается тем, что между частицами порошка имеются силы сцепления. Существует много теорий, объясняющих эти силы сцепления и существо процесса прессовки. Однако до сих пор остается невыясненной зависимость сил сцепления от пластичности и температуры, а также от положения прессуемых металлов в периодической системе и от продолжительности прессования.

Процесс прессования является ступенчатым, прерывистым. Прессуемый порошок сжимается скачками, и если измерять процесс на точном приборе, то эти скачки можно легко обнаружить. Кривая давление—усадка, снятая на достаточно точном приборе, имеет ступенчатый вид (фиг. 9). Это означает, что процесс проходит через следующие стадии. Сначала порошок сдавливается, и это отмечается на кривой вертикальным отрезком роста усадки; спрессовавшись до определенного состояния, он начинает оказывать сопротивление дальнейшему сжатию, причем нагрузка начинает возрастать, что отмечается на кривой горизонтальным участком, до тех пор, пока давление не достигнет величины, достаточной для дальнейшего сжатия порошка. После этого цикл вновь повторяется. По мере уплотнения порошка циклы становятся все короче и чаще.



Фиг. 9. Графическое изображение процесса прессования порошков.

При больших давлениях порошки пластичных металлов, например, свинца, настолько прочно опрессовываются, что их состояние приближается к жидкому и они начинают течь. Порошки хрупких материалов (например, карбида вольфрама) при практически достижимых максимальных давлениях еще очень далеки от состояния текучести, но зато они начинают вести себя как ком-

пактные хрупкие материалы, подверженные сильному сжатию — спрессованные при высоких давлениях изделия начинают раскалываться по определенным плоскостям. Для того чтобы такие материалы как карбиды тугоплавких металлов заставить течь в процессе прессовки, необходимо такое огромное давление, которое практически недостижимо.

Процесс прессовки может быть графически представлен кривой «давление — усадка», причем эта кривая лежит тем более полого, чем выше пластичность прессуемого материала.

Важнейшие закономерности процесса прессовки можно сформулировать следующим образом:

1) Действие сил сцепления, которые и позволяют осуществлять процесс прессования, с увеличением поверхности частиц и уменьшением промежутков между ними растёт.

2) С ростом уплотнения шихты затрудняется деформация частиц и возрастает требуемое давление для дальнейшего преодоления сил сцепления и дальнейшего уплотнения материала.

3) С увеличением уплотнения возрастают напряжения в спрессованном теле.

4) В процессе прессования конгломераты зерен подвергаются разрушению и распадаются на отдельные частицы; при воздействии очень сильного давления происходит деформация и самих частиц — хрупкие частицы разрушаются, а затем изменяют свою форму, приближаясь к пластинчатой.

5) В процессе прессовки уменьшается удельная поверхность порошков.

6) Закон Паскаля к прессуемым порошкам неприменим — давление передается в разные места шихты неравномерно и степень пропрессовки в различных местах различна.

Пропрессовка изделия будет больше в тех местах, которые ближе к точке приложения давления, а в поперечной плоскости спрессованного изделия — в местах, удаленных от продольной оси. Это легко проследить, если прессовать порошок, разделенный на слои бумажкой. После прессовки получаются отдельные слои спрессованного изделия, имеющие форму дуги и разную толщину (фиг. 10).



Фиг. 10. Схема отдельных слоев в спрессованном теле.

7) Спрессованное изделие с определенного момента прессования ведет себя как твердое компактное тело и в нем начинают появляться сдвиги и скалывания, приводящие к расслою всего изделия. Этот расслой получается тем легче, чем мельче порошок, выше давление и выше хрупкость порошков.

8) Степень уплотнения спрессованных изделий тем выше, чем больше вязкость прессуемого материала. Так, например, свинцовый порошок можно при сравнительно небольшом давлении запрессовать в совершенно монолитное тело, удельный вес которого почти не будет отличаться от удельного веса литого материала, тогда как из карбида вольфрама даже при очень большом давлении получается изделие, удельный вес которого будет отличаться от удельного веса переплавленного материала не менее чем на 25—30%.

Технологическими факторами, способствующими хорошей пропрессовке, являются:

а) применение двухсторонней прессовки, чем достигается более равномерное распределение давления;

б) введение в шихту склеивающих веществ.

Вредным фактором являются примеси окислов, распределенных среди прессуемых зерен и по их поверхности.

Уменьшение пластичности вспомогательного металла усложняет условия прессовки, так как прессуемый порошок становится более подверженным трещинам и сужает допустимые пределы давления при прессовке.

Некоторые из указанных закономерностей могут быть выражены математически, что и было сделано Ю. М. Бальшиным еще в 1938 г.

Основное уравнение прессования имеет следующий вид:

$$\lg p = -L V_0 + C,$$

где L (модуль прессования по Бальшину) выражается уравнением

$$L = 0,434 \cdot F(a, b, c, d, \dots, p),$$

где $a, b, c, \dots, p$ — условия прессования.

Физически модуль прессования L представляет собой логарифм числа, показывающего, во сколько раз увеличивается давление при уменьшении относительного объема прессовки на единицу.

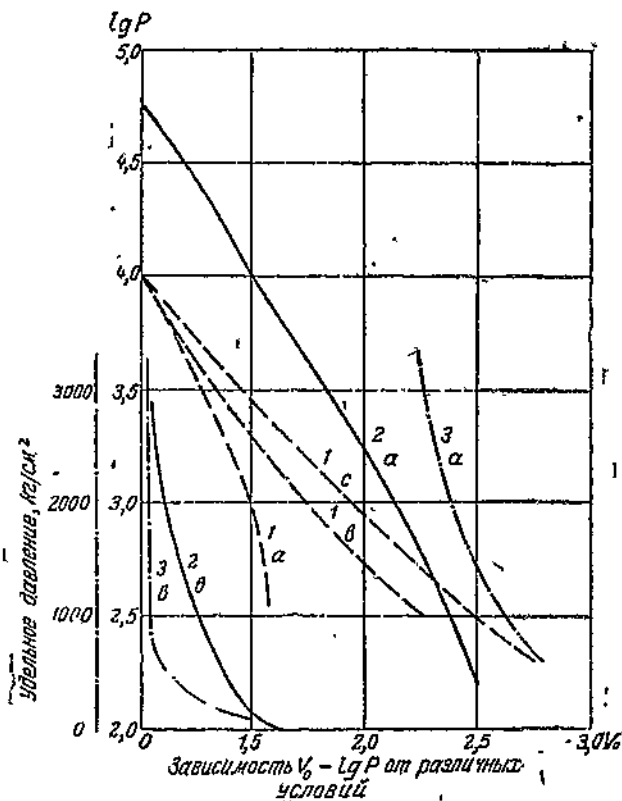
В основном уравнении величина p означает давление, величина V_0 — первоначальный объем шихты, а величина C является константой интегрирования.

Модуль прессования L значительно изменяется с изменением структуры исходных порошков и состава прессуемой смеси, а прочие факторы влияют лишь незначительно.

¹ Рисунки и анализ факторов заимствованы из книги М. Ю. Бальшина, *Металлокерамика*, изд. 1938.

Процесс прессования, т. е. зависимость $V_0 - \lg p$ может быть представлена графически. Теоретически эта зависимость выражается прямой линией. Однако практически диаграммы $V_0 - \lg p$ дают всегда криволинейную зависимость. Объясняется это, повидимому, изменением свойств порошков в процессе прессования.

Кривая $V_0 - \lg p$ показана на фиг. 11. Вид этой кривой может изменяться в зависимости от дисперсности порошков, рода прессуемого материала и скорости прессования.



Фиг. 11. Графическое изображение уравнения прессования.

1—влияние дисперсности порошка (а—грубый порошок, б—средний порошок, с—тонкий порошок); 2—влияние материала (а—вольфрам, б—свинец), 3—влияние удельного давления (а—вольфрам, б—свинец).

Кривая этой зависимости тем круче и лежит на диаграмме тем ниже, чем грубее прессуемые порошки и пластичнее прессуемый материал.

Зависимость от других факторов сложнее.

С усложнением конфигурации прессуемых изделий величины модуля и плотности прессовки изменяются в незначительной сте-

лени. В одних случаях с ростом скорости прессования модули прессования увеличиваются и плотности уменьшаются, в других случаях создается обратная зависимость, как, например, для смесей, из которых изготавливаются твердые сплавы. Но до сих пор мы рассматривали закономерности, относящиеся к однородным порошкам. При прессовке же различных по химическому составу и по зернистости порошков прессовые свойства большинства смесей, и, в частности, смесей, из которых делаются твердые сплавы, являются аддитивными.

Влияние формы частиц на прессование

Форма частиц прессуемого порошка имеет большое значение. Если спекание смесей порошков проводится при температуре более низкой, чем температура плавления составных частей смеси, то форма порошков играет очень большую роль, и весьма важно обеспечить наиболее плотную укладку в процессе прессовки и снизить пористость до минимума. В том же случае, когда температура спекания выше температуры плавления одного из компонентов смеси, как при изготовлении твердых сплавов, форма частиц играет уже меньшую роль. Твердого и единого мнения по этому поводу еще не выработано. Так, например, Шлехт, Шубардт, Дуфшмит и Фруер (7) считают, что для получения большей плотности необходимо иметь правильную форму, приближающуюся к форме шара, в то время как Гарди (8) считает, что металлические порошки для увеличения сил сцепления должны иметь неровную, угловатую форму.

Более правильно, очевидно, первое мнение, подтверждаемое значительным количеством экспериментальных данных.

Механические свойства спрессованных изделий

Для твердых сплавов эти свойства важны с точки зрения механической обработки спрессованных изделий. Наиболее важными механическими свойствами являются твердость, прочность и сила сцепления частиц. Твердость спрессованных изделий увеличивается с увеличением твердости исходных порошков, их дисперсности и плотности прессовки.

Под прочностью¹ спрессованных изделий подразумевается их способность противостоять изгибающему или ломающему усилию. Прочность спрессованных изделий из твердых сплавов тем выше, чем чище исходные порошки, пластичнее исходные материалы, выше концентрация склеивающего вещества и смеси, выше давление, выше температура сушки и больше ее производительность.

¹ Прочность спрессованных изделий не следует смешивать с вязкостью сплавов.

Сила сцепления частиц в спрессованном изделии играет очень важную роль: изделия, в которых частицы или даже целые кусочки легко откалываются, будут плохо поддаваться обработке.

Спекание

Различают два вида спекания:

1) Предварительное спекание для придания некоторой прочности изделию или для удаления примесей, введенных в процессе изготовления сплавов (например каучука, цинка и др.)¹. Предварительное спекание еще не образует сплава.

2) Окончательное спекание, являющееся процессом, формирующим сплав.

Процесс спекания заключается в следующем. При спекании металл-керамических твердых сплавов, т. е. когда в сплаве принимают участие минимально два компонента, из которых один имеет температуру плавления более низкую, чем температура спекания, процесс спекания является более или менее определенным. Начиная с определенной температуры, вспомогательный металл начинает расплавляться и приходит во взаимодействие с твердым карбидом. Результатом этого взаимодействия является частичное растворение карбида в металле и образование в конечном итоге твердого раствора, состоящего из вспомогательного металла и карбида. Этот твердый раствор служит цементом, который и связывает остальные частицы в единое целое, в сплав. При этом благодаря силам притяжения (сцепления) происходит сближение частиц и поглощение одних частиц другими, в результате чего первоначальная пористость спрессованного тела уменьшается и создается усадка сплава — уменьшение его объема и одновременное нарастание плотности. Какие силы сцепления действуют в процессе спекания, точно еще не установлено, однако с наибольшей вероятностью можно полагать, что это нормальные капиллярные силы.

Опыты по измерению потенциалов подтверждают, что в результате спекания образуется сплошной раствор, обволакивающий в виде тонкой пленки кристаллы карбидов.

Для сплавов WC—Co найдены следующие потенциалы:

Нормальный потенциал WC	—0,02
Co	—0,17
сплава WC—Co	—0,14—0,20

¹ Первое спекание, как правило, не применяется для титановых сплавов, так как в этом случае происходит ухудшение качества карбида титана — частичная его декарбонизация.

Таким образом в спеченном сплаве WC—Co зерна карбида окружены кобальтовой юбочкой (состоящей из твердого раствора карбида в кобальте), и сплав при соприкосновении с раствором имеет потенциал как бы сплошного чистого кобальта.

Практика показывает, что возможно спекание не только смесей таких компонентов, как (WC + Co) или (WC + TiC + Co), но и однородных смесей (например WC). Из чистого карбида вольфрама, спрессованного обычным способом и имеющего, примерно, ту же пористость, что и в смесях типа (WC + Co), можно получить спеканием при температуре 1800—1900° вполне нормальное по плотности компактное тело. При первом спекании происходит значительное упрочнение сплава и сцепление между частицами резко возрастает по сравнению со спрессованным изделием.

Повидимому, и этот процесс следует объяснить наличием хотя и небольшого количества примесей (W, Fe), которые и служат цементирующим материалом, способствующим сцеплению основных частиц. Отношение температуры образования «бесцементного» сплава и однородных порошков к температуре их плавления является для различных металлических порошков величиной почти постоянной.

На скорость спекания или образования сплавов влияет ряд факторов, наиболее важными из которых являются химический состав, примеси, величина зерна исходных порошков и температура их получения.

Химический состав сплава

При всех прочих равных условиях скорость спекания зависит от способности сплава образовывать твердый раствор. Чем больше растворимость карбидной составляющей во вспомогательном металле, тем больше скорость образования сплава.

Взаимная растворимость компонентов в основном определяется типом решеток и их параметрами. Вещества, принадлежащие к одному типу кристаллической решетки, обладают большей растворимостью, чем вещества с разной кристаллической решеткой. Кроме того, растворимость возрастает с уменьшением разницы в параметрах (для одной и той же решетки).

Примеси

Примеси в сплаве, в частности окислы, тормозят процесс спекания в силу того, что окислы располагаются по поверхности зерен, ухудшая тем самым сцепление, или образуют с карбидной составляющей те, либо иные соединения, мешающие процессу спекания (например, образования раствора TiO—TiC при спекании титановых сплавов).

В процессе спекания происходит перекристаллизация карбида через жидкую фазу.

Мелкие зерна растворяются, а на более крупных зернах карбид выкристаллизовывается, поэтому в готовом сплаве всегда будут крупные зерна, которых не было в исходном порошке.

Зернистость исходных порошков, а также зернистость самой смеси играют очень важную роль и оказывают заметное влияние на режим спекания. Чем мельче исходные порошки и чем равномернее они распределены между собой, тем легче протекает процесс спекания.

Варьируя зернистость исходных порошков, можно получить довольно заметное различие в свойствах сплавов одного и того же состава. С увеличением зернистости порошков исходного карбида понижается его растворимость во вспомогательном металле, что приводит к образованию более вязкого твердого раствора, служащего цементом в твердом сплаве, и весь сплав в целом также становится более вязким, но за счет твердости. И, наоборот, применяя весьма мелкие порошки, можно получить сплав с большой твердостью и с очень равномерным изломом, но с повышенной хрупкостью.

Большое значение имеет также форма частиц.

Для металлокерамических твердых сплавов, для которых требуется повышенная плотность, наиболее благоприятной является неправильная, угловатая форма частиц. Округлая или плоская форма менее благоприятна.

Температура получения порошков

Чем выше температура получения порошков, тем крупнее порошки и тем менее интенсивен их рост при спекании прессованных изделий из этих порошков. Объясняется это тем, что в процессе получения порошков с увеличением температуры увеличивается расход энергии порошка и исчерпывается способность порошка к рекристаллизации.

Окисные пленки

В отношении влияния окисных пленок на процессы прессования и спекания мнения расходятся. Так, Энделл считает, что окисные пленки ухудшают процесс прессования и затрудняют его, а следовательно, затрудняют и процесс спекания.

Эту точку зрения опровергает М. Ю. Балыгин (1), утверждая, что чем меньше в порошках поверхностных загрязнений, тем затруднительнее их уплотнение.

Автор полагает, что более верным является мнение Энделла,

Спекание сплавов систем

W—C—Co и W—C—Ni

Системам W—C—Co и W—C—Ni посвящено несколько работ. Наиболее подробным исследованием до 1937 г. является работа Такеда (11), по данным которой в системе существует фаза η (двойной карбид $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$), образующаяся путем перитектической реакции:

Жидкость + W_2C (δ -фаза) $\rightleftharpoons$ η -фаза

Примерный состав η -фазы следующий: W—60%, Co—18%, C—2%. Формула фазы непостоянна, так как она образует твердый раствор в широком интервале концентрации; кроме фазы η , в системе имеются фазы γ (Co), W (φ), W_2C (δ), WC и графит. Фаза η относится к области метастабильного равновесия Co—W— W_2C — η , фазы γ и φ —к области стабильного равновесия.

Wu и Kelley обнаружили в сплавах WC—Co три типа эвтектических структур—снопообразную, точечную и иглообразную. Работой Такеда расшифрована природа этих структур: снопообразная эвтектика представляет собой метастабильную бинарную эвтектику ($\gamma + \eta$), точечная—метастабильную тройную эвтектику ($\gamma + \eta + \text{графит}$) и иглообразная—стабильную бинарную эвтектику ($\gamma + \text{WC}$).

η -фаза имеет решетку гранецентрированного кубического типа; она разлагается до WC при отжиге или при медленном охлаждении. В сплавах с малым содержанием углерода и с избытком свободного вольфрама η -фаза является сравнительно стойкой, и WC образуется с трудом.

Система W—C—Ni аналогична системе W—C—Co.

Различие этих систем заключается прежде всего в степени стабильности фазы η .

В системе W—C—Ni фаза η значительно менее устойчива, чем в системе W—C—Co, и температура образования тройных эвтектик в ней выше, чем в системе с кобальтом; растворимость WC в Ni выше, чем в Co.

По более поздним данным М. М. Бабица в системе W—C—Co наблюдаются три тройные немагнитные и стабильные фазы: K_3 , K_6 , K_1 и четыре стабильные двойные фазы: WC; Co_7W_6 ; W_2C ; Co_2W . Состав тройных фаз показан в табл. 2.

В науглероживающей и обезуглероживающей атмосфере все эти фазы неустойчивы. В результате науглероживания образуются фазы WC и β , а при полном обезуглероживании фазы β и W_6CO_7 или W и W_6CO_7 . β -фаза представляет собой твердый раствор.

В системе образуются следующие эвтектики:

β —WC; β — K_3 ; K_3 —графит— β ; β —WC— K_3

Таблица 2

Фазы	Состав фазы			Твердость по Виккерсу	Температура, °C	
	Co	C	W		начало образования	распад
K ₃	20	1,45	78,65	1 500	750	1 700
K ₆	23,6	0,70	75,70	1 250	900	1 800
K ₁	10	1,90	88,1	1 150	1 350	1 870

Последняя из перечисленных эвтектик является метастабильной. Из всех указанных фаз магнитной является лишь фаза β .

Блестки, появляющиеся иногда в сплавах WC—Co, представляют собой фазу K₃, обладающую повышенной хрупкостью.

Система W—C—Ni аналогична предыдущей. В ней имеются фазы K₃ и K₆. Состав этих фаз дан в табл. 3.

Таблица 3

Фазы	С о с т а в			Твердость по Виккерсу	Температура, °C	
	Ni	C	W		начало образования	распад
K ₃	15	1,5	83,5	1 150	750	1 550
K ₆	24	0,75	75,25	1 600	1 200	1 750
K ₃ —графит . .	—	—	—	1 500	900	1 780

Так же, как и в случае кобальтовых сплавов, все три фазы в науглероживающей и обезуглероживающей атмосфере являются неустойчивыми. В результате науглероживания образуются фазы WC и γ , а при полном обезуглероживании — фазы γ и W.

Сплавы с большим содержанием углерода имеют магнитность и обладают большой прочностью и вязкостью. Из всех фаз магнитной является только γ -фаза. В отличие от кобальтовых сплавов магнитность γ -фазы зависит от концентрации в ней вольфрама и углерода. Максимальная магнитность γ -фазы соответствует максимальной концентрации углерода в двухфазных сплавах. В трехфазной области (γ , WC, K₃) γ -фаза немагнитна.

В системе имеются следующие эвтектики:

γ —WC; γ —K₃; γ —K₆; γ —WC—графит; γ — η .

Изменение содержания углерода в никелевых сплавах значительно резче влияет на свойства, чем в кобальтовых сплавах.

С уменьшением углерода в кобальтовых сплавах происходит переход кобальта в тройную фазу K_3 . С уменьшением углерода в никелевых сплавах понижается вязкость вследствие изменения состава и свойств твердого раствора вольфрама и углерода в никеле, а при дальнейшем уменьшении углерода — вследствие перехода никеля в хрупкую фазу K_3 .

Механизм процесса спекания сплавов WC—Co по Такеда заключается в следующем. Так как температура спекания ниже температуры плавления кобальта, то очевидно, что в первый период спекания цементирующий материал не расплавляется. Однако кобальт, растворяясь, образует твердый раствор с карбидом, точка плавления которого по мере насыщения понижается, и кобальт при достижении концентраций WC в растворе до 1,5% начинает плавиться, образуя жидкую фазу.

При дальнейшем увеличении времени спекания WC растворяется как в жидкой фазе, так и в твердой γ -фазе. В этот период спекания цементирующее вещество состоит из жидкого раствора и γ -фазы.

В дальнейшем, когда состав связующего материала в силу растворения WC дойдет до 19% WC, цемент полностью расплавится. В этот период вся масса сплава состоит из жидкой фазы и твердых частиц WC. При прекращении спекания в этой стадии в прожилках цемента будет наблюдаться структура, содержащая бинарную эвтектику ($\gamma + \text{графит}$) или ($\gamma + \eta$) и метастабильную тройную эвтектику ($\gamma + \eta + \text{графит}$). Если же продолжать спекание, то в жидкости будет все больше и больше растворяться WC.

При достижении концентрации WC до 40% устанавливается равновесие. Практически в производстве сплавы до этого никогда не доводят.

При последующем быстром охлаждении от температуры спекания из жидкой фазы могут кристаллизоваться первичные кристаллы η -фазы, бинарная эвтектика ($\eta + \text{графит}$) и тройная эвтектика ($\gamma + \eta + \text{графит}$) метастабильной системы. При умеренной скорости охлаждения, которая и применяется на практике, образуется стабильная фаза WC, эн в η -фаза. В начале кристаллизуется какая-нибудь из этих фаз, а затем бинарная эвтектика ($\gamma + \text{WC}$). Затвердевание сплава заканчивается при температуре около 1280°.

В большинстве же случаев первичных кристаллов WC не обнаруживается, а происходит рост нерастворенных зерен WC в силу выделения из раствора частичек WC. Поэтому в реальном спеченном сплаве весьма трудно обнаружить эвтектическую структуру.

При охлаждении вследствие изменения растворимости большая часть растворенного карбида вольфрама выделяется из твердого γ раствора.

Процесс спекания сплавов $W-Ni-C$ аналогичен описанному выше; различие заключается лишь в степени растворимости WC в никеле и кобальте.

Растворимость углерода в никеле в два-три раза выше, чем в кобальте, и в отличие от кобальта никель образует карбид Ni_3C , устойчивый в твердом состоянии. Этим, в частности, объясняется меньшая стабильность качества вольфрамо-никелевых сплавов, в особенности спекаемых в печи Таммана.

Понижения растворимости углерода в никеле можно достигнуть добавлением к никелевому цементу кобальта или меди, которые образуют с никелем непрерывный ряд твердых растворов.

На растворимость карбида вольфрама в кобальте или никеле существенное влияние оказывает зернистость карбидов. Более мелкозернистые карбиды растворяются во вспомогательном металле сильнее и поэтому цемент сплава, приготовленного из более мелкозернистых карбидов, как правило, более тверд, но вместе с тем и более хрупок, что соответствующим образом отражается и на свойствах сплава.

Спекание сплавов системы $WC-TiC-Co$ ¹

Кобальт расплавляется и в нем частично растворяются карбиды вольфрама и титана. Оставшиеся нерастворенными зерна WC и TiC претерпевают во время спекания перекристаллизацию через расплавленный кобальт, в результате чего происходит укрупнение зерен карбидов, их передвижка и под влиянием поверхностного натяжения кобальтового раствора — затяжка пор.

В процессе перекристаллизации TiC и $WC-Co$ выкристаллизовываются зерна твердого раствора $TiC-WC$, кристаллизующегося по решетке TiC .

Структура сплава $WC-TiC-Co$ состоит из: 1) зерна WC , 2) зерна твердого раствора $TiC-WC$, 3) прослойки богатокобальтового цемента; цемент представляет собой твердый раствор $CO-W-Ti-C$.

В значительном числе зерен твердого раствора карбидов $TiC-WC$ заметны включения, которые по форме несколько отличаются от указанных зерен WC . Эти включения неправильной формы являются первичными зёрнами WC , которые послужили центрами кристаллизации для твердого раствора карбидов $TiC-WC$ при его выкристаллизовывании из жидкого кобальта.

В формировании структуры сплава возможны два случая:

1) Выкристаллизовывание твердого раствора $TiC-WC$ на зернах TiC . Во время выдержки сплава при спекании происходит

¹ Данный материал заимствован из работ Лаборатории тонкой металлургии института им. Ломоносова.

диффузия WC из оболочки твердого раствора в центральное ядро чистого TiC, в результате чего образуется единое зерно твердого раствора карбидов.

2) Выкристаллизовывание оболочки твердого раствора на зернах WC. В этом случае растворение WC в окружающей оболочке ограничивается пределом насыщения твердого раствора TiC—WC, что часто приводит к «кольцевым» образованиям зерна, окруженные оболочкой твердого раствора).

Такая структура является наиболее благоприятной для механических свойств сплава.

На фиг. 12 показана типичная структура титано-вольфрамового сплава.

Скорость спекания обычных производственных титановых сплавов значительно меньше, чем сплавов вольфрамовых. Это объясняется неполноценностью применяемого в производственных сплавах карбида титана, в котором содержатся кислород и азот. Это подтверждается работами проф. Г. А. Меерсон и Я. М. Липкеса (Лаборатория тонкой металлургии Института тонкой химической технологии им. Ломоносова), которой установлено, что чем больше



Фиг. 12. Типичная микроструктура титано-вольфрамового сплава. Увел. 1000.

карбид титана приближается к теоретическому по содержанию углерода, тем меньше продолжительность спекания.

Так, для обычных производственных сплавов, приготовленных из карбида титана, содержащего 16—17% углерода, спекание продолжается 3—5 час., а для сплавов из карбида титана, приготовленного в вакууме и содержащего теоретическое количество углерода (20%), достаточно 45—60 мин. для полного формирования сплава.

Кроме того, в отличие от сплавов, не содержащих титана, процесс спекания этих сплавов осложнен тем, что, наряду с образованием твердого раствора карбидов с кобальтом, образуется также твердый раствор смеси карбидов между собой. При этом твердый раствор карбидов образуется очень медленно, и скорость этого процесса тем меньше, чем больше содержится в карбиде титана.

Никелевый цемент для титановых сплавов лучше, чем кобальтовый, так как нитрид титана значительно лучше растворяется в никеле, чем в кобальте.

Карбид титана растворяется в никеле лучше, чем карбид вольфрама, растворимость же его в кобальте хуже. Повидному, имеется какой-то оптимальный состав никелево-кобальтового цемента, который обеспечивает наилучшие прочность и вязкость титано-вольфрамовых сплавов.

Некоторые кристаллохимические свойства карбидов тугоплавких металлов

Основным свойством карбидов тугоплавких металлов является их высокая твердость и металлоподобный характер. Причиной металлического состояния карбидов тугоплавких металлов является следующее. Карбиды тугоплавких металлов имеют «структуры внедрения», т. е. такие структуры, при которых атомы металла образуют решетку, характерную для строения металлов, а атомы углерода располагаются между атомами металла. При малом соотношении радиусов металлоида и металла (менее 0,29) атомы иногда внедряются парами. При соотношении выше 0,59 внедрение становится невозможным. Чем больше «пор» заполнено углеродом, тем больше раздвигаются атомы металла, и период решетки увеличивается.

Природу твердости карбидов тугоплавких металлов нельзя считать достаточно изученной. В. Я. Рискин в ряде работ (12) утверждал, что твердость карбидов обуславливается сжатием их решетки, при котором атом углерода имеет атомный радиус, соответствующий его радиусу в решетке алмаза. Однако более поздними работами и, в частности, работами Уманского (13) доказано, что расстояние между соседними узлами металлической решетки больше, чем сумма атомных радиусов металла и металлоида, взятых по Гольдшмиту.

Опыт показывает, что в подобных соединениях с увеличением содержания металлоида уменьшается период решетки, тогда как по теории В. Я. Рискина должно быть обратное явление.

Очевидно, в данном случае образуется твердый раствор третьего рода — «раствор вычитания», при котором в соединении на местах, ранее занятых атомами металлоида, образуются пустоты.

Таблица 4

Карбиды

Металлы

Наименование	Химическое обозначение	Кристаллическая система	Параметр a в Å	Температура плавления, К°	Удельный вес d	Химическая формула	Кристаллическая система	Параметр a в Å	Фактический удельный вес d	Температура плавления, К°	Содержание углерода в %
Вольфрам	W	Кубическая	3,15	3 660	19,295	W ₂ C	Гексагональная	2,99	15,52	3 140	6,12
Титан	Ti	Гексагональная	2,95	2 070	4,31	W ₂ C	"	2,99	17,15	3 130	3,15
Молибден	Mo	Кубическая	3,14	2 770	10,23	TiC	Кубическая	4,32	4,08	3 410	20,0
Ванадий	V	"	3,01	1 990	—	Mo ₂ C	Гексагональная	2,99	8,9	2 960	5,88
Тантал	Ta	"	3,28	3 300	16,64	VC	Кубическая	4,30	5,25	3 070	19,04
Ниобий	Nb	"	3,30	2 220	8,62	TaC	"	4,49	13,95	4 150	6,20
Цирконий	Zr	Гексагональная	3,22	2 130	—	NbC	"	4,40	8,20	3 770	11,42
						ZrC	"	4,76	6,51	3 805	11,51

¹ Работами Уманского 1940 г. показано, что, помимо карбида NbC, существует еще ряд карбидов, в частности, Nb₂C.

Силы сцепления в решетках тугоплавких металлов достаточно велики сами по себе, а с внедрением углерода происходит как бы заклинивание плоскости скольжения, что и приводит к повышению твердости. Все это подтверждается работами Уманского (13).

Важнейшие свойства основных карбидов тугоплавких металлов приводятся в табл. 4.

ГЛАВА ВТОРАЯ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Общие сведения

Наиболее важными свойствами металллокерамических твердых сплавов являются: твердость, вязкость, стойкость на истирание, удельный вес, теплопроводность, красностойкость. Все эти свойства тесно связаны одно с другим и оказывают большое влияние на режущую способность твердых сплавов.

Основным фактором, влияющим на все эти свойства, является химический состав твердых сплавов. Из всех перечисленных свойств теплопроводность и красностойкость являются свойствами независимыми, т. е. при изменении других свойств они могут оставаться более или менее постоянными. Остальные же свойства не могут быть индивидуально изменяемы. Изменение состава сплава влечет за собой одновременное изменение всех свойств, поэтому получение сплавов, например, с различной твердостью, но одной и той же стойкостью на истирание и вязкостью, — практически невозможно.

Такие свойства как стойкость на истирание, удельный вес и твердость связаны между собой прямой зависимостью: чем выше удельный вес сплавов одного и того же состава, тем выше, как правило, при всех прочих равных условиях и твердость, и стойкость на истирание. Вязкость связана с твердостью обратной зависимостью: большей твердости соответствует обычно (для сплавов одного и того же состава) меньшая вязкость и наоборот.

Твердость и вязкость

Как показали последние работы Института им. Карпова с нитридом ванадия, физико-механические свойства самих кристаллов — их строение, расположение атомов, характер решетки и пр. оказывают весьма заметное влияние на рабочие свойства изделий из порошков.

Твердость относится к наиболее трудно определяемым и неясным понятиям отчасти потому, что она не является определенным свойством материала, а создается в результате некоторых операций с материалом, выполненных на определенных приборах.

Наиболее распространенными определениями твердости являются следующие:

1) Твердость — сопротивление, которое оказывает тело вдавненному в него другому телу (П. А. Флорепский, Н. Волховитинов, С. А. Чаплыгин и др.).

2) Твердость — работа, требующаяся для образования единицы новой поверхности твердого тела (при постоянстве остальных факторов), или усилие, пропорциональное этой работе (П. А. Ребиндер).

3) Твердость (для хрупких тел) — поверхностная энергия (В. Д. Кузнецов).

Последнее определение в применении к твердым сплавам является, пожалуй, наиболее полным и правильным, так как определение твердости по величине поверхностной энергии позволяет одновременно определять величину межмолекулярных сил, действующих в измеряемом теле. С этой точки зрения из всех методов определения твердости наиболее полноценными являются методы царапания, маятника, шлифования.

Твердость твердых сплавов зависит прежде всего от соотношения между количеством карбида и вспомогательного металла, т. е. твердость тем выше, чем больше карбида и меньше вспомогательного металла при всех прочих равных условиях. Из сплавов одинакового состава твердость будет больше у того сплава, который обладает большей плотностью.

На твердость оказывает влияние также зернистость сплава. Как правило, сплавы более мелкозернистые имеют большую твердость. Это объясняется тем, что при мелком зерне карбидов происходит более интенсивное насыщение цемента карбидом. Однако с этим тесно связана вязкость сплавов: увеличение твердости одновременно приводит и к снижению вязкости в силу тех же причин.

Твердость является достаточно четким показателем окончания процесса спекания сплавов.

В начале процесса спекания твердость поверхности сплава резко отличается от твердости его сердцевин. С течением процесса эта разница сглаживается, и в момент окончания спекания твердость сердцевины равна твердости поверхности.

Показатели же вязкости сплавов различны и зависят от метода ее определения. Вязкость может быть определена как сопротивление изгибу, сопротивление разрыву и сопротивление удару.

Сопротивление изгибу является довольно абстрактным показателем и лишь приблизительно отражает действительные рабочие

свойства сплавов. Как правило, сопротивление изгибу тем больше, чем больше содержится в сплаве вспомогательного металла, однако это является не единственным фактором, влияющим на вязкость. При изгибе большое значение имеет также внутренняя связь между частицами в сплаве. Чем больше эта связь, тем прочнее сплав. Связь же обуславливается, в свою очередь, зернистостью, характером процесса изготовления сплавов и рядом других причин. Испытание на сопротивление изгибу является в настоящее время единственным практически применяемым в СССР методом определения вязкости сплава. Остальные два метода определения вязкости в применении к твердым сплавам изучены еще очень слабо.

Диаграмма растяжения твердых сплавов характеризуется отсутствием области пропорциональности. Твердый сплав сопротивляется до определенной нагрузки и затем при дальнейшем возрастании нагрузки внезапно разрывается, не образуя даже минимальной шейки. В этом отношении поведение твердого сплава напоминает поведение чугуна. Вязкость в данном случае будет носить уже несколько иной характер. Если при определении вязкости методом измерения сопротивления изгибу сопротивление непрерывно растет с увеличением вспомогательного металла, то при разрыве будет определена точка (или, вернее, область), в которой сплав карбида со вспомогательным металлом начинает резко изменять свои свойства. Непрерывное добавление к сплаву вспомогательного металла повышает его прочность. Однако это повышение прочности имеет определенный предел.

Карбиды принадлежат к типичным «хрупким» телам, вспомогательные металлы можно отнести к группе «вязких» тел. Твердый сплав с малым содержанием вспомогательного металла относится к группе «хрупких». Увеличение содержания вспомогательного металла сверх определенной нормы переводит сплавы этого типа в разряд «вязких», для которых характерно образование шейки при разрыве. Однако для этого требуется ввести такое большое количество вспомогательного металла, которое практически, в твердых сплавах не применяется.

Наконец, третий метод определения вязкости — измерение сопротивления удару, — является методом, с помощью которого наиболее полно могут быть отражены рабочие свойства сплавов. Однако данных по этому методу определения вязкости почти нет, вследствие чего нельзя сделать каких-либо обобщенных выводов в отношении его применения.

Основной причиной большой хрупкости твердых сплавов является то, что в карбидах, а следовательно, и в сплавах, атомы углерода расположены по плоскостям скольжения, что препятствует пластической деформации и приводит к хрупкости.

Истираемость сплавов

Под стойкостью на истирание понимается способность сплава противостоять силе трения.

Характер износа при резании зависит от природы сплава и обрабатываемого материала, но в основе износа лежит явление истирания при трении скольжения.

Наблюдая за износом легированных сталей, проф. П. Ф. Болховитинов приходит к выводу, что наиболее износоустойчивыми будут те стали, в которых твердые карбиды, образуемые легирующими элементами, вкраплены в прочную основу из твердого раствора. При износе подшипниковых сплавов образуются продукты износа, которые играют роль как бы своеобразной смазки, снижающей трение. Такая же смазка образуется при истирании графитизированных чугунов.

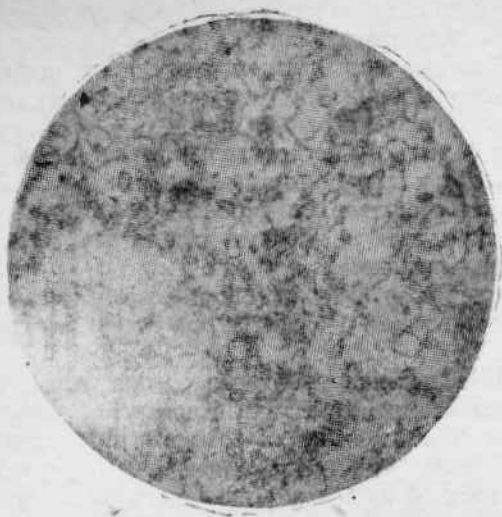
Аналогичные явления наблюдались при испытаниях твердых сплавов на износ, проводившихся Институтом тонкой химической технологии им. Ломоносова (проф. Меерсон и Кисляков, см. Отчеты лаборатории 1939—1940 гг.): Однако в теории износа твердых сплавов, построенной на основе этих испытаний проф. Меерсоном и Кисляковым, еще много неясных положений и поэтому ее следует рассматривать скорее как гипотезу.

Проф. Меерсон и Кисляков детально изучали процесс истирания твердых сплавов, сущность которого заключается в истирании шлифов твердых сплавов стальным вращающимся диском. Последующими наблюдениями микроструктуры было установлено следующее:

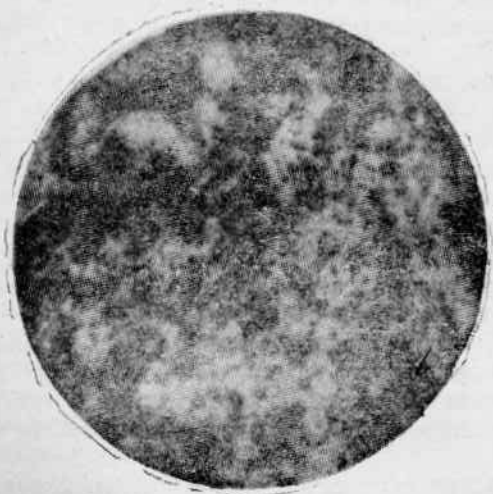
- 1) наиболее легко истирающимся элементом сплава является цемент;
- 2) твердый раствор карбидов в цементе создает основу, в которой прочно залегают зерна избыточных карбидов;
- 3) твердый раствор карбидов истирается легче карбида вольфрама, и износ зерна $TiC-WC$ начинается от краев и постепенно доходит до зерна WC , заключенного в твердом растворе карбидов;
- 4) после разрушения зерен твердого раствора происходит выкрашивание зерен карбида вольфрама.

В процессе истирания титано-вольфрамовых сплавов образуется высокодисперсный продукт износа, который служит как бы смазкой и наложения которого на истирающейся поверхности под влиянием внешнего давления создают впечатлительные пластической деформации.

На фиг. 13 показан шлиф титано-вольфрамового сплава нормальной структуры до износа, а на фиг. 14—после износа. На этой фотографии видно, что зерна карбидов вольфрама почти совершенно обнажились, а окружающий их твердый раствор карбидов $WC-TiC$ разрушен в результате истирания.



Фиг. 13. Микроструктура титано-вольфрамового сплава до опыта по истиранию. Увел. 1000.



Фиг. 14. Микрофотография титано-вольфрамового сплава, подвергнутого истиранию стальным диском.

Образующаяся «смазка» снижает коэффициент трения сплава, что приводит к улучшению его режущих свойств. Однокарбидные сплавы более подвержены истиранию, так как в них между карбидом вольфрама и цементом нет промежуточного элемента ($WC - TiC$) и их разрушение происходит от непрерывного истирания цемента и обнажения зерен карбида вольфрама, а также вследствие чередования этих процессов без образования высокодисперсной «смазки».

Добавление к однокарбидному (карбидовольфрамовому) сплаву карбидов титана улучшает режущие свойства сплава, но до известного предела, сверх которого дальнейшее добавление титана уже ухудшает режущие свойства вследствие резкого увеличения общей истираемости сплава. Оптимальное содержание титана в сплаве не является, повидимому, строго определенной величиной, а зависит от условий применения твердого сплава.

Изложенная теория при всей ее стройности все же не может объяснить некоторых существенных явлений, в частности разницу в износе между передней и задней гранями у титановых и вольфрамовых сплавов при работе по чугуну и по стали. Известно, что титановые сплавы при работе по чугуну изнашиваются по передней грани сильнее, чем вольфрамовые, а при обработке сталей происходит обратное явление. Данной теорией это явление не может быть объяснено. Необъяснимо оно также и с точки зрения теории поверхностного окисления. Эта вторая теория износа твердых сплавов объясняет большую стойкость титановых сплавов более высокой их сопротивляемостью окислению, а самый износ характеризует как чередование процессов образования оксидной пленки и ее механического схода.

Автор полагает, что износ твердых сплавов следует объяснять проще. Титановые сплавы являются более хрупкими, чем вольфрамовые, поэтому при работе по чугуну, когда сливная стружка не образуется и, следовательно, не размягчается в процессе резания, более хрупкие титановые сплавы изнашиваются сильнее, чем сплавы вольфрамовые. При обработке же стали получается сливная стружка и вследствие меньшей теплопроводности титановых сплавов и большей аккумуляции тепла на резце она сильно размягчается и меньше истирает титановые сплавы, чем вольфрамовые, которые обладают сравнительно большой теплопроводностью.

Сопротивление твердого сплава износу от трения не увеличивается прямо пропорционально увеличению твердости, но все же при высокой твердости износ, как правило, уменьшается так же, как и при значительной пластичности.

Удельный вес

Удельный вес твердых сплавов является весьма важным их свойством, так как в нем, как в фокусе, собираются все важ-

нейшие показатели сплавов. Большому удельному весу соответствует как правило, хорошая плотность, большая вязкость, хорошая твердость, хорошие рабочие свойства (естественно, для сплавов одного и того же состава).

Практический удельный вес твердых сплавов всегда ниже теоретически вычисленного. Это объясняется тем, что в сплаве всегда остается определенное количество пор.

Зависимость удельного веса от различных факторов может быть выражена математически.

Введем следующие обозначения:

D_T — теоретический удельный вес твердого сплава,

$d_1, d_2 \dots d_n$ — удельный вес составных частей сплавов (карбиды и вспомогательные металлы),

$x_1, x_2 \dots x_n$ — количество отдельных составных частей в процентах.

Тогда теоретический удельный вес сплава будет равен

$$D_T = \frac{d_1 x_1 + d_2 x_2 + d_3 x_3 + \dots + d_n x_n}{100}.$$

Обозначим через D_n практически определенный удельный вес сплава и через m — разницу между D_T и D_n , т. е.

$$m = D_T - D_n.$$

Применяя некоторое математическое обобщение, можем написать

$$m = f(a, b, c),$$

где a — химическая чистота исходных продуктов,

b — их зернистость,

c — характер взаимодействия составных частей сплава.

Величина m тем больше, чем больше чистота компонентов, меньше их зернистость и глубже взаимодействие.

Приведенная формула позволяет подсчитать аддитивный удельный вес твердых сплавов и определить другие качественные показатели различных твердых сплавов.

Удельный вес является чрезвычайно характерным показателем правильности проведения процесса спекания сплавов, так как он непрерывно нарастает при спекании сплавов, но до определенного предела, при котором сплав окончательно формируется. Дальнейшее спекание уже приводит к падению удельного веса, так как наступает явление «пережога» сплава, при котором зерно его сильно грубеет.

Теплопроводность

Теплопроводность относится к группе наименее изученных свойств, так же как электропроводность и магнитные свойства. Теплопроводность сплава не является аддитивным свойством, так как в сплаве практически происходит взаимодействие компонентов, а также имеется пористость.

Если мы обозначим через L_T теоретическую теплопроводность сплавов, а через L_n практически определенную теплопроводность, то разница $L_T - L_n$ будет тем меньше, чем меньше пористость и зернистость сплавов.

Теплопроводность сплавов в сильной степени зависит от химического состава сплавов. Составные части современных твердых сплавов могут быть расположены в следующем порядке по убывающей степени теплопроводности:

Карбиды	Вспомогательные металлы
WC	Ni
TiC	Co
NbC	Fe
ZrC	

Теплопроводность сплавов является весьма важным свойством, особенно при обработке сталей, когда образуется сливная стружка. Меньшая теплопроводность титано-вольфрамовых сплавов является положительным фактором. В этих сплавах зерна карбидов вольфрама окружены твердым раствором TiC — WC, имеющим низкую теплопроводность вследствие содержания в нем титана.

Теплопроводность вольфрамовых сплавов, не содержащих карбида титана, значительно выше еще и вследствие соприкосновения кристаллов карбида вольфрама, теплопроводность которого довольно высокая.

Красностойкость

Под красностойкостью твердых сплавов понимается их способность сохранять свои механические свойства при нагреве до высокой температуры. Основным фактором, который влияет на это свойство, является химический состав сплавов. Чем выше температура плавления исходных компонентов, и в первую очередь вспомогательного металла, тем выше и красностойкость сплава. У сплавов одного и того же типа красностойкость тем выше, чем меньше в них вспомогательного металла. Так, например, из сплавов РЭЗ, РЭ8, РЭ12, РЭ15 наиболее красностойким является сплав РЭЗ (содержащий 3% Co и 97% C), а наименее красностойким — сплав РЭ15 (содержащий 15% Co и 85% C).

Как правило, красностойкость тесно связана с окисляемостью сплавов: чем меньше окисляемость, тем больше красностойкость. Титано-вольфрамовые сплавы более стойки к окислению, чем сплавы вольфрамовые, что объясняется образованием твердого раствора карбидов вольфрама и титана.

Сопротивление окислению у титановых сплавов в 1,2—2 раза выше, чем у вольфрамовых.

Режущие свойства

Под режущими свойствами инструментов вообще и инструментов, армированных твердыми сплавами, в частности, понимается способность обрабатывать материалы резанием при определенной скорости и с определенной производительностью. Степень этого качества определяется положением кривой $v=f(T)$ на диаграмме скорость — стойкость.

Режущие свойства металллокерамических сплавов являются самым важным признаком, определяющим их качество и, следовательно, их пригодность к работе. Основными же факторами, определяющими режущие качества резцов, являются стойкость и скорость резания.

Под стойкостью понимается время, в течение которого резец остается острым (затупление резца определяется по особым признакам, называемым «критериями затупления»).

Под «экономической» (практически применяемой) скоростью резания понимается такая скорость, при которой резец затупляется через 60 мин.

Основная зависимость, характеризующая режущие качества резца, выражается формулой:

$$T = \frac{\text{const}}{v^{1/n}},$$

где T — стойкость в минутах,

v — скорость резания, м/мин,

n — постоянная, характерная для определенного материала резца.

В логарифмических координатах эта зависимость выражается прямыми линиями. Прямые выражаются уравнением следующего вида:

$$y = \alpha x + C_1.$$

В диаграмме

$$v = f(T)$$

$$y = \lg T; x = \lg v,$$

α — угловой коэффициент, равный тангенсу угла наклона,

C_1 — постоянная, равная значению начальной ординаты.

Для каждого сплава может быть составлен свой график. Положение графика на диаграмме и выражает режущие свойства: чем лучше режущие свойства, тем выше кривая графика лежит на оси координат.

Режущие свойства тесно связаны со структурой сплава:

1. При резании твердыми сплавами износ сплавов тем больше, чем грубее структура и больше пористость.

2. У пластин, изготовленных из неравномерного крупнокристаллического материала, износ весьма неравномерен: происходит в одном месте и сопровождается выработкой одной-двух глубоких проточин; на передней грани появляется лунка. При равномерном распределении зерен и их одинаковой равномерной величине износ сплава при резании более равномерен и менее интенсивен.

3. Между структурой и продолжительностью работы существует определенная связь, которая может быть выражена следующей формулой, предложенной В. Е. Бруштейном (14):

$$U = C_u \cdot T^x,$$

где U — ширина износа в мм на задней грани,

C_u — коэффициент, зависящий от структуры,

T — время работы резца в минутах,

x — показатель степени, зависящий от структуры пластинки и скорости резания.

По данным В. Е. Бруштейна для титано-вольфрамовых сплавов нормальной структуры величина $C_u = 0,05-0,06$, а величина $x = 0,45-0,50$. Для сплавов с крупнокристаллической структурой и большой пористостью величина x возрастает до $0,6-0,7$. Между скоростью, структурой сплава и стойкостью также существует определенная зависимость. В. Е. Бруштейном предложена следующая формула для титано-вольфрамовых сплавов типа «победит α-15», «сергопит» и др.

$$v = \frac{C}{T^m},$$

где C — константа, зависящая от структуры.

С увеличением зернистости сплавов показатель m растет. Для сплавов нормальной структуры, по данным В. Е. Бруштейна, он равен $0,256$, а для крупнозернистых сплавов $0,312$.

Весьма большое влияние на режущие свойства сплавов оказывает теплопроводность, особенно при обработке сталей. Малая теплопроводность улучшает режущие свойства, так как при этом основная часть тепла уходит в стружку, размягчает ее и способствует уменьшению износа сплавов.

Зависимость износа сплава от скорости обработки различна при работе по чугуну и при работе по стали.

При работе по чугуноу действует прямолинейная зависимость, и с ростом скорости обработки износ сплава непрерывно увеличивается. При работе по стали износ с ростом скорости увеличивается до определенного предела, после которого дальнейший рост скорости уже вызывает уменьшение износа, а кривая зависимости имеет точку перегиба. Это объясняется тем, что при работе по чугуноу, когда не образуется сливная стружка, резец разрушается в основном от механических воздействий — выкрашивания, а так как с ростом скорости эти механические усилия непрерывно растут, то растет и износ резца. В случае же образования сливной стружки механические воздействия оказываются разрушительными лишь до определенного предела скорости, после которого на стружке выделяется значительное количество тепла, которое размягчает ее, вследствие чего уменьшается и механическое воздействие стружки на резец.

Большое влияние на режущие свойства твердых сплавов оказывает также слипаемость. Это явление представляет собой образование на режущей кромке резца нароста из обрабатываемого материала. Этот нарост активно способствует износу резца.

Сплавы, не содержащие титана, не имеют больших преимуществ перед быстрорежущей сталью в обработке стали, так как они в этом случае так же подвержены слипанию, как и быстрорежущая сталь. Температура слипания обрабатываемой стали с твердым сплавом лежит в пределах $625-650^{\circ}$, а с быстрорежущей сталью — в пределах $570-590^{\circ}$.

Введение карбида титана в состав сплава резко повышает температуру слипания (температура слипания для титановых сплавов равна уже $775-800^{\circ}$), что и является значительным преимуществом титановых сплавов в обработке сталей перед вольфрамовыми.

В табл. 4 сопоставлены свойства вольфрамовых и титановольфрамовых сплавов.

Таблица 4

Сплав	Твердость	Вязкость	Слипаемость	Теплопроводность	Окисляемость
Вольфрамовый	Одинаковая	Большая	Большая	Большая	Большая
Титановольфрамовый		Меньшая	Меньшая	Малая	Меньшая

При обработке чугуна износ происходит в основном по задней грани, и от сплава требуется большая вязкость и большая теплопроводность; слипаемость и окисляемость особой роли не играют, вязкость должна быть большой. При обработке сталей

стружка непрерывно трескается о резец, условия шлипания и окисления резко ухудшаются, и вязкость не имеет такого большого значения, как при обработке чугуна.

Таким образом титано-вольфрамовые сплавы имеют большие преимущества перед вольфрамовыми в обработке сталей и мало пригодны для обработки чугуна и, наоборот, вольфрамовые сплавы, не имея значительных преимуществ перед быстрорежущей сталью в обработке сталей, значительно превосходят ее и титано-вольфрамовые сплавы в обработке чугуна.

Режущие свойства титано-вольфрамовых сплавов могут варьироваться в широких пределах, в зависимости от химического состава. Для чистовой обработки при больших скоростях и малых сечениях стружки выгодно применять сплавы с большим содержанием карбида титана и сравнительно малым содержанием вспомогательного металла (например победит α -21) и, наоборот, для обдирочной работы трудно обрабатываемых сталей целесообразно применять сплавы с малым содержанием карбида титана (например победит α -5).

В пределах этих двух крайних типов титано-вольфрамовых сплавов можно получить довольно широкую гамму сплавов с разнообразными режущими свойствами, изменяя соотношения между карбидами и количества вспомогательного металла.

С этой точки зрения большой интерес представляет сплав типа победит α -10, содержащий 9,5—10,5% карбида титана и 8—10% кобальта. Этот сплав является до некоторой степени универсальным, так как он содержит довольно значительное количество карбида титана и поэтому обладает всеми преимуществами титано-вольфрамовых сплавов и вместе с тем является достаточно вязким, вследствие того что содержит большое количество кобальта.

Макроструктура сплавов

Макроструктура сплавов является довольно характерным критерием оценки качества сплавов.

Вид и характер излома сплавов различен для однокарбидных (типа РЭ8) сплавов и двухкарбидных (типа победит α -15). Для однокарбидных сплавов хорошего качества характерен ровный, бархатистый, мелкозернистый, фарфоровидный излом. Чем выше по качеству однокарбидный твердый сплав, тем ровнее, плотнее и мельче у него излом.

У двухкарбидных сплавов с хорошими режущими свойствами излом более грубый, менее светлый и менее ровный. Такое различие в макроструктурах обуславливается меньшей растворимостью карбида титана во вспомогательном металле и менее интенсивной перекристаллизацией карбидной составляющей из жидкой фазы, чем в однокарбидных сплавах. Но и в титановых сплавах можно

получить весьма ровный и плотный излом; сплавы с таким изломом, как правило, обладают повышенной хрупкостью и подожженными режущими свойствами.

Форма излома также играет существенную роль. Хороший сплав, как однокарбидный, так и двухкарбидный, ломается неровно по извилистой плоскости; сплав же, обладающий повышенной хрупкостью или недопеченный, сырой, ломается по совершенно ровной плоскости, и обычно такой излом сопровождается потемнением поверхности.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СПЛАВОВ

Аппаратура производства

Общие сведения

Оборудование производства твердых сплавов можно разделить на следующие группы:

1. Размольно-просеивное оборудование.
2. Формовочное оборудование.
3. Печное оборудование.

В группу размольно-просеивного оборудования входит вся аппаратура, с помощью которой производится размол порошков, их смешивание и просев. Сюда относятся: смесители, шаровые мельницы, сита, аппаратура для приготовления смесей химическим методом.

В группу формовочного оборудования входит аппаратура для приготовления клеевых растворов, сушильные шкафы, прессы, прессформы, станки для механической обработки прессованных изделий.

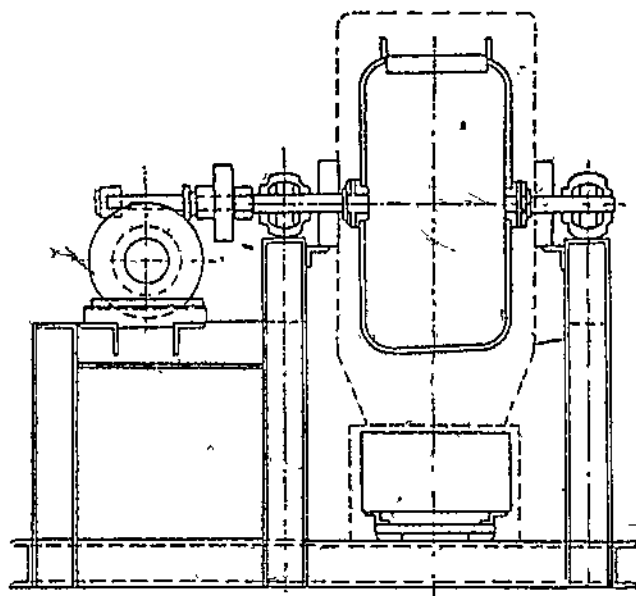
Третья группа — печная — охватывает все печное оборудование (печи для восстановления, карбонизации и спекания), а также всю электропитающую и электрорегулирующую аппаратуру.

Ничего специфического в оборудовании производства твердых сплавов нет. Большинство аппаратов применяется и в других отраслях промышленности; некоторые исключения составляют печи Таммана, восстановительные печи и алундовые печи, применение которых в других отраслях промышленности ограничено.

Конструкции оборудования, применяемого в настоящее время в производстве твердых сплавов, требуют значительного усовершенствования.

Размольные аппараты

Единственным типом аппаратов, применяемых для размола и смешивания металлических порошков в производстве твердых сплавов, являются шаровые мельницы. Применяются два основных вида шаровых мельниц: стационарные и валковые. Общий вид стационарной шаровой мельницы, типичной для производства твердых сплавов, представлен на фиг. 15. Стационарные мельницы применяются для размола вольфрама и карбидов, а также для укрупнения партии полуфабрикатов, а валковые мельницы — для приготовления и размола смесей карбидов со вспомогательными металлами, а также для размола отходов прессованных изделий.



Фиг. 15. Общий вид стационарной шаровой мельницы.

Шаровая мельница производит два основных действия — размольное (ударное и истирающее) и смешивающее. В шаровых мельницах всех типов преобладает первое действие, но степень преобладания может быть разной, в зависимости от соотношения диаметра и ширины размольного барабана, а также в зависимости от скорости вращения. Если мы обозначим через D — диаметр мельничного барабана, через M — его ширину, а через n — величину $\frac{D}{M}$, то степень преобладания размольного действия над

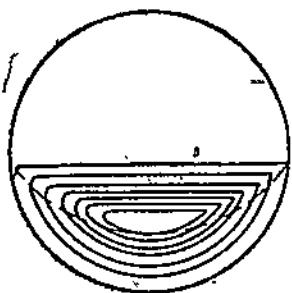
действием смешивающим будет тем больше, чем больше величина n .

Практически $n = 2-2,5$ для стационарных мельниц и $0,5-0,4$ — для валковых мельниц.

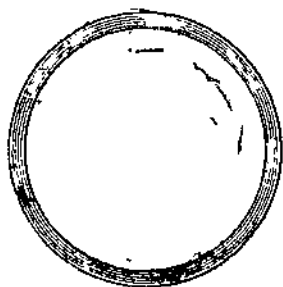
Вторым фактором является скорость вращения. Для шаровых мельниц возможны три скорости вращения:

1) малая скорость, когда шары двигаются по нижней части барабана, не производя ударного действия (фиг. 16);

2) большая скорость критическая, при которой шары прижаты центробежной силой к стенкам мельницы и тоже не производят ударного действия (фиг. 17);



Фиг. 16. Схема траектории шаров в шаровой мельнице при малой скорости вращения мельницы.



Фиг. 17. Схема траектории шаров при большой скорости вращения мельницы.

3) средняя скорость, достаточная для подъема шаров до верхней точки, но недостаточная для прижимания шаров к стенкам (фиг. 18).

При такой скорости шары производят максимальное ударное действие. Эта скорость составляет 70—80% критической скорости. Критическую скорость мельницы вычисляют по следующей формуле:

$$N = \frac{43,3}{\sqrt{d}},$$

где N — число оборотов мельницы в минуту,

d — диаметр мельницы в метрах.

[Фиг. 18. Схема траектории шаров при средней скорости вращения мельницы,

Большое значение имеет также рациональный подбор шаров. Полезное дей-

ствие шаров зависит от величины зерен исходного материала: чем крупнее исходный материал, тем крупнее должны быть шары. И, наоборот, для размол мелкого порошка лучше применять мелкие, но тяжелые шары. Применение в мельнице шаров одного диаметра нецелесообразно — лучше применять определенный сортамент. Соотношения диаметров шаров, общего веса шаров и шихты, объема шаров и объема мельницы — все это требует еще дополнительного исследования в производстве твердых сплавов.

Мельницы в процессе их работы сильно истираются, и чем мягче материал мельниц, тем выше его истираемость. Наиболее пригодными материалами следует считать хромистую, хромоникелевую или марганцовистую сталь. Так как материалы эти относительно дороги, то целесообразно применять железные или чугунные мельницы со вставками из стальных плит (броневых).

В одной из мастерских твердых сплавов был проведен удачный опыт металлической цементации внутренней поверхности мельниц хромом. Мельницы, обработанные таким способом, обладают большой износостойкостью.

В последнее время у нас и за границей наметилась тенденция к увеличению твердости поверхности мельницы и ее шаров. Мы не считаем, однако, это увеличение твердости целесообразным для всех без исключения процессов размол. В тех случаях, когда требуется только размолить продукты, обладающие достаточной твердостью и хрупкостью (например, карбиды или ферросплавы), выгодно иметь мельницы с твердой поверхностью. И, наоборот, в тех случаях, когда происходит смешивание материалов хрупких с материалами пластичными (например, карбида вольфрама с кобальтом), увеличение твердости поверхности может только ухудшить процесс, так как оно будет способствовать сильному комкованию пластичной составляющей шихты и неравномерности смешивания. Нам представляется целесообразным в этих случаях применять мельницы с гуммированными стенками и шарами. Впервые такое предложение сделано еще в 1937 г. проф. Меерсоном и осуществлено в лабораторных масштабах с положительными результатами. Перемешивание шихты в вязкой среде в таких мельницах дает возможность совершенно избежать комкования и обеспечивает действительно равномерное распределение зерен одной составляющей среди зерен другой составляющей.

Так как при разгрузке и загрузке мельниц происходит пыление и потеря ценной пыли, то во избежание этого стационарные мельницы снабжают вентиляционными отсосами и сами мельничные барабаны помещают в кожухи.

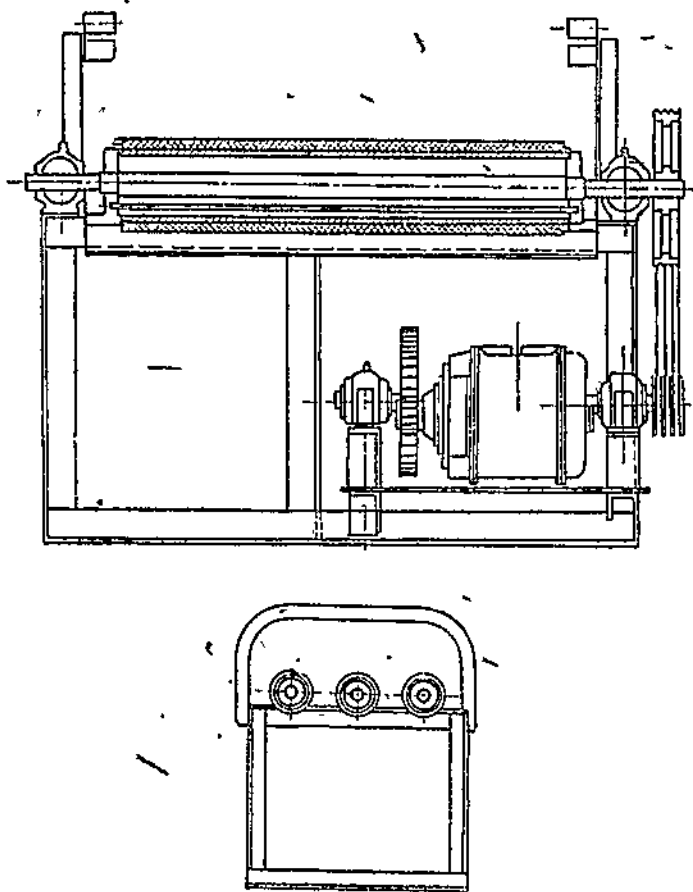
У нас в производстве твердых сплавов применяются мельницы с объемом барабанов от 50 до 250 л.

Для смешивания металлических порошков применяются валковые агрегаты, представляющие собой ряд параллельных валков, покрытых резиной. На эти валки кладут мельничные барабаны обычно объемом в 10 л.

В СССР применяются агрегаты двух типов: одноярусные (фиг. 19) и двухъярусные. Преимущество агрегатов второго типа заключается в меньшем их габарите, но зато они менее удобны в обслуживании, чем агрегаты первого типа.

На фиг. 20 представлен общий вид мельничной установки применяемой в Америке.

Приводы для мельниц применяются разные: для стационарных мельниц — редукторы, для валковых — текстроны и обычные шки-



Фиг. 19. Общий вид одноярусной мельничной валковой установки.

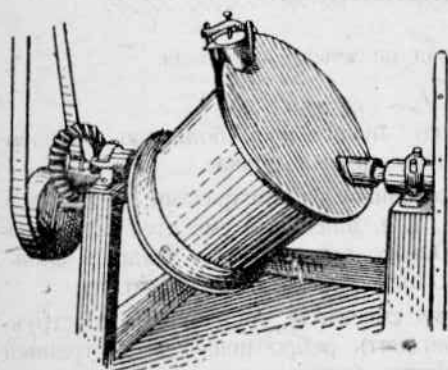
вы. Наиболее совершенными являются редукторы и текстуропы.

Мощность моторов, применяемых для стационарных мельниц, колеблется в пределах 1—3,5 *квт*, а для валковых агрегатов 2,5—3,5 *квт*.

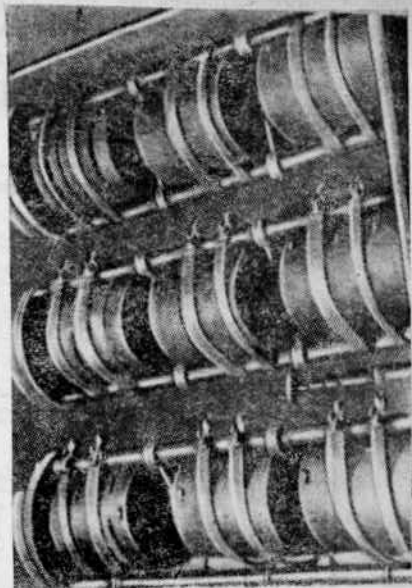
Смесительные аппараты

Смесительные аппараты служат для смешивания окислов между собой, окислов с сажей, металла с сажей и других аналогичных операций. В ряде производств для этой цели применяются смесители типа «пьяная бочка». Общий вид такого смесителя представлен на фиг. 21.

Действие смесителя заключается в опрокидывании (переваливании) шихты из одного угла в другой; при этом частицы одного компонента внедряются в промежутки между частями другого компонента, и происходит смешивание.



Фиг. 21. Смеситель типа «пьяная бочка».

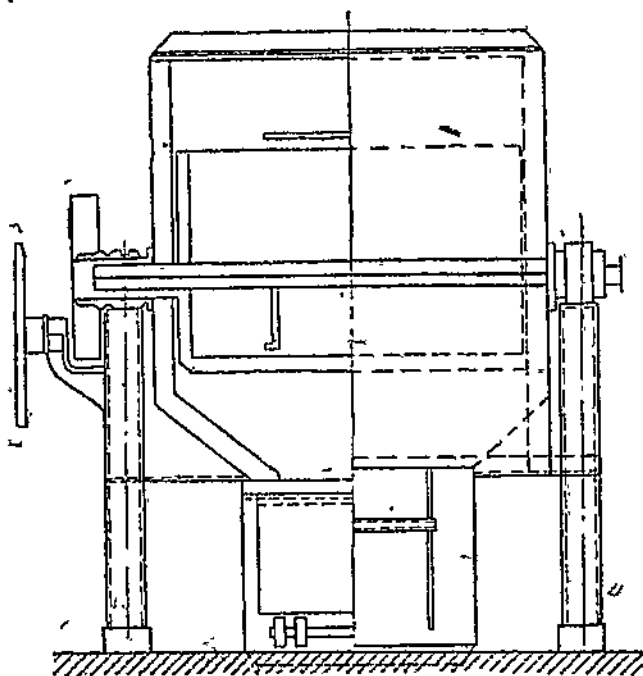


Фиг. 20. Общий вид американской мельничной установки.

Конструкция этого смесителя весьма проста, однако он не обеспечивает достаточной однородности и равномерности шихты, особенно если в насыпных весах смешиваемых порошков имеется большая разница. За границей (Америка, Германия) в производстве твердых сплавов для этой цели применяется шнековый смеситель. Общий вид одного из таких смесителей представлен на фиг. 22. Большое значение имеет форма шнека. Шнековый смеситель

только тогда может обеспечить хорошее перемешивание, если шихта совершает не только круговое, но и поступательное движение.

ние. Скорость шнека не должна быть слишком большой, так как в противном случае при большой разнице в насыпных весах порошков (например WO_3 и сажа) будет происходить своеобразная «ли-
квация» порошков, и смешения не будет.



Фиг. 22. Общий вид шнекового смесителя.

Шнековые смесители имеют значительно большую производительность, чем смесители типа «пьяная бочка».

Идеальное смешивание обеспечивается аппаратами, в которых совмещены и мельница и шпек, т. е. шнековый смеситель с вращающимся шнеком и корпусом. Однако эти аппараты слишком сложны по конструкции и поэтому практически мало пригодны.

При изготовлении шнекового смесителя упрощенной конструкции необходимо тщательно пригонять ребро шнека к внутренней поверхности рабочего пространства, оставляя самую минимальную щель, необходимую для вращения, так как в противном случае шпек не будет захватывать части материала и не обеспечит равномерного перемешивания.

Для успешного применения смесителей необходимо предвари-

тельно мелко размалывать материалы, так как в этих смесителях никакого размола не происходит.

В Швеции широко применяются и начинают внедряться у нас смесители, представляющие собой сопряжение двух усеченных конусов. Смесители этого типа аналогичны смесителям типа «пьяная бочка», но выгодно отличаются от них большей производительностью и более равномерным перемешиванием составных частей шихты.

Сита

Сита служат для просева металлических порошков. Различают ручные сита, представляющие собой кусок ситового полотна, натянутый на раму, и механические, состоящие из специального механизма, приводящего в движение сито.

Ситовое полотно применяют двух типов: металлическое и шелковое. Предпочтение следует отдавать первому, так как оно более прочно.

Существует много разных систем классификации сит и в разных странах приняты разные системы, но основой любой классификации служит число меш (K), т. е. число отверстий, приходящихся на единицу длины. У нас в производстве твердых сплавов на единицу длин для сит принят 1 дюйм.

В ситах, применяемых в производстве твердых сплавов, $K=100-350$, причем для операций просева карбидов, металлов и смесей применяют сита с $K=200-350$, а для протирки замешенных на каучуке смесей — с $K=125-80$. Существуют два основных типа ситовых металлических полотен: в одном из них диаметр проволоки равняется величине отверстий, а в другом эти величины не совпадают.

Механические сита делятся на две группы:

а) сита вибрационные, б) сита рычажные.

Вибрационные сита основаны на электромагнитном действии. Электромагнит периодически притягивает и отталкивает железную раму, на которую натянуто ситовое полотно. Эти сита отличаются сравнительно малой производительностью, весьма капризны в работе и часто портятся.

Рычажные сита лишены этих недостатков. Наиболее известны два вида рычажных сит: 1) сито «Ратап», 2) канадский грохот.

Сито «Ратап» представляет собой ряд отдельных сит, расположенных один над другим, и приводится в действие от моторов при помощи системы рычагов. В полном комплекте шесть сит, но можно ставить и меньше.

Канадский грохот по устройству ничем не отличается от сита «Ратап», кроме своих размеров, по которым он превосходит «Ратап». Размер ситовой рамки канадского грохота $0,25-0,75 \text{ м}^2$.

Недостатком механических спт является свободный просев, в то время как для большинства порошков, применяемых в производстве твердых сплавов, необходим принудительный просев с проти́ркой.

Прессы и прессформы

Прессы для производства твердых сплавов не отличаются особой специфичностью и применяются следующих типов:

1. Гидравлические:

- а) ручные,
- б) с электромоторным приводом.

2. Механические винтовые.

Ручные гидравлические и механические винтовые прессы пригодны для прессования небольших изделий и, при условии, если не требуется высокая производительность, в противном случае необходимо применять только гидравлические моторные прессы.

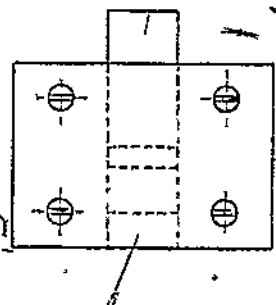
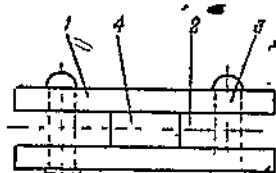
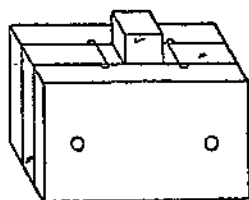
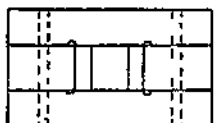
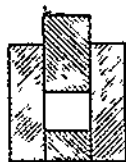
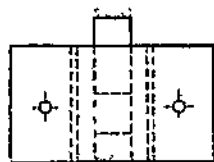
Мощность применяемых в СССР прессов колеблется в пределах — 1,5—6 т для механических и 50—200 т для гидравлических прессов.

Питание гидравлических прессов можно осуществлять непосредственно от насоса, либо через гидравлический аккумулятор. Последний способ имеет большое преимущество — процесс прессования протекает значительно более равномерно, без толчков, и управлять прессом легче и удобнее. Однако этот способ целесообразен лишь в случае одновременного питания большого количества прессов, так как применять аккумуляторы можно лишь при большой мощности прессов.

Так как прессформы, в которых производится прессование смесей, разбираются на две отдельные половины, то необходимо, чтобы они были собраны и в течение всего процесса. Это достигается двумя способами: 1) прессформу ставят в зажимное приспособление, укрепленное на столе пресса, 2) гидравлический пресс снабжают боковым плунжером, который и зажимает прессформу. Гидравлический зажим, безусловно, лучше.

Для изготовления пластинок применяют стальные прессформы разнообразных конструкций. На фиг. 23 показана наиболее употребительная конструкция прессформ для работы на гидравлическом прессе, а на фиг. 24 — для работы на винтовом прессе. Однако прессформы такой конструкции малопроизводительны и сильно изнашиваются. Материал прессформ должен быть достаточно прочен и тверд. Твердость должна лежать в пределах 58—62 по Бринеллю. Применяются в основном стали типа У8А и тигельная 120.

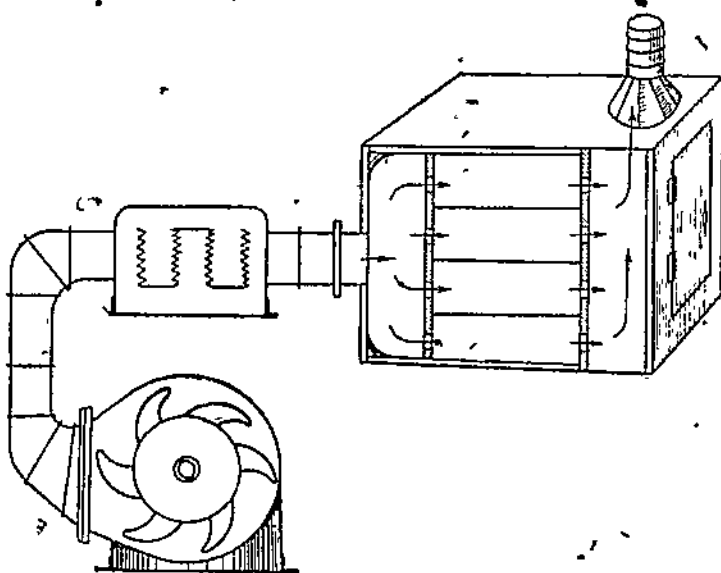
Термообработкой (закалкой или цементацией) достигается большая надежность прессформ.



Фиг. 23. Общий вид прессформы для гидравлического пресса.

Фиг. 24. Общий вид прессформы для винтового пресса.

1—боковая щека, 2—прокладка, 3—болт, 4—пуансон, 5—подкладка.



Фиг. 25. Схема шкафа с воздушным подогревом.

При прессовке мелких индивидуальных пластинок высота прессования не играет особой роли, а при прессовке больших, длинных пластин предпочтение следует отдать тем прессформам, конструкция которых позволяет прессовать пластины не на ребро, а на широкую сторону, так как в этом случае изделия прессовываются более равномерно.

Сушильные шкафы

Для сушки смесей, приготовленных осаждением цинком, и смесей, замешенных на каучуке, а также для сушки спрессованных изделий можно применять сушильные шкафы следующих типов:

- 1) паровые типа «Пассбург».
- 2) электрические с подогревом горячим воздухом,
- 3) электрические с подогревом спиралью накала.

Шкафы первого типа представляют собой большой металлический массивный ящик, обматанный снаружи тепловой изоляцией и снабженный одностворчатой или двухстворчатой дверцей. Внутри шкафа расположены полки (полые), в которые параллельными парами впускается перегретый пар.

Шкафы второго типа имеют сетчатые полки и двойные стенки сзади и в дверце. Через двойную дверцу поступает горячий воздух, нагнетаемый вентилятором. Между вентиляторами и шкафом поставлен калорифер (фиг. 25).

В том случае, когда от шкафа требуется большая производительность и объем не менее 0,8—1 м³, целесообразнее всего применять шкафы первого типа. Маленькие шкафы лучше всего применять второй конструкции.

Шкафы третьего типа являются недостаточно совершенными и в производстве твердых сплавов их применение нецелесообразно, так как соприкосновением нагретой спирали с атмосферой, содержащей пары бензина, сопряжено с известным риском.

Преимущество шкафа с воздушным подогревом заключается в том, что наряду с равномерностью нагрева обеспечивается хороший отсос выделяющихся паров. Нагрев воздуха в этих шкафах производится в электрокалориферах, причем калорифер, шкаф и все трубопроводы должны быть тщательно изолированы во избежание потери тепла. Калорифер должен быть вынесен за пределы того помещения, где находится шкаф для обеспечения пожарной безопасности.

В калорифер вставлены три-четыре рамки, на которые натянуты спирали из никрома или из другого сплава сопротивления.

В том случае, если воздух для сушильного шкафа забирается прямо из помещения и путь его следования до шкафа невелик,

следует ставить фильтр у заборного отверстия калорифера (сетка с ватой).

Температура накала спиралей калорифера зависит от скорости воздуха и его количества, но практически она должна лежать в пределах 650—700°. Необходимая мощность калорифера для шкафа средней величины (на четыре полки по 0,5 м²) равна 6—6,5 *квт*.

Станки механической обработки

Эта аппаратура служит для обработки спрессованных изделий (нарезка нужных форм). Весь комплекс состоит из собственно станка и отсосного аппарата для пыли.

Первая часть установки — станок — представляет собой карборундовый тонкий кружок, насаженный на ось. Кружок вращается со скоростью около 2000 об/мин при помощи мотора. Столик стайка, на котором производится обработка, имеет обычно приспособление для резки изделий под разными углами. Станок снабжается достаточно сильной вентиляционной системой, состоящей из отсосного аппарата (циклона) и фильтра.

Общий вид рабочей части станка представлен на фиг. 26.

Для обработки спрессованных изделий могут применяться различные кружки, но наиболее эффективны в технологическом и экономическом отношении карборундовые кружки с вулканитовой связкой. С увеличением скорости кружка твердость его может снижаться без ущерба для работы. При очень большой скорости 18—20 тыс. об/мин спрессованные изделия можно обрабатывать даже картонным кружком, если глубоко вводить его в шайбу.

Неплохие результаты дают кружки, изготовленные прессованием с последующей термообработкой смеси карбида вольфрама с бакелитом. Смесь 80—90% карбида вольфрама и 20—10% бакелита подвергают прессовке и затем сушат в термостате при температуре 40—180° в течение 30—40 час.

Важным элементом установки является циклон, улавливающий металлическую пыль, частично смешанную с пылью от карборундовых кружков.

Циклон должен быть сопряжен с вентилятором. Возможны два случая сопряжения:

1) работа циклона на всасывающей стороне вентилятора, 2) работа циклона на нагнетательной стороне вентилятора.

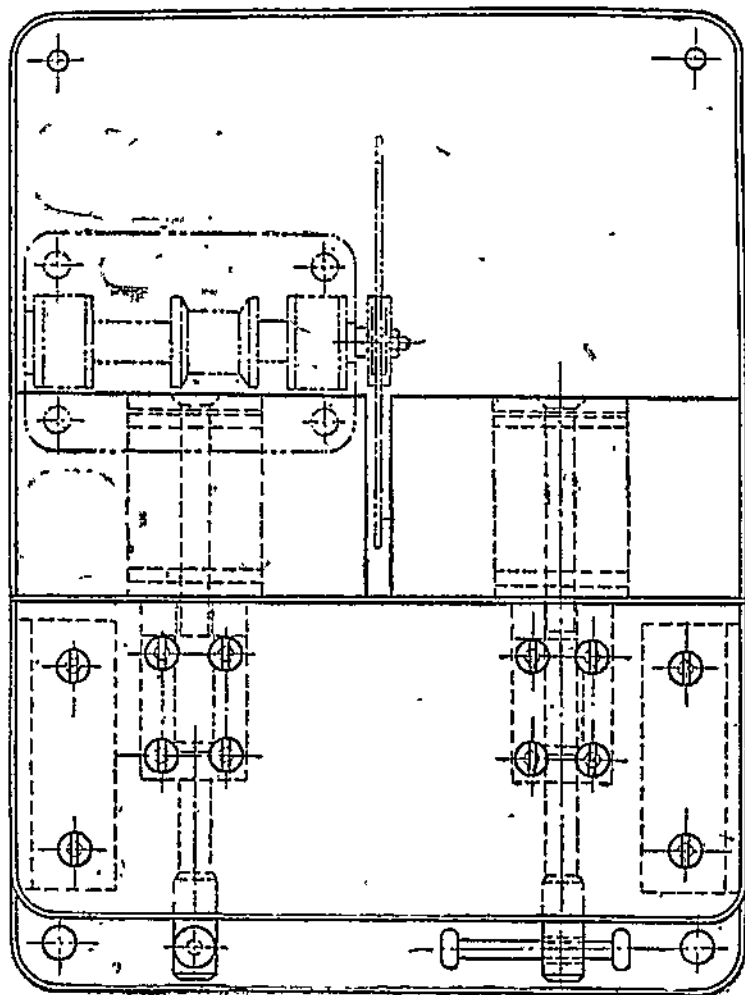
Помимо циклона, в систему иногда вводят еще мешочный или висциновый фильтр, который ставят после циклона и который улавливает пыль, не уловленную циклоном.

На степень очистки (улавливания пыли) влияют:

а) температура воздуха, б) удельный вес частиц, в) скорость воздуха.

Степень улавливания тем выше, чем ниже температура воздуха, выше удельный вес пыли и выше скорость воздуха.

Диаметр циклона, применяемого в производстве твердых сплавов, 0,35—0,40 м, а высота цилиндрической части — 0,6—0,7 м.



Фиг. 26. Общий вид рабочей части станка механической обработки.

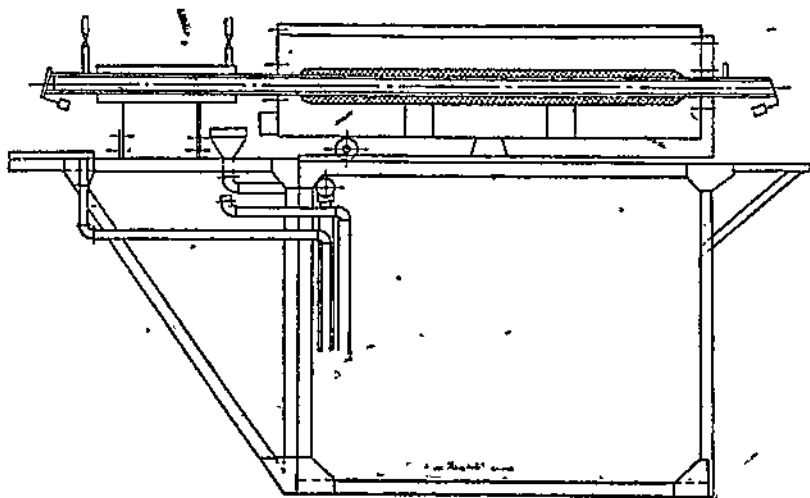
Восстановительные печи

Восстановительные печи представляют собой железную трубу (1,5—2"), обогреваемую извне электрическим током.

Существуют два основных типа восстановительных печей:

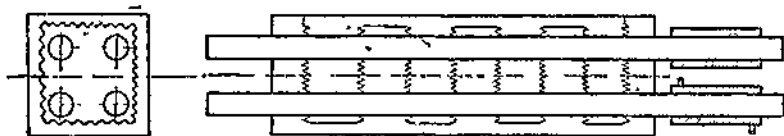
- 1) печи закрытого типа,
- 2) печи открытого типа.

Схема закрытой печи показана на фиг. 27. Эта печь состоит из трубы, по которой намотана (по изоляционной массе) хромо-

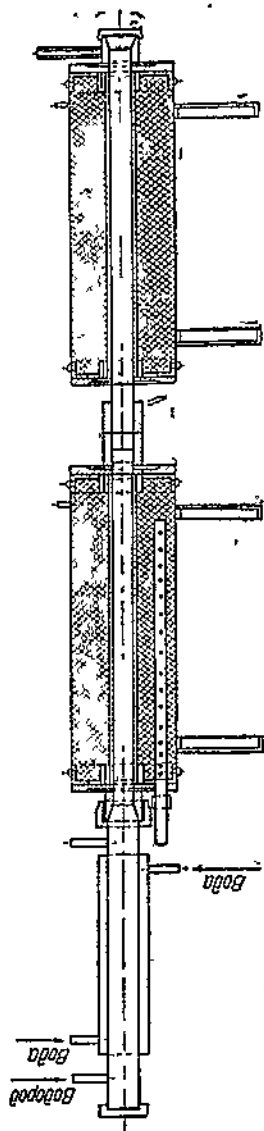


Фиг. 27. Общий вид восстановительной печи закрытого типа.

никелевая спираль. Снаружи эта спираль обматывается тем же изоляционным составом. Полученный таким образом нагреватель вставляют в кожух—тоже трубу. Пространство между кожухом и нагревателем засыпают асбестовой крошкой и шамотной крупкой. Длина труб зависит от производительности печи и колеблется в пределах от 1 до 3 м.



Фиг. 28. Принципиальная схема восстановительной печи открытого типа.



Фиг. 29. Схема алунодовой печи с подогретой зоной.

Открытые печи представляют собой металлический каркас, выложенный огнеупорным кирпичом так, что остается пространство для труб. В каркас вставляют одну, две или четыре трубы. По мере сгорания труб их заменяют. По внутренней стороне каркаса проложены хромоникелевые спирали.

Схема открытой печи показана на фиг. 28.

Печи обоих типов могут применяться с равным успехом.

Преимуществом первого типа является более длительный срок службы печей (нагревателей); преимуществом второго типа — более легкая и простая замена перегоревших труб.

При массовом производстве твердых сплавов предпочтение следует отдать второму типу; если же от печи не требуется большой производительности — целесообразнее применять печи первого типа.

Телом накала, помимо хромоникеля, может служить также хромаль, константан, манганин, фехраль и др., однако наиболее пригодны хромоникель и фехраль.

Температура, которую может дать печь, зависит от напряжения тока, длины и сечения обмотки, теплоизоляции и силы тока.

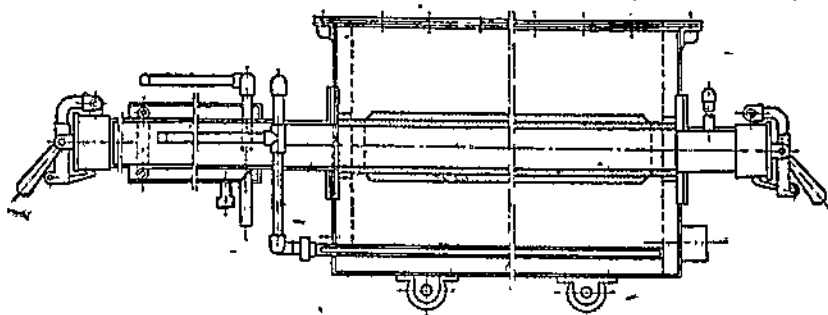
Регулировать температуру в этих печах можно при помощи реостата и автотрансформатора. Включив в цепь автотерморегуляторы, можно автоматически регулировать температуру печи.

Алунодовые печи

Алунодовая печь представляет собой нагреватель из алунодовой трубы, по которому намотана молибденовая проволока. Нагреватель заключен в герметически закрытый кожух, и все пространство в кожухе засыпано минутником. Во избежание окисления обмотки в кожух печи непрерывно впускается водород, имеющий выход через нагреватель.

Применяются 1,5—3-дюймовые нагреватели. Алуидовые печи бывают двух типов: без подогревной зоны и с подогревной зоной. Печи с подогревной зоной состоят как бы из двух печей. Одна из них имеет хромоникелевый нагреватель и продолжением ее служит молибденовая печь с алуидовой трубой, на конце которой располагается холодильник. Схема такой печи показана на фиг. 29.

Эти печи позволяют проводить процесс карбонизации непрерывно, поддерживая в обеих половинах печей постоянную температуру. Печи без подогревной зоны имеют вид, представленный на фиг. 30. В этих печах необходимо уже измерять температуру периодически. Есть разновидность такой печи с подогревом, которая представляет собой одну длинную алуидовую трубу с зонально намотанной обмоткой, так что в трубе образуются различные зоны нагрева. Этот вариант печи следует признать наиболее удачным.



Фиг. 30. Общий вид алуидовой печи без подогревной зоны.

Регулировать температуру в алуидовых печах можно так же, как и в восстановительных, через реостат, трансформатор или терморегулятор. Наиболее удачным следует признать последний вариант, наименее удачным — первый.

Максимальная температура, которую может дать алуидовая печь, 1500—1550°. Обычные производственные печи с 3-дюймовой трубой потребляют 10—15 кВт электроэнергии и до 0,5 м³ водорода в час.

За границей на передовых производствах широко применяются алуидовые печи с большим длинным муфелем прямоугольного сечения. Такие печи обладают большой производительностью.

Существуют различные способы изготовления алуидовых труб. Одним из лучших способов является следующий. В качестве исходного продукта берут алуидовый порошок, каолин и воду. В мешалке смешивают сухие компоненты в отношениях:

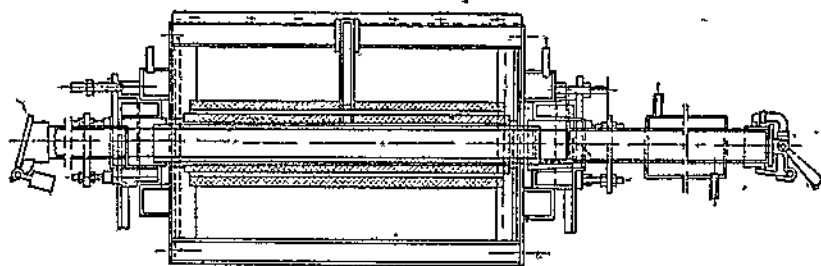
алуид (разных классов)	76%
каолин	20%

К этой смеси добавляют воду в количестве 4%, после чего тщательно перемешивают шихту в шнековом смесителе. Перемешанную шихту набивают в стальную форму, на стенки которой предварительно наносят тонкий слой смеси парафина с воском — во избежание прилипания массы. Форму разнимают, и полученные сырые трубы подвергают обжигу при $1500\sim 1600^\circ$ в течение 6—8 час., прогревая их изнутри в горне или угольным стержнем, а снаружи ацетилено-кислородным пламенем.

Печи Таммана

Общий вид печи Таммана представлен на фиг. 31.

Телом накала служит угольная или графитовая труба. В отличие от печей с металлическим нагревателем, для нагрева печи Таммана требуется малое напряжение и большая сила тока. Уголь (графит) имеет отрицательный температурный коэффициент и поэтому с ростом температуры потребляемая сила тока в печи Таммана возрастает.



Фиг. 31. Общий вид печи Таммана.

Важнейшим элементом печи Таммана является контактная головка. Имеется несколько конструкций контактных головок. На фиг. 32 показана головка наиболее простой конструкции для небольших температур, а на фиг. 33 — для высоких температур. Применение тех или иных головок определяется температурой. Для самых высоких температур необходимо применять усложненную головку. При температурах не выше 1600° вполне удовлетворительно работает самая обычная головка.

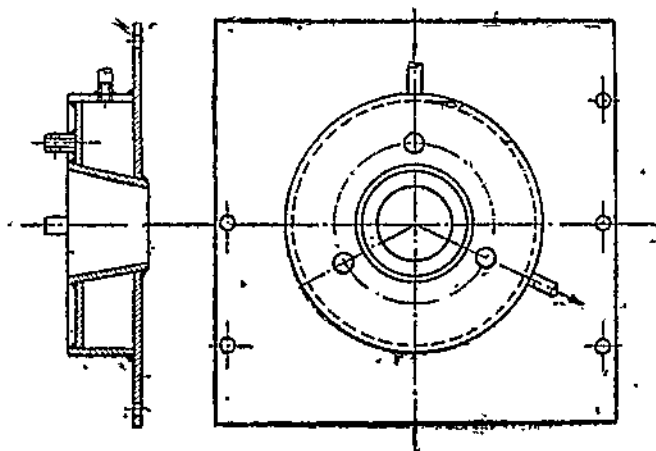
Расход воды для охлаждения головок и питания холодильника составляет 0,4—0,5 м³ в час на одну печь.

Весьма удовлетворительно работает печь с квадратным кожухом. Преимущество этой печи заключается в том, что она имеет крышку в кожухе и ее можно перебирать без съемки с рабочего места. Это особенно важно для небольших мастерских спекания, имеющих на ряде заводов.

Перед элудовыми печами печи Таммана имеют то преимущество, что могут дать значительно более высокую температуру и реже нуждаются в ремонте. Однако наряду с этими достоинствами большим недостатком печей Таммана является неравномерность нагрева по длине трубы, колебания температуры в процессе работы, большой расход электроэнергии, крайне непостоянный состав атмосферы и неизбежность СО в атмосфере. Для улучшения работы печи Таммана можно применять графитовые или графитированные трубы. Однако это несколько увеличивает расход электроэнергии и не всегда дает надлежащий эффект.

Изоляционной засыпкой в печах Таммана могут служить сажа, графит, угольная крупка, магнезит и др. Наилучшей тепловой изоляцией является сажа. Кроме того, экранные трубы при изоляции сажей могут служить очень долго, не менее 3—4 мес.

Для экономии угольных изделий и электроэнергии можно работать без экранных труб. В этом случае для смены угольной накаливающей трубы ее проталкивают новой угольной трубой; плотно набитая сажевая засыпка прилегает непосредственно к накаливающей трубе.



Фиг. 32. Схема головки печи Таммана простой конструкции.

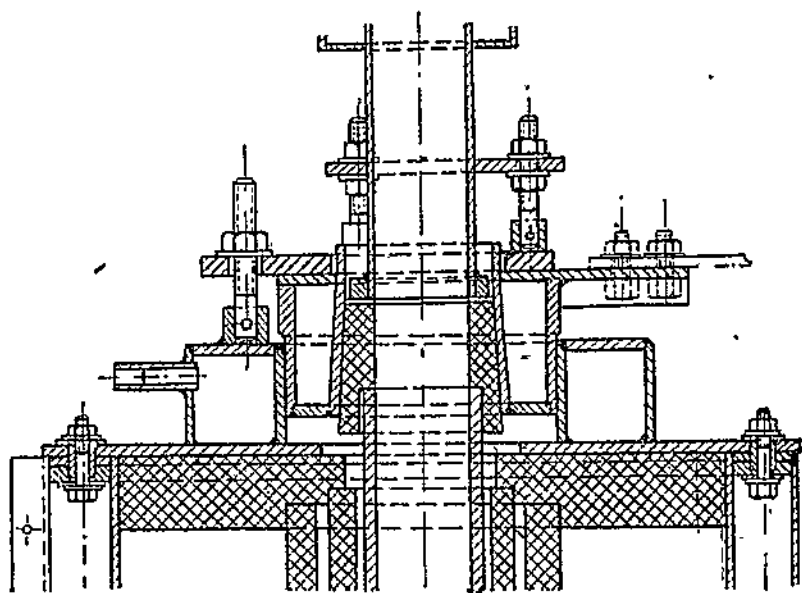
Такой способ позволяет резко сократить потребление электроэнергии или получить большую температуру при том же расходе электроэнергии. Более удобен при этом способе круглый кожух, но можно применять и квадратный кожух.

Регулировочные устройства к печам

Печи с металлическим нагревателем (восстановительные и элудовые) работают обычно непрерывно, и регулировка требуется лишь в начале разогрева, а затем от регулировочного устройства

требуется лишь поддержание определенной температуры. Для печей этого типа можно применять одно из следующих регулировочных устройств:

- 1) реостаты проволочные,
- 2) реостаты жидкостные,
- 3) автоматические регуляторы,
- 4) автотрансформаторы,
- 5) потенциал-регуляторы.



Фиг. 33. Общий вид головки печи Таммана усложненной конструкции.

У нас в производстве твердых сплавов применяются автотрансформаторы. Принципиальная схема устройства автотрансформатора и его включения показана на фиг. 34.

Мощность трансформаторов для производственных печей должна быть 8—10 *квт*. Первичное напряжение 120—220—380 *в*. Автотрансформаторы позволяют регулировать температуру в достаточно точных пределах. Так, например, при 18 основных ступенях регулировки при установке одной из вилок трансформатора на ступень 4 с напряжением 20 *в*, а другой — на ступень 10 с напряжением 240 *в* истинное напряжение равно $240 - 20 = 220$ *в*. Если мы обозначим через n число отпаек в автотрансформаторе, то общее количество ступеней регулировки по методу вычитания будет равно n^{n-1} .

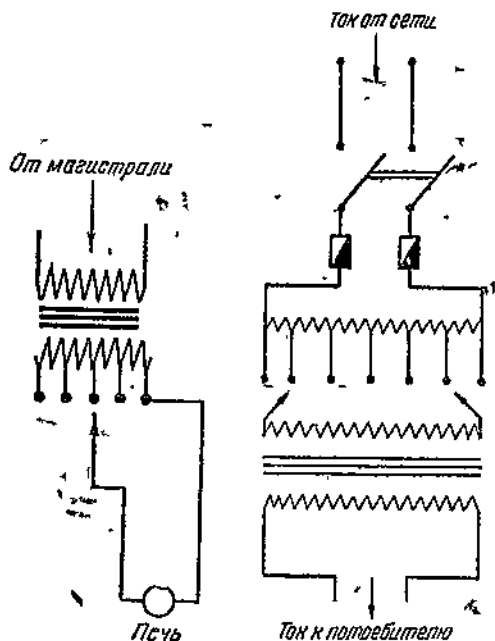
Еще более тонкую регулировку обеспечивают жидкостные реостаты. Однако необходимо применять реостаты с водяным охлаждением (с рубашкой) и помнить, что в жидкостных реостатах происходит значительная потеря энергии. Наиболее идеальным регулятором является автоматический терморегулятор.

Для регулировки температуры в печах Таммана применяется одна из следующих систем:

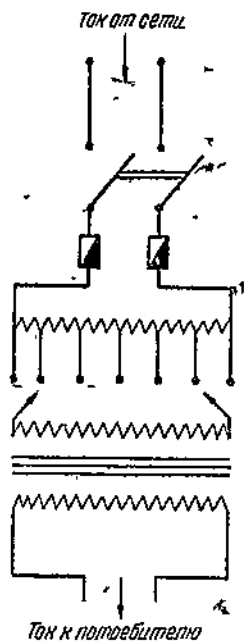
- 1) ступенчатые трансформаторы,
- 2) система понижающего трансформатора и автотрансформатора.

В первом случае каждая печь питается от общей магистрали через ступенчатый трансформатор и температура регулируется путем переключения ступеней трансформатора, отдельно для каждой печи (фиг. 35).

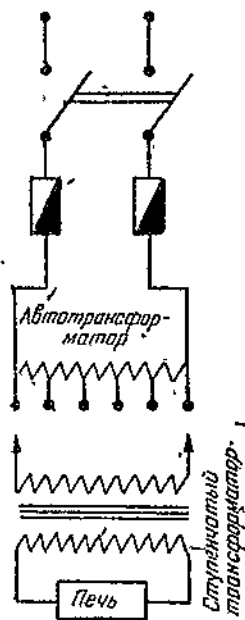
Во втором случае, т. е. при системе двух трансформаторов, к печи подводится ток через понижающий трансформатор, а тем-



Фиг. 34. Принципиальная схема трансформатора.



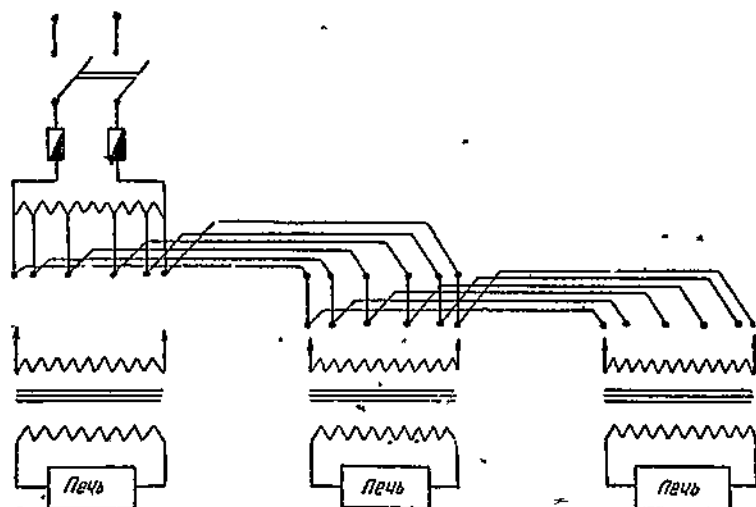
Фиг. 35. Схема питания печи Таммана через ступенчатый трансформатор.



Фиг. 36. Схема питания печи Таммана через индивидуальный автотрансформатор и индивидуальный понижающий трансформатор.

температуру регулируют при помощи автотрансформатора, установленного отдельно (фиг. 36).

Если необходимо питать несколько печей одновременно, то каждую печь следует снабдить понижающим трансформатором и автотрансформатором или для нескольких печей установить один общий автотрансформатор большой мощности, служащий для независимой регулировки напряжения в печах, и по одному понижающему трансформатору у каждой печи. Схема такой системы питания показана на фиг. 37.



Фиг. 37. Схема питания группы печей Таммана от общего автотрансформатора.

Из всех описанных систем питания печей Таммана наиболее удачной следует признать последнюю систему. Она является достаточно гибкой и вместе с тем обеспечивает минимальные потери электроэнергии и затраты на оборудование.

Оптимальные данные трансформаторов для питания печей Таммана, полученные из практики, сведены в табл. 5.

Производство водорода

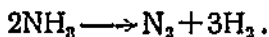
Для производства твердых сплавов требуется водород, применяемый как защитная атмосфера при получении карбида титана, карбида вольфрама и вольфрама в процессе спекания изделий, а также при получении кобальта, никеля и железа.

Система ступенчатых трансформаторов	Система сваренных трансформаторов	Система общего автотрансформатора на четыре печи
Общая мощность	Общая мощность	Общая мощность
Количество отпаев	Напряжение понижающего трансформатора на вторичной обмотке	Количество ступеней автотрансформатора
Напряжение первичное	Общая мощность понижающего трансформатора	Общая мощность автотрансформатора
Напряжение вторичное	Напряжение вторичной обмотки понижающего трансформатора	Количество ступеней автотрансформатора
Количество трансформаторного железа	Количество трансформаторного железа понижающего трансформатора	Количество трансформаторного железа автотрансформатора
Количество обмоточной меди	Количество трансформаторного железа автотрансформатора	Количество меди автотрансформатора
	Количество меди понижающего трансформатора	
	Количество меди автотрансформатора	

Водород этот должен быть как можно чище, особенно если он применяется для восстановления кобальта и никеля. В практике применяют водород, полученный электролизом воды и разложением (диссоциацией) аммиака. Последний способ непригоден для сплавов, содержащих титан, так как он жадно соединяется с азотом, образуя TiN , и азот, выделяющийся при разложении аммиака, препятствует получению полноценного карбида титана.

Применение аммиака

Для карбонизации вольфрама и спекания вольфрамовых сплавов водород, полученный из аммиака, является вполне пригодным. Процесс получения водорода из аммиака заключается в пропускании NH_3 (обычно из баллонов) через электрическую трубчатую печь, нагретую до температуры 700° . Реакция идет по уравнению



Смесь азота и водорода пропускают непосредственно к месту потребления. Реакция разложения идет довольно быстро и поэтому для получения водорода достаточно прогреть аммиак в течение 20 сек., после чего, зная количество необходимого водорода, можно подсчитать требуемую длину трубы.

Для большего удобства электрическую печь можно сделать вертикальной с подачей аммиака снизу и с получением сверху смеси азота и водорода.

Реакция разложения аммиака обратима, и при понижении температуры равновесие сдвигается справа налево, поэтому для получения большей концентрации водорода выгоднее поддерживать более высокую температуру. Можно впускать аммиак и непосредственно в печь, потребляющую водород.

Электролиз воды

Установки для электролиза воды можно разбить на три группы:

- 1) Установки низкого давления с компрессорами,
- 2) Установки низкого давления с непосредственной подачей водорода в сеть,
- 3) Установки высокого давления.

Установки первой группы применяются для получения более или менее значительного количества водорода. Водород и кислород, получающиеся в электролизерах, поступают в газгольдеры через ряд очистительных и осушительных устройств. Установка имеет обычно значительные размеры и представляет собой уже целый самостоятельный агрегат.

Установки третьей группы носят полужэкспериментальный характер и находятся сейчас в стадии освоения.

В условиях небольших производств твердых сплавов установки первой и третьей групп не применяются. Для небольших мастерских твердых сплавов целесообразно использовать установки второй группы.

Основой установки является электролизер фильтрпрессового типа. Электролизер представляет собой прямоугольный металлический ящик, разделенный диафрагмами на ряд отдельных ячеек. Дистиллированная вода, поступающая в электролизеры, разлагается постоянным электрическим током, получаемым от динамомашин, и образующиеся водород и кислород поступают по трубопроводам в барботеры. Назначением барботеров является: 1) поддержание постоянного уровня жидкости в электролизере, 2) отмыкка газов от щелочи, которая добавляется в воду и частично увлекается газами, 3) сглаживание толчков давления, возникающих вследствие неравномерности потребления водорода.

После барботера кислород поступает в добавочные сопротивления и затем выпускается на воздух, а водород поступает для охлаждения в холодильник, затем через предохранительный клапан в осушительную колонку и в печь, где происходит отделение кислорода, и далее в сеть потребления — через второй осушитель меньшего размера.

Принципиальная технологическая схема установки показана на фиг. 38.

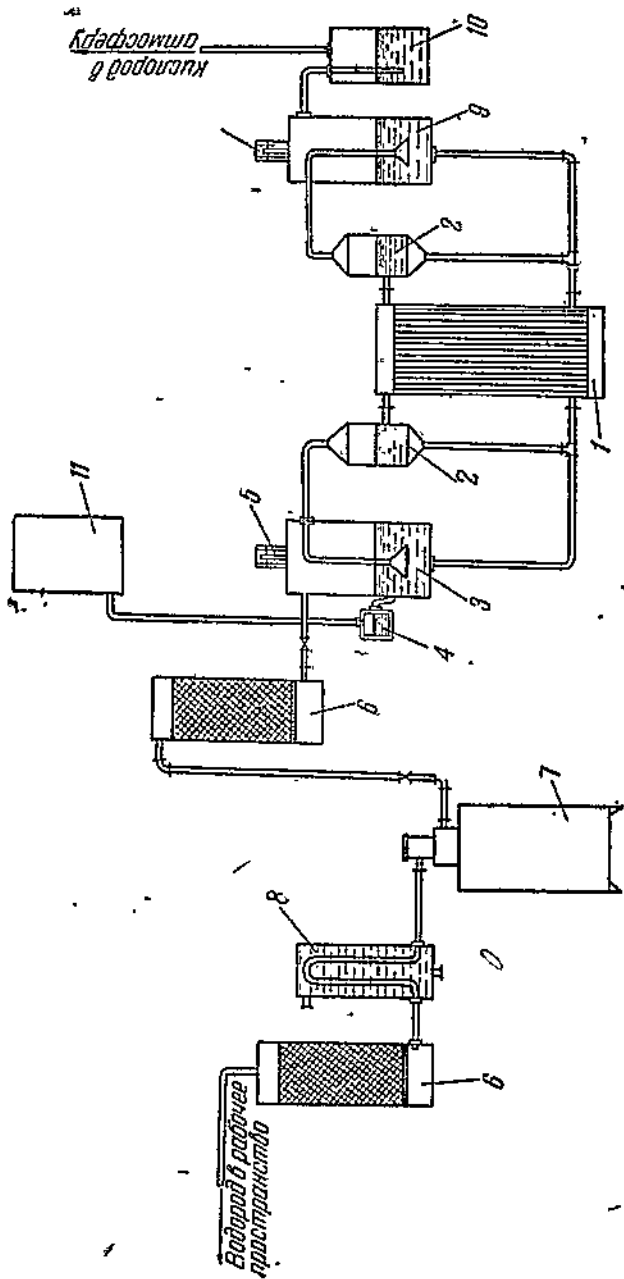
Вся установка имеет очень небольшие размеры и может разместиться в помещении с площадью в 15—20 м². Электролизеров должно быть минимально два: один рабочий и один резервный. Целесообразно, чтобы каждый электролизер получал питание от отдельного генератора. Помещение генераторов должно быть отделено от помещения электролизеров капитальной стеной.

Мощность генераторов обусловлена потребностью в водороде. В пределах потребности 0,8—3,5 м³/час мощность генератора колеблется от 10 до 25 *квт*. Необходимо применять генераторы с низким напряжением в пределах 6—12 в.

Необходимая мощность генераторов может быть выражена математически.

Введем следующие обозначения:

- 1) напряжение разложения U ,
- 2) удельное сопротивление горячего электролита r ,
- 3) расстояние между электродами s ,
- 4) полное сопротивление электролита R ,
- 5) число ячеек в электролизере n ,
- 6) Рабочая площадь электрода S .



фиг. 38. Технологическая схема получения водорода электролизом.

Развернутая формула потребной мощности будет иметь вид:

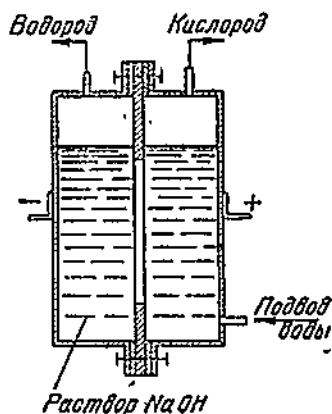
$$N = \frac{r \cdot s \cdot x + r s x^2 n + x v \cdot S^2}{n \cdot S^3 1000} \cdot K.$$

Если потребность в водороде не превышает 0,25—0,3 м³/час, можно применять значительно более простую схему. В этом случае вся установка состоит из источника постоянного тока, электролизера и осушительной колонки. Конструкция самого электролизера может быть двух видов:

- 1) барабан, разделенный асбесто-резиновой диафрагмой на две камеры (фиг. 39); электродами служат самые стенки барабана;
- 2) колокол без диафрагмы.

Электролизер второго вида более прост, но дает менее чистый водород.

Повёрхность электрода в применяемых электролизерах колеблется в пределах 0,25—0,30 м². Необходимое напряжение для этих электролизеров 2,4—2,5 в, а потребная сила тока 750—800 а. Если водород необходим лишь для питания малой восстановительной печи при восстановлении металлического кобальта или никеля, установку можно еще более упростить.



Фиг. 39. Схема электролизера типа «Раковина».

Применение спирта в качестве защитной атмосферы

В качестве защитной атмосферы может быть использован этиловый спирт.

Возможны следующие варианты его применения:

- 1) непосредственное применение паров спирта в печи;
- 2) применение разложенных в железной трубе паров спирта;
- 3) применение паров спирта, полученных разложением спирта в присутствии окиси алюминия как катализатора.

Непосредственное применение паров спирта

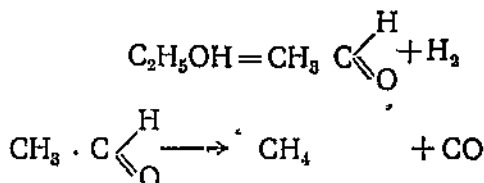
В этом случае жидкий спирт выпускают по каплям из резервуара непосредственно в горячую зону печи. Для снижения расхода спирта целесообразно добавлять к нему воду. Наиболее выгодной является смесь 28—30% воды и 72—70% спирта. Однако

этот способ весьма несовершенен, так как при его применении в холодильнике печи образуется значительное количество сажи. Поэтому целесообразнее применять пары предварительно разложенного спирта, так как сажа образуется в печи, где происходит разложение спирта, и не попадает в печь, в которой протекает основной процесс.

Применение разложенного спирта

Общий вид установки представлен на фиг. 40. Этиловый спирт поступает из напорного бака 1 в испаритель 2, где подвергается нагреву до 80—90°. Пары спирта поступают затем в трубчатую электрическую печь 3 для разложения, нагретую до 800—1000°.

В этой печи происходит следующая реакция:



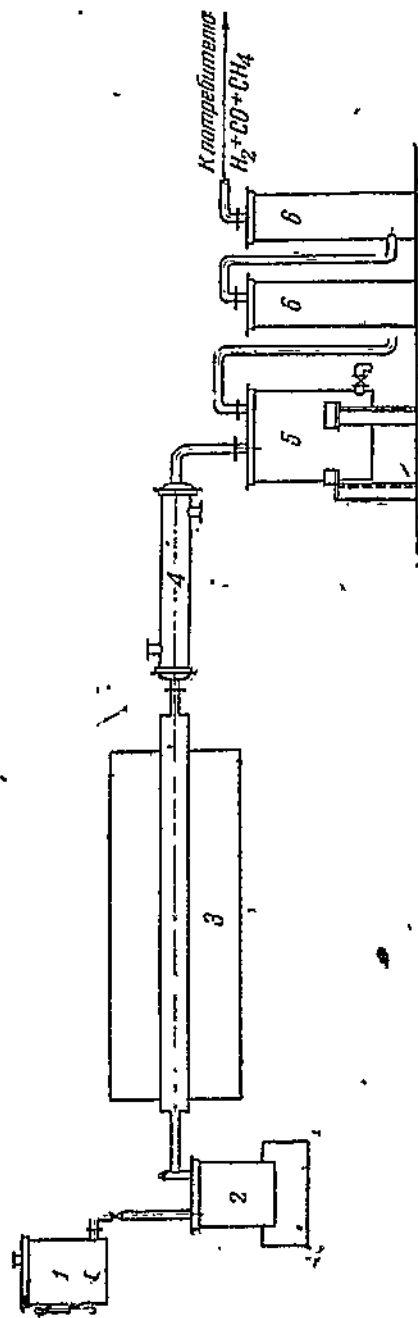
Таким образом в результате разложения образуется смесь $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$.

Содержание водорода в этой смеси колеблется в пределах 65—70%, в зависимости от температуры; с увеличением температуры увеличивается выход газообразной фазы. Полученный газ далее поступает в холодильник 4 для конденсации остатка альдегида и в колонку для осушки 6, а затем в печь для потребления. Электрическую печь для разложения спирта необходимо очищать от сажи через каждые 10—12 часов работы. Очистку можно производить шомполом с торцев торцы трубы после снятия пробок.

В результате каталитического воздействия металла печной трубы (особенно сильно действует железо) выделяется сажа.

Вместо этилового спирта можно применять спирт метиловый — он обеспечивает значительно лучший выход газа и большее содержание водорода в газовой смеси.

В качестве защитной атмосферы можно применять спирт при карбонизации титана и спекании. Для восстановления кобальта или никеля спирт вследствие наличия в нем CO непригоден. Пары спирта легко разрушают обмотку печной трубы. Во избежание этого необходимо делать обмотку на непроницаемой для газов трубе (например, на глазурованном фарфоре), а в нее уже вставлять железную трубу, по которой пропускаются пары спирта.



Фиг. 40. Схема спиртовой установки.

1—напорный бачок для спирта, 2—спиртостепаритель, 3—электронепь, 4—холодильник, 5—сборник альдегида, 6—осушительные колонки с NaOH.

Можно также применять криптоловую печь; ее преимуществом является простота устройства, безотказность в работе и возможность получения более высокой температуры, что обеспечивает более значительный выход газа.

Вакуумная аппаратура

Вакуумная установка, применяемая в производстве твердых сплавов, состоит из печи, масляного форвакуумного насоса, диффузионного насоса высокого вакуума, измерительной аппаратуры (манометр Мак-Леода и пр.).

В настоящее время предложен ряд конструкций вакуумных печей, однако в производстве они еще не применяются. Предложенные конструкции представляют собой в принципе печь Таммана без изоляционной засыпки с кожухом, из которого эвакуируется воздух. В последнее время предложена конструкция вакуумной высокочастотной печи, однако она, так же как и все остальные конструкции, не является достаточно совершенной и требуется ее доработка.

Вакуумные насосы

Основным типом является насос системы Геде. Масляные ротационные насосы предназначены лишь для создания предварительного вакуума. Насосы, выпускаемые у нас, дают разрежение немного меньше 1 мм. Лучшие насосы могут дать разрежение до 0,01 мм. Маслонасос требует серьезного ухода, так как малейший износ резко снижает его способность откачивать воздух.

Для создания высокого вакуума применяются ртутные диффузионные насосы, обладающие способностью разрежать до 10^{-4} мм при производительности 40 л/сек.

Для получения надежного вакуума необходимо тщательно монтировать вакуумпроводку. Лучше всего совершенно избегать резиновых соединений и монтировать проводку целиком из стекла или металла.

При карбонизации титана необходимо поддерживать вакуум не менее 10^{-3} мм, но значительно больший эффект достигается при вакууме в 10^{-4} мм.

Работы проф. Г. А. Меерсона и Архиповой показали, что можно получать достаточно хороший карбид титана и при разрежении не более 0,5 мм.

При таком небольшом разрежении карбид титана получается все же лучше, чем в обычной печи Таммана в атмосфере водорода; кроме того, даже при этом разрежении температура карбонизации резко снижается. Если при карбонизации в печи Таммана необходима температура не менее $1950-2000^{\circ}$, то при разрежении

до 0,5 лн карбонизацию можно проводить при температуре 1500—1550°.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВАЖНЕЙШИХ СПЛАВОВ

Общие сведения

Общими для сплавов операциями являются получение вольфрама, получение карбида вольфрама и получение карбида титана.

Специфическими для отдельных сплавов операциями являются приготовление смесей и спекание.

Получение вольфрама

Исходным продуктом для получения вольфрама служит вольфрамовый ангидрид.

Различают два ангидрида:

1) «Легкий» ангидрид, полученный в результате безаммиачной переработки рудного концентрата,

2) «тяжелый» ангидрид, полученный по аммиачному методу.

Легкий ангидрид отличается от тяжелого своей физической структурой. Он является весьма пушистым и вес его насыпки колеблется в пределах 15—18 г на 1 дм³, тогда как тяжелый ангидрид более плотен и вес его насыпки 25—28 г на 1 дм³. Легкий ангидрид дает и металл более легкий и пушистый, но вместе с тем резко (более чем вдвое) снижает производительность аппаратуры.

Вопрос о том, какой ангидрид является более пригодным, пока еще окончательно не разрешен.

Для получения вольфрама путем восстановления водородом ангидрид насыпают в железные лодочки, периодически проталкиваемые через трубчатую восстановительную печь. В лодочку насыпают обычно 0,4—0,3 кг WO₃.

При длине трубы около 3 м лодочки проталкивают (каждый раз на длину следующей лодочки) через каждые 20 мин.

Водород поступает навстречу движению лодочки со скоростью 0,15—0,20 м/час. Водород должен быть максимально чистым и сухим (допускаемое содержание влаги 1,5—2%). Восстановление ведется в две стадии — сначала до бурого окисла WO₂, а затем — до металла W. Бурый окисел WO₂ смешивается с WO₃ (последнего добавляется 10—12%) и вновь пропускается через печь. Температура восстановления в первой стадии 850—900°, а во второй — 700—750°.

Восстановление при помощи сажи ведут в следующем порядке. Вольфрамовый ангидрид смешивают с сухой и чистой ламповой сажой (12% сажи и 88% ангидрида) в течение 6—9 ча-

сов. Полученную шихту набивают в бумажные или угольные патроны и прокалывают 30—40 мин. в печи Таммана при температуре 1500°. Часть вольфрама по концам патронов обычно не восстанавливается полностью (получаются WO_3 и W_2O_5). Эти пленки или куски отделяют и ссыпают отдельно. По мере накопления их переминают, дошихтовывают сухой сажой и вновь подвергают восстановлению.

Более совершенным является восстановление предварительно сбрикетированной шихты.

В Швеции применяется восстановление сажой во вращающихся печах. Шихта засыпается в металлические жароупорные цилиндры, вставляемые в печной кожух. Процесс восстановления протекает при непрерывном вращении цилиндра.

Полученный тем или иным способом вольфрам размалывают в шаровых мельницах в течение 9 часов. Для размола в шаровую мельницу загружают шихту в количестве $\frac{1}{3}$ объема мельницы. Количество шаров по весу должно быть равно весу шихты. Набор шаров: 15—25 мм — 50%; 40—50 мм — 50%.

Размолотый вольфрам просеивают сквозь сито № 200—325 меш.

Нормальный порошок вольфрама должен содержать углерода — не более 0,5% и кислорода — не более 0,5%. Основная масса зерен (не менее 90%) должна иметь не более 4 микронов.

При грубом зерне исходных порошков сплав получается крупнозернистым. При большем содержании кислорода приходится при изготовлении карбида вводить избыток сажи и окончательно восстанавливать вольфрам до карбида, а это приводит к погрубению зерна.

Избыточное содержание углерода также вредно (хотя и менее вредно, чем избыток кислорода), — оно обычно свидетельствует о том, что процесс не дошел до конца, т. е. восстановление не закончилось.

Получение карбида вольфрама

Для получения карбида вольфрама прежде всего готовят смесь вольфрама с сажой. Для этого берут просеянный вольфрам и совершенно сухую сажу. Состав шихты зависит от назначения карбида вольфрама, а также от содержания кислорода и углерода в вольфраме. Количество сажи, необходимой при изготовлении смеси для карбонизации вольфрама, можно весьма точно подсчитать по следующей формуле:

$$A = K \left[1 - 0,153 x - \frac{g}{100} \right] C + Ky \cdot 0,0075,$$

где: k — количество вольфрама, подлежащего замешиванию с сажей, кг;

y — содержание кислорода в вольфраме, %;

z — содержание общего углерода в вольфраме, %;

C — постоянная величина, равная 6,5 в том случае, когда вольфрам шихтуется на карбид, предназначенный для сплавов РЭ, или на победит, и равная 6,25 в том случае, когда вольфрам идет в рэникс 6.

Для кобальтовых сплавов необходим карбид, более насыщенный углеродом, а для никелевых сплавов, наоборот, — бедный по углероду. По техническим условиям применяются следующие карбиды:

	$C_{\text{общ}}$ не менее	$C_{\text{своб}}$ не более
Для кобальтовых сплавов	6,00—6,12	0,35
Для никелевых сплавов	5,80—5,85	0,15

Шихту карбонизируют 1 час в печи Таммана в бумажных или угольных патронах при температуре 1350—1400° и полученный карбид подвергается размолу и просеву в тех же условиях, что и вольфрам. Можно карбонизировать шихту также в алундовых или газовых печах. Карбонизацию проводят или в атмосфере водорода, или без него — в атмосфере СО. Карбид из вольфрама, восстановленного сажей, получается более «мягким» и мелкодисперсным, чем из водородного вольфрама.

Получение карбида титана

Исходным продуктом для получения карбида титана служит двуокись титана, полученная по способу Мекленбурга или по способу Блюменфельда. Эти двуокиси титана различаются между собой как по физической природе, так и по степени чистоты, причем первая является более чистой.

Вопрос о том, какая двуокись является более пригодной для получения из нее карбида титана, нельзя считать окончательно разрешенным. Большинство специалистов склоняется к тому, что двуокись титана, полученная способом Мекленбурга, является более приемлемой, так как она более чистая и лучше смешивается с сажей.

Для смешивания (TiO_2 + сажа) необходимо применять аппараты, в которых происходит максимально интенсивное перемешивание и вместе с тем нет выбивания легких частиц сажи. Приготовленную в том или ином аппарате шихту набивают затем в угольные патроны.

Количество вводимой в шихту сажи выбирают в зависимости от требований, которые предъявляются к карбиду титана. Так,

если хотят получить карбид с минимальным содержанием свободного углерода (не более 0,15—0,25%) и не предъявляется высоких требований в отношении количества свободного углерода, то шихту следует составлять с теоретически необходимым количеством сажи; такая шихта содержит 70% TiO_2 и 30% сажи.

Экспериментальными работами и производственной практикой последних лет установлено, что значительно выгоднее получать карбид с максимальным количеством связанного углерода (18,5—19,0). Для этого следует брать некоторый избыток С (31—32% вместо теоретически необходимых 30%). Следует, однако, отметить, что, полученный из такой шихты карбид содержит до 3—4% свободного углерода.

Такой карбид получается достаточно мелкозернистым и мягким, но вместе с тем он дает сплавы повышенной хрупкости. Во избежание хрупкости в шихту полезно добавлять небольшое количество вольфрама для связывания избыточного свободного углерода. Вольфрам следует вводить с предельной точностью расчета, так как избыток вольфрама, против того количества, которое необходимо для связывания свободного углерода, также вреден.

Раньше, до детального выяснения природы процесса карбонизации титана, считали полезной длительную выдержку. В настоящее время установили, что процесс карбонизации протекает очень скоро, и длительная выдержка при максимальной температуре является вредной, так как приводит к разуглероживанию уже образовавшегося карбида. Поэтому сейчас при производстве титановых сплавов принят укороченный режим карбонизации (см. табл. 6).

Таблица 6

О п е р а ц и я	Данные режима
Посадка при температуре	1950—2000°
Подъем температуры до 1950—2000°	5—10 мин.
Выдержка при температуре 1950—2000°	15—20 мин.
Остывание в холодильнике	30—40 мин.

При карбонизации титана необходимо обеспечивать надежную герметизацию печи во избежание подсоса воздуха и окисления карбида. Надежность герметизации печи заметно улучшает качество карбида.

Так как процесс карбонизации протекает за очень короткий промежуток времени, то для получения однородного по содержанию углерода карбида необходимо карбонизовать тонкие слои шихты. В противном случае внутренние слои шихты не успевают

прореагировать. Целесообразно применять для карбонизации патроны, показанные на фиг. 41.

Вести карбонизацию следует в атмосфере водорода или паров продуктов разложения спирта, причем ток газов должен быть достаточно интенсивным во избежание нитрации. Печь должна быть так отрегулирована, чтобы можно было не замерять температуру во время выдержки, так как для замера необходимо открывать крышку трубы, что может привести к излишним засосам воздуха, а следовательно, и нитрации карбида.



Фиг. 41. Общий вид патрона для карбонизации титана.

Нужно получать возможно более мелкий карбид титана, так как растворимость крупнозернистого карбида в кобальте значительно снижается. С этой точки зрения короткие выдержки при карбонизации также выгоднее длительных, которые вызывают погрубение зерен карбида.

В связи с этим требованием карбид титана следует размалывать более длительное время, чем карбид вольфрама, причем весьма полезен размол в жидкой среде (например, в спирте). Однако необходимо помнить, что размол карбидов (особенно карбида титана) в жидкой среде сильно повышает износ мельниц и интенсивность обогащения карбида железом. Поэтому размол карбида в жидких средах следует рекомендовать лишь при условии применения износоустойчивых мельниц, в частности мельниц, выложенных плитками из твердых сплавов и с шарами из твердых сплавов.

Все изложенное относительно предела карбонизации предусматривает проведение процесса в обычной печи Таммана. Условия карбонизации в вакууме несколько иные. Важнейшими отличительными чертами процесса карбонизации в вакууме являются: 1) отсутствие необходимости брать шихту с избыточным содержанием углерода, 2) протекание процесса при значительно более высокой температуре (1550—1600°).

Карбиды титана и вольфрама можно получать и несколькими иным способом. Вместо того, чтобы получать отдельно TiC и WC и затем их смешивать, можно приготовить сразу двойной карбид.

Известно несколько способов приготовления двойного карбида: 1) способ Мак-Кена, основанный на кристаллизации кар-

бидов из жидкого никеля (см. ниже); 2) способ, предложенный проф. Меерсоном, заключающийся в том, что смесь $WO_3 + TiO_2 + C$, приготовленная путем тщательного перемешивания в жидкой среде, подвергается далее карбонизации по обычному режиму; способ этот не дает нужной стандартности; 3) способ, по которому карбонизации подвергается шихта $TiO_2 + C + W$; этим способом достигается большая стандартность.

Существенную роль в получении доброкачественного карбида титана играет качество водорода. Влажный водород и водород, содержащий кислород, легко образует в атмосфере печи CO , которая для большинства металлов является восстановителем и карбонизатором, а для карбида титана также и сильным окислителем. Поэтому шведы при производстве карбида титана применяют тщательную очистку водорода от кислорода и тщательную его осушку при помощи P_2O_5 .

Приготовление механических смесей

Механические смеси карбидов с кобальтом или никелемготавливаются путем механического перемешивания продуктов на валковых мельничных установках. Наиболее благоприятное соотношение веса шаров и шихты близко к единице. Обычно применяют такой набор шаров: 10—15 мм — 50%; 25—30 мм — 50%.

Шихту составляют, исходя из теоретического расчета состава в готовом сплаве, и смешивание производят в течение 24 часов. По данным иностранной литературы за границей процесс смешивания ведут более продолжительное время (48—72 часа).

Как уже отмечалось выше, значительный эффект дает приготовление смеси в жидкой среде (спирт). Такой способ применяется сейчас рядом иностранных фирм и начинают его применять в СССР. Наиболее удачным соотношением смеси и спирта является такое, при котором консистенция шихты близка к консистенции сметаны.

В том случае, если смесь готовилась всухую, ее после размола просеивают сквозь сито 275—325 меш. При размоле в жидкой среде смесь сначала отфуговывают или подсушивают на нутч-фильтре, а затем уже протирают сквозь сито.

Так как размол в жидкой среде значительно усиливает износ стенок мельницы и шаров, а следовательно, и интенсивность обогащения смеси железом, то в этом случае рекомендуется защищать стенки мельницы плитками из твердых сплавов и применять шары из твердых сплавов.

При шихтовке титано-вольфрамовых сплавов из готовых смесей РЭ15, РЭ8 необходимо учитывать содержание в них углерода, кислорода, кобальта. Если же смеси готовятся из отдельных компонентов (TiC , WC , Co), то необходимо учитывать содержание

общего и свободного углерода в TiC и WC и содержание кислорода в Co, и так подбирать карбиды по содержанию углерода, чтобы общее содержание углерода в смеси соответствовало техническим условиям.

Иногда практикуется добавлять в смеси свободный вольфрам. В особенности часто это делается в смесях типа «Рэникс». Однако добавлять вольфрам (для связывания свободного углерода) следует с большой осторожностью, так как избыточный вольфрам легко образует фазу K_{31} , обладающую большой хрупкостью.

Приготовление смесей химическим способом

Карбид вольфрама смешивается с цинковой пылью, затем эта смесь в реакторе приводится во взаимодействие с раствором солей вспомогательного металла. Осаждение металла на карбиде длится в течение нескольких минут. Затем полученная смесь подвергается отстаиванию, раствор декантируется, а смесь промывается. Промытую смесь фильтруют на лутче, промывают еще раз спиртом, сушат в шкафу и размалывают в шаровых мельницах.

Существует два основных варианта химического способа. По первому варианту готовят для каждой марки сплава отдельные растворы кобальта или никеля различной концентрации. По второму варианту готовят для всех марок сплава смесь одного состава с повышенным содержанием вспомогательного металла, а затем при размоле этой смеси добавляют в нее соответствующее количество карбидов, необходимое для получения различных марок сплавов. Этот способ дает более стандартные результаты.

Растворы солей вспомогательного металла представляют собой сложные комплексные аммиакаты, состав и свойства которых изучены еще далеко недостаточно.

Общий механизм процесса осаждения заключается в том, что цинк вытесняет вспомогательный металл (Co или Ni) из раствора, становясь на его место.

Особенности приготовления кобальтовых и никелевых смесей заключаются в следующем. Количество цинка и карбида вольфрама в единице раствора изменяется в зависимости от состава смеси и концентрации раствора. Каждое осаждение продолжается 2—2,5 мин. при непрерывной работе мешалки. Смесь отстаивается 10—15 мин.; раствор, содержащий цинк и небольшое количество оставшегося неосажденным кобальта, сливается, и смесь промывается слабым раствором (4—5%), а затем чистой дистиллированной водой.

Промытую смесь отжимают в течение 25—30 мин. на лутче-фильтре и затем промывают спиртом. Далее смесь сушат при 90° в паровом или электрическом сушильном шкафу.

Приготовление никелевых смесей аналогично приготовлению

кобальтовых и отличается лишь отдельными технологическими деталями. В частности, осаждение никеля необходимо вести при подогреве до 80—85°, чего не требуется для кобальтовых смесей. Кроме того, в процессе осаждения никеля к реагирующей массе необходимо добавлять нагретый до кипения концентрированный раствор аммиака для активизации цинка и осаждения остатка никеля. С повышением температуры нагрева снижается расход цинковой пыли.

В последнее время смеси, приготовляемые химическим способом, стали готовить с повышенным содержанием вспомогательного металла. Так, например, вместо смесей РЭ8, РЭ15 готовят смесь РЭ40 (с 40% Со), а затем эту смесь уже в мельницах разбавляют карбидом вольфрама до нужного состава. Такой способ увеличивает производительность и более удобен. К химическим методам приготовления смеси следует отнести также метод шведской фирмы, выпускающей сплав Сесо, сущность которого заключается в осаждении на карбидах карбоната кобальта и последующем восстановлении смеси водородом.

Замешивание с клеем

В качестве склеивающего вещества применяется раствор синтетического каучука в бензине (концентрация 3,5—4%) или раствор парафина в четыреххлористом углероде. Чем крупнее изделие, чем грубее порошок, тем больше идет раствора. Смеси с вольфрамом требуют больше каучука, чем смеси с кобальтом, так же как для титано-вольфрамовых смесей идет больше клея по сравнению с вольфрамовыми. Практически необходимое количество раствора каучука колеблется в пределах 100—150 см³ на 1 кг смеси.

Для замешивания должен применяться чистый прозрачный раствор каучука. Хранить его следует в темноте, так как на свету раствор каучука стареет и теряет свои клейкие свойства.

Смесь заливают раствором и тщательно перемешивают вручную на противне. Затем сушат на воздухе и в сушильном шкафу (80—100°) в течение 30—40 мин. После этого массу протирают через сито 80—100 меш. Замешанную смесь не следует долго хранить до прессования, так как она при этом теряет свои свойства и может дать расслой при прессовании. Пересушенную смесь можно несколько улучшить, залив ее бензином, перемешав и испарив бензин, но этим не всегда удастся достигнуть цели.

Прессование

На прессование должна поступать хорошо замешанная и подсушенная смесь. Правильно приготовленная смесь слипается между двумя пальцами в лепешку, не приставая к пальцам. Пересу-

шенная смесь плохо слипается, недоосушенная — сильно пристаёт к пальцам.

Размер прессованных изделий определяется по формуле

$$X_n = X_r K,$$

где

X_r — размер прессуемого изделия,

X_n — размер готового изделия по чертежу,

K — коэффициент усадки.

Ниже приводятся значения коэффициента усадки K и удельный вес d некоторых смесей:

Сплав	K	d
РЭЗ	1,15	8,8
РЭВ	1,19	8,7
РЭВ	1,20	8,8
РЭН6	1,19	8,7
А15	1,17	8,0
А21	1,16	5,0

Величина навески смесей устанавливается обычно расчетным путем по формуле

$$P = V \cdot d,$$

где

P — вес смеси, засыпанной в гнездо прессформы,

V — объем готового изделия,

d — удельный вес спрессованных изделий.

Обычно при прессовании новых изделий не ограничиваются одними расчетными данными, а проверяют их опытным путем, так как индивидуальные особенности смесей вносят определенные поправки в цифры, полученные расчетным путем.

Давление прессования лежит в пределах 1500—2000 кг на 1 см^2 прессуемой поверхности смеси. Как правило, никелевые смеси требуют меньшего давления, чем кобальтовые, а титановые смеси большего, чем вольфрамовые.

Для получения изделий более или менее точных по размеру необходимо придерживаться следующих пределов точности навески:

Вес изделий, г	Отклонения от расчетной навески, г
1—3	$\pm 0,1$
3—5	$\pm 0,25$
5—10	$\pm 0,25$
10—15	$\pm 0,40$
15—25	$\pm 0,50$
25—50	$\pm 0,80$
свыше 50	$\pm 1,1$

Первое спекание

Первое спекание ведут при температуре 900—1000° и применяют не для всех сплавов.

Этой операцией достигают:

- 1) выжигания цинка в сплавах, приготовленных химическим способом;
- 2) выявления брака, не обнаруженного в прессованных изделиях (после первого спекания изделия могут быть легко размолоты и снова превращены в смесь);
- 3) необходимой прочности изделий для механической обработки;
- 4) перевосстановления в атмосфере водорода спрессованных изделий, приготовленных из окисленных смесей.

Второе спекание

Второе спекание является одной из наиболее ответственных операций, так как в процессе его образуется сплав.

Сплавы, основанные на системе WC—Co (PЭ3, PЭ8, PЭ15 ПН8 и др.), наиболее легко спекаются и наименее капризны. Продолжительность их спекания 1 ч. 35 мин.—2 часа при 1420—1450°. Засыпкой для них служит прокаленный при 1500° магнетит, размолотый в мелкий порошок.

Сплавы, основанные на системе WC—Ni (типа ПН6, «рэникс 6»), значительно более капризны: они легко науглероживаются, что приводит к повышению их хрупкости и образованию трещин. Засыпкой служит смесь магнетита с 0,3—1% сажи. Продолжительность спекания 1,5—2 часа при 1480—1520°.

Чтобы избежать получения хрупких образцов, лодочки, в которых происходит спекание сплавов типа «рэникс 6», иногда футеруют изнутри магнетитом. Кроме того, в этих же целях применяют карбид вольфрама с пониженным содержанием углерода.

Технологию спекания сплава рэникс нельзя считать еще окончательно установленной.

Очень часто сплавы рэникс с пониженным удельным весом обладают прекрасными режущими свойствами и, наоборот, сплав с нормальным удельным весом оказывается пониженного качества. Иногда удается исправить рэникс повторным спеканием, однако это в большинстве случаев сопряжено с опасностью науглероживания сплава. Нет также твердого мнения и относительно магнитных показателей сплава рэникс. В большинстве случаев сплавов рэникс, обладающие повышенной магнитной проницаемостью, дают пониженные режущие качества, но вместе с тем из этого правила часты исключения.

Таким образом технология сплава рэникс еще очень нестандартна и требует дальнейшей серьезной проработки. Радикальным

разрешенном вопросе было бы осуществление спекания в вакууме, однако этот метод еще недоработан.

Улучшается спекание в алундовых или магнезитовых лодочках в алундовых трубах с применением засыпки с минимальным содержанием углерода.

Повысить качество сплава удается также добавлением вольфрама в смесь, так как в этом случае снижается растворимость WC в никеле; содержание углерода в нем падает, а это улучшает свойства сплава.

Однако при недостатке углерода в сплаве рэникс образуются блестящие включения — озерки, представляющие собой фазу K_3 , вызывающую большую хрупкость сплава¹.

Чтобы получить немагнитный сплав при применении карбида вольфрама с теоретическим количеством углерода, следует довести содержание W в шихте до 5%.

Большую роль играет состав засыпки. Магнезитовая засыпка должна содержать строго определенное количество углерода в пределах 0,2—0,8% (в зависимости от состава рэникса). Оптимальным количеством является 0,4—0,5%; при меньшем содержании углерода в засыпке в сплаве легко образуются карбиды типа W_3Ni_3C и W_4Ni_6C , очень твердые, но вместе с тем и весьма хрупкие. Такие карбиды легко образуются, если недостаточно углерода в исходной смеси (избыток W или Ni). Предотвратить их образование можно, повысив содержание углерода в засыпке, для чего добавляют в нее сажу. Рэникс так же, как и другие сплавы, целесообразно спекать за одну операцию.

Недостаток углерода может быть устранен повышением содержания сажи в засыпке до 0,4—0,8%. Изделия сажают в печь при температуре на 300—400° ниже температуры спекания, удлиняя период подъема температуры по мере увеличения веса спекаемых изделий, чтобы обеспечить полное науглероживание изделия до усадки².

Спекаемость сплавов, основанных на системах TiC—WC—Co (победит-α), обуславливается в основном качеством карбида титана. Чем меньше содержится в нем азота и кислорода и чем он мельче, тем легче происходит спекание. Так, например, сплавы с вакуумным карбидом титана, в котором количество связанного углерода близко к теоретическому, спекаются меньше чем за час, а сплавы с обычным карбидом титана (α содержанием связанного углерода 16,5—17%) спекаются в течение не менее 3 часов. Такая продолжительность спекания, давая возможность сплаву дойти

¹ По данным М. М. Бабича и Гарьянова фаза K_3 является соединением, содержащим 15% Ni, 1,5% C и 83,5% W.

В настоящее время сплавы типа «рэникс» в резании не применяются и выпускаются в виде других специзделий.

до требуемого удельного веса, вместе с тем приводит к пережогу сплава, а следовательно, и к ухудшению его качества.

Обычные сплавы типа α 15 спекаются при 1500—1550°; засыпкой для них служит алундовый порошок (мшутник) с добавкой 5—6% сажи и графитовой крупки. Излишняя продолжительность спекания свидетельствует о недоброкачественности засыпки либо о плохом качестве TiO_2 , из которого готовился карбид титана. Как правило, это приводит к декарбонизации и в первую очередь карбида титана, следствием чего может быть коробление.

В процессе спекания титановых сплавов существенную роль играет качество засыпки. Алундовый порошок, применяемый в засыпке, должен быть идеально чистым и мелкозернистым. Наиболее пригодным алундом является алунд Семиз-Бугу 325А. Плохое качество засыпки часто приводит к короблению.

Сравнение механического и химического способов

Единственное преимущество химического способа приготовления смесей заключается в том, что при нем можно исходить из полуфабрикатов (солей кобальта или никеля), не отличающихся большой чистотой, так как осаждаемый целиком металл (кобальт или никель) обладает высокой чистотой.

Однако это преимущество существенно ослабляется тем, что в смеси остается значительное количество цинка.

Существует мнение некоторых специалистов, что цинк полностью улетучивается при первом спекании. Однако признать это правильным нельзя.

Все остальные особенности химического способа относятся к его недостаткам — сложность аппаратуры, крайняя нестандартность, пестрота состава смесей, расход дефицитных материалов (спирта, аммиака, цинка), удлинение процесса изготовления сплавов.

Основные виды брака в производстве и их причины

Для металлокерамических твердых сплавов характерно довольно большое разнообразие видов брака. Правда, подавляющее большинство видов брака теперь уже полностью расшифровано и с этим научились бороться, однако все же вследствие нестандартности производственных процессов некоторых видов брака трудно избежать.

Все виды брака можно разбить на следующие группы.

1. Брак, порожденный недоброкачественностью исходных порошков. Эта группа охватывает такие виды брака, которые получаются в результате использования загрязненных либо недоброкачественных по зернистости порошков.

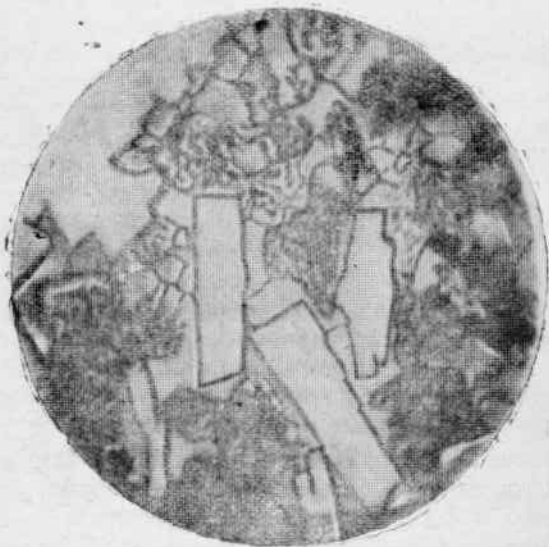
2. Брак, получившийся вследствие неправильного проведения технологического процесса.

Строгое разделение брака на эти две группы невозможно, так как часто причинами одного и того же вида брака могут служить и недоброкачественность исходных порошков и неправильное проведение технологических процессов.

Важнейшими видами брака являются следующие: 1) пережог, 2) коробление, 3) расслой, 4) трещины, 5) шелушение, 6) блестящие, 7) повышенная пористость, 8) хрупкость, 9) слоистый излом, 10) темный излом.

Сущность этих видов брака состоит в следующем:

Пережог. Внешними признаками пережога являются пузыри, вздутия и раковины на сплаве. Они обычно сопровождаются резким погрубением структуры (фиг. 42), возрастанием пористости и снижением физико-механических свойств сплавов.



Фиг. 42. Микрофотография пережога.

Более плотно спрессованные изделия пережигаются легче, чем менее плотно спрессованные при всех прочих равных условиях.

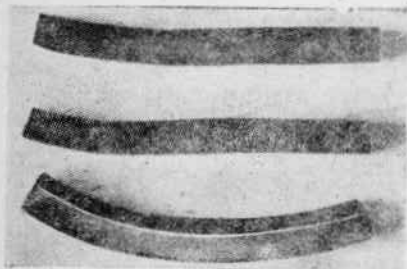
Кроме изменений физического порядка, при пережоге происходят также и более глубокие химические изменения. Так, например, в сплавах WC—Co пережог приводит к образованию фазы K_3 , снижающей качество сплава.

Основная мера борьбы с пережогом — точное соблюдение теплового режима спекания. Необходимо отметить, что в титано-

вольфрамовых сплавах, приготовленных из карбида титана с недостаточным содержанием углерода, пережог наступает даже в том случае, если температурный режим поддерживается правильно. Вызывается это тем, что при недоброкачественном карбиде титана приходится сильно удлинять выдержку, что вызывает заметное погрубение структуры сплава.

Коробление (фиг. 43). Под короблением подразумевается искажение формы изделия после спекания.

Коробление есть следствие неравномерной усадки сплава в различных местах изделия, что, в свою очередь, обуславливается



Фиг. 43. Общий вид коробления.

неравномерностью прессования и распределения вспомогательного металла, а также неравномерностью распределения порошков по зернистости. Усадка будет в тех местах больше, где изделие меньше спрессовано, где больше имеется вспомогательного металла и где зернистость меньше.

Чтобы избежать короблений, следует тщательно размалывать и смешивать смеси и применять двухстороннее прессование.

Особенно подвержены короблению тонкие изделия, изделия сложной конфигурации и изделия с внутренними отверстиями (например, матрицы). Для того чтобы избежать их коробления, следует вести спекание под грузом, или вставлять в изделия специальные предохранительные графитовые вставки.

Покоробленные изделия могут быть иногда исправлены. Для этого их нагревают до $1200-1300^{\circ}$ и подвергают обжатю на прессе. Однако этот способ требует еще проверки.

Для некоторых типов сплавов характерен особый вид коробления, заключающийся в том, что спрессованные изделия при спекании дают несимметричную усадку, от центра к краям (края спекаются менее плотно, чем центр). Этот вид коробления присущ сплавам, в которых кобальт заменен никелем или железом. Причины этого явления изучены еще очень слабо.

Характерно, как уже выше отмечалось, коробление пластинок титановых сплавов, связанное с декарбонизацией, вызванной недоброкачественностью засыпки или исходной двуокиси титана. Если в засыпке недостаточно углерода, то она, как правило, приводит к короблению. Полезно в этом случае применять прокаливание засыпки в печи Таммана или добавлять в нее сажу.

Количество углерода в засыпке определяется условиями спекания. Минимальное содержание углерода должно быть при спекании в печи Таммана в атмосфере спирта и максимальное — при спекании в алундовых печах в атмосфере водорода. При работе со спиртом в засыпку, уже бывшую в употреблении, необходимо добавлять сажу, так как происходит интенсивное выгорание углерода за счет паров воды, образующихся от спирта в атмосфере печи.

Расслой (фиг. 44). Иногда отпрессованные изделия начинают расслаиваться, распадаться, раскалываться. Это явление напоминает поведение хрупких компактных тел при испытании их на сжатие. Главная причина расслоя — перенапряжения в спрессованном материале вследствие высокого давления прессования. Чем выше применяемое давление, тем выше при всех прочих равных условиях перенапряжения и больше вероятность расслоя.



Фиг. 44. Общий вид расслоя изделий.

Помимо напряжений, есть и другие причины, приводящие к образованию расслоя. Важнейшими факторами расслоя являются насыпной вес порошков, их зернистость, степень пластичности, степень чистоты. Порошки тяжелые, загрязненные окислами, прессуются хуже и более склонны к расслою, чем порошки легкие и чистые. Кроме того, большую роль играет форма зерен порошка. Порошки, состоящие из гладких плоских частиц, легко дают расслой и, наоборот, порошки, составленные из частиц неправильной формы, прессуются без брака.

Пластичные металлы, как правило, лучше прессуются, чем хрупкие. Влияние величины зерен более сложно. Мелкие порошки пластичных материалов менее склонны к расслою, чем крупные. Для хрупких материалов картина получается обратная.

При резком увеличении скорости прессования прочность прессуемого изделия возрастает медленнее, чем внутренние напряжения, что и приводит к расслою.

Разновидностью расслоя является растрескивание, или скрытый расслой. Этот вид брака наблюдается чаще всего при слабом давлении прессования, когда получаются изделия весьма малой прочности. При спекании такое изделие тот час же растрескивается.

Расслой, особенно скрытый, является первоисточником образования трещин в спеченном изделии.

Помимо рассмотренных причин расслоев, большое значение имеют также неплотность пригонки отдельных элементов прессформ и несовершенство их конструкции.

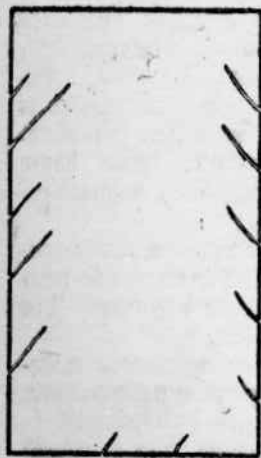
При прессовке изделий цилиндрической формы (матриц, фильер и пр.) вследствие трения порошка о стенки прессформы слои прессовки располагаются дугами. При выталкивании изделия из прессформы то же явление происходит в обратном порядке, что и приводит к расслою. Во избежание этого делают слегка конические или разъемные прессформы.

Основные мероприятия борьбы с расслоем заключаются в следующем:

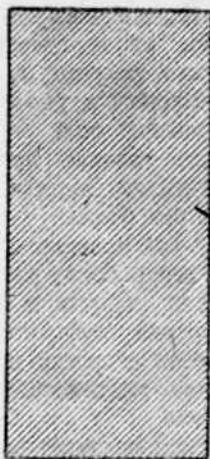
- 1) прессформы должны быть точно изготовлены;
- 2) круглые прессформы следует применять с конусностью в рабочем канале (порядка 1°);
- 3) необходимо плавно повышать давление при прессовке;
- 4) необходимо плавно выталкивать изделия из прессформы;
- 5) следует по возможности упрощать конфигурацию прессуемых изделий;
- 6) подбирать надлежащее клеящее вещество.

Трещины. В металлокерамических твердых сплавах наблюдаются трещины: 1) мелкие краевые (фиг. 45), 2) внутренние (фиг. 46) и 3) поверхностные сетчатые трещины (фиг. 47).

Основная причина мелких краевых трещин — расслой отпрессованных изделий. Внутренние трещины представляют собой круг-



Фиг. 45. Схематический вид краевых трещин.



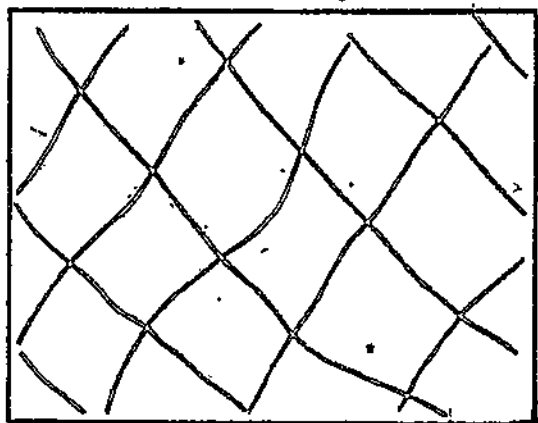
Вид снаружи



Вид излома

Фиг. 46. Схематический вид внутренних трещин.

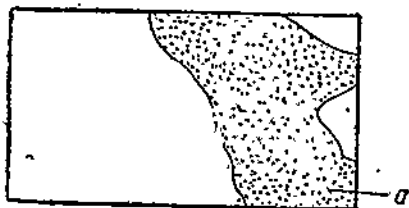
дые единичные трещины, расположенные в массе сплава, и вызваны загрязнением массы газообразующими веществами. Газы при спекании выходят из сплава и дают местные разрывы. Поверхностные сетчатые трещины возникают уже в готовых изделиях, в процессе применения резцов из твердых сплавов — при недостаточном охлаждении, неверной заточке их и пр.



Фиг. 47. Схематический вид поверхностных трещин.

Мелкие трещины могут появляться и в силу других причин, в частности, в силу науглероживания цемента, что часто происходит у никелевых сплавов.

Шелушение (фиг. 48). Основной причиной этого вида брака является поверхностное окисление, которое приводит к отслаиванию окисленного слоя.



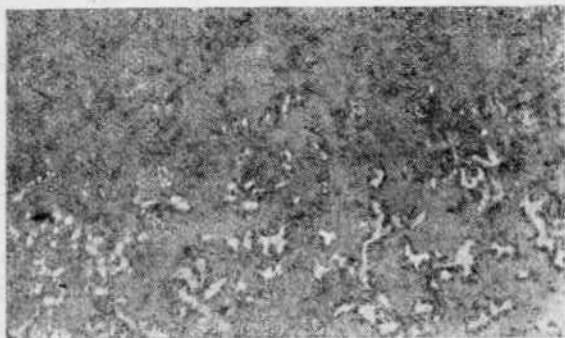
Фиг. 48. Схема шелушения.

а — место поверхности пластины твердого сплава, с которого сошел верхний слой (шелушение).

Блестки (фиг. 49). Сущность этого вида брака заключается в том, что по всему телу сплава появляются блестящие озерки,

повышающие хрупкость сплава и понижающие его стойкость на истирание.

Основные причины этого вида брака — недостаточно хороший карбид вольфрама (содержащий большой избыток свободного вольфрама), а также несоблюдение режимов спекания.



Фиг. 49. Общий вид сплава, содержащего блестящие включения (нетравлено, увел. 400).

Повышенная пористость. Нормальная пористость металлокерамических сплавов лежит в пределах 3—5% от объема изделия. Сплавы с большим процентом пористости обладают заметно пониженными качествами, становятся способными к выкрошиванию. Часто на микрофотографии не удается отметить существенных изменений структуры, а пористость сплава, между тем, все же оказывается повышенной.

Основные причины пористости — наличие каких-либо примесей, которые улетучиваются уже в процессе образования сплава, а также понижение цементирующих свойств вспомогательного металла, что происходит в никелевых сплавах при науглероживании никеля.

Кроме того, причина повышенной пористости может заключаться в недодержке сплава в печи при спекании или в неправильном тепловом режиме (пониженная температура). Однако в этом случае сплав просто получается недопеченным и, следовательно, все его качества оказываются пониженными.

Хрупкость. Хрупкость сплава обуславливается в первую очередь количеством вспомогательного металла и его свойствами. К сожалению, критерия для определения допустимой хрупкости еще не выработано. В настоящее время принято считать, что нормальные по качеству сплавы должны иметь сопротивление изгибу не менее 115—160 кг/мм². Сплавы, обладающие меньшим сопротивлением изгибу, считаются хрупкими.

Повышенная хрупкость может быть вызвана одной или несколькими следующими причинами:

- 1) пережогом;
- 2) недодержкой сплава в печи (недопек);
- 3) наличием примесей (например кремния) в большом количестве;
- 4) поверхностным окислением зерен;
- 5) науглероживанием цементирующего металла;
- 6) непосредственным воздействием атмосферы печи;
- 7) повышенной растворимостью карбидов в цементе.

Темный излом. Характеризовать качество излома по каким-либо определенным признакам довольно затруднительно. Нормальным изломом для металлокерамических сплавов считается бархатистый фарфоровидный излом. Иногда излом получается слишком темным. Сплавы с таким изломом обычно имеют повышенную хрупкость и весьма плохо сопротивляются износу.

Основная причина этого брака — большой избыток свободного углерода в карбиде.

Слоистый излом (сердцевина). Этот вид брака встречается главным образом в титано-вольфрамовых сплавах, но иногда появляется и в сплавах типа «РЭ8» или «рэнникс 6».

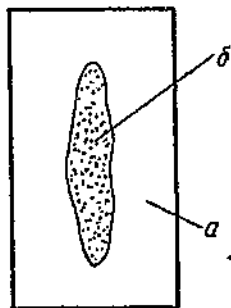
Основная причина появления сердцевины в титановых сплавах — недоброкачественность карбида титана.

На фиг. 50 показана схема излома сплава, имеющего сердцевину с повышенной пористостью. Вследствие взаимодействия TiC и WC и перекристаллизации TiC через расплавленный вспомогательный металл выделяется кислород в форме CO , который и образует пористую сердцевину.

Сущность другого вида слоистого излома заключается в том, что по периферии сплава образуется блестящая корочка (фиг. 51). В этой корочке содержится пониженное количество углерода. Образование корочки объясняется декарбонизацией поверхностных слоев, вызванной непосредственным воздействием водорода на сплав, что и приводит к разуглероживанию сплава.

Слоистый излом вольфрамовых сплавов наблюдается при неравномерном спекании сплава, при плохом подборе засыпки и от других причин.

Брак вольфрам-никелевых сплавов. Для сплавов типа «рэнникс 6», помимо рассмотренных выше видов брака,



Фиг. 50. Схематический вид излома сплава с сердцевиной.
а — нормальная структура,
б — пористая сердцевина.

характерен еще один вид брака. Часто смеси «рэникс 6» дают сплавы, обладающие хорошей структурой, удовлетворительной вязкостью, но вместе с тем оказываются с пониженным удельным весом.



Фиг. 51. Микрофотография сплава с блестящей корочкой (увел. 400).

Для понимания этого необходимо помнить, что никелевые смеси бывают двух типов. Первый тип получается из смесей, требующих при спекании повышенной температуры и повышенного количества углерода в засыпке. Они сравнительно легко образуют сплавы с высоким удельным весом, но зато структура их получается грубая и содержит значительное количество блесков. Второй тип дает хорошую структуру, но не дает необходимого удельного веса. Исправить эти смеси весьма трудно. Различие в свойствах смесей обуславливается в основном различным содержанием в них углерода. Однако это требует еще тщательной проверки. Бесспорно лишь одно, что с увеличением содержания углерода в смеси удельный вес сплавов растет, но зато структура ухудшается.

Особенности технологии изготовления отдельных изделий

Все изделия из металлокерамических твердых сплавов, применяемые в металлообработке, можно разделить на следующие основные группы: 1) пластинки для резцов, 2) матрицы, 3) фильеры, 4) шары. Рассмотрим особенности изготовления этих изделий.

1. Пластинки для резцов

Пластинки для резцов изготавливают либо индивидуально, т. е. из-под прессы получают пластинки нужной формы, либо от-

прессовывают большие прямоугольные пластины и уже механической обработкой получают изделия нужной формы.

Индивидуальная прессовка может быть признана целесообразной лишь для самых простых форм. Прессовку сложных форм значительно рациональнее осуществлять не индивидуально, так как индивидуальная прессовка таких изделий часто приводит к расслою и не является равномерной.

При спекании крупные изделия целесообразно укладывать в лодочку на ребро, мелкие — на плоскость. Однако это правило может сильно меняться в зависимости от вида изделий.

Крупные изделия обычно требуют более длительного времени для спекания. Для вольфрамовых сплавов разница в продолжительности спекания между мелкими и крупными изделиями много меньше, чем для титановых сплавов.

2. Матрицы

Эти виды изделий отличаются от пластинок тем, что они имеют цилиндрические отверстия, служащие рабочим каналом. Поэтому необходимо, чтобы канал был строго цилиндрическим (отсутствие эллипсности) и чистым.

В большинстве случаев для соблюдения первого условия не надо принимать никаких специальных мер: матрицы при спекании дают равномерную усадку, и рабочий канал сохраняет свою цилиндричность. Крупные матрицы, с рабочим каналом свыше 10 мм в диаметре, требуют применения графитовых стержней. Последние, точно рассчитанные по диаметру на усадку матрицы, вставляются при спекании внутрь канала.

Чтобы сохранить поверхность рабочего канала чистой, необходимо предотвращать попадание засыпки во время спекания в рабочий канал матрицы. С этой целью матрицы устанавливают для спекания на угольную пластинку и сверху закрывают такой же пластинкой, а затем уже их засыпают.

Очень важно (в том случае, если спекание ведется в водородной среде) создать вокруг матриц хорошую защиту от непосредственного воздействия пламени водорода, так как в этом случае будет происходить декарбонизация, что, в свою очередь, может привести к неравномерной усадке, к овалу по наружному диаметру и, следовательно, к затруднению при вставке матриц в стальную рубашку.

Прессуются матрицы индивидуально.

3. Фильеры

Разница в изготовлении матриц и фильер заключается лишь в меньшем размере фильер и в том, что самые малые фильеры делают слепыми, без рабочего отверстия, которое просверливают после спекания.

За границей в некоторых производствах для мельниц применяют не стальные шары, а шары из твердых сплавов.

Для изготовления их отпрессовывают сначала кубики и спекают их при низком температурном режиме (1000—1050°). Спеченные кубики опиливают на карборундовых кругах и затем уже спекают окончательно в графитовых формах.

За границей из металлокерамических сплавов производят метчики, фрезы и другие изделия, однако, методы изготовления таких сложных изделий здесь не описаны.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ТЕХНИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

Общие сведения

При производстве металлокерамических твердых сплавов и изделий из них технический контроль осуществляется:

- 1) химико-аналитическим контролем сырья и полуфабрикатов,
- 2) разведочным контролем,
- 3) испытанием готовой продукции.

Контроль первой группы имеет своим назначением проверить химический состав сырья, полуфабрикатов и в отдельных случаях готовой продукции. От сырья и полуфабрикатов отбирают средние пробы по установленным нормам и анализируют их в химической лаборатории.

Сущность контроля разведкой заключается в следующем. В производстве держат набор доброкачественных пригодных материалов. Когда поступает новая партия того или иного полуфабриката или сырья, то от этой партии отбирают пробу и из нее делают опытный образец сплава, проверяемый на установленные показатели (твердость, удельный вес и т. д.). Если образец по своим показателям отвечает техническим условиям, то партия полуфабриката пускается в производство.

На данной стадии развития производства твердых сплавов такой разведочный контроль является обязательным. Однако если бы технология была стандартна, то достаточно было бы фазного контроля, т. е. контроля отдельных партий сырья и полуфабрикатов на химический состав и физические показатели.

К третьему виду контроля относятся испытания резанием для определения режущих качеств сплава. Для этого составляют график $v=f(T)$ при обработке испытуемыми образцами чугуновых или стальных болванок.

Этот вид контроля служит таким образом для выявления рабочих свойств сплавов лишь резанием. Методов выявления других рабочих свойств, как, например, волоочильных, буровых и др., пока не разработано.

В готовой продукции определяется, кроме того, твердость, вязкость и удельный вес.

В некоторых случаях, несистематически, определяют теплопроводность, стойкость на истирание и магнитные свойства.

Методы определения твердости

Имеется два метода определения твердости:

- 1) метод определения поверхностной энергии,
- 2) метод определения величины остаточной деформации при вдавливании алмазного конуса или стального шарика.

К первой группе относятся методы царапания, шлифования, метод маятника и др. Ко второй группе методы Роквелла, Бринелля, Людвига и др. Наибольшее распространение получил метод Роквелла. Однако определение твердости по Роквеллу недостаточно показательно для твердых сплавов. Рассмотрим более подробно этот метод, а также метод царапания как наиболее полно отражающий свойства твердых сплавов.

Метод Роквелла

На описании метода останавливаться не будем, поскольку он общеизвестен. Напомним лишь, что в приборах Роквелла применяется конус круглого сечения с углами при вершине в 120° и со слегка закругленным острием. Испытания на приборе Роквелла производятся при нагрузке в 60, 100 и 150 кг. Наиболее распространено испытание при нагрузке в 60 кг, реже проводят испытания при нагрузке в 100 кг. Испытание твердых сплавов при нагрузке в 150 кг не производится.

Испытание твердости царапанием

Сущность этого метода заключается в том, что гладко отполированную поверхность испытуемого образца царапают алмазным острием при определенной нагрузке. Ширина образующейся при этом черты служит мерой твердости; чем выше твердость испытуемого сплава, тем меньше ширина черты, и наоборот.

Этот метод в особенности хорош для определения твердости изделий, предназначенных для обработки металлов резанием.

Как известно из термодинамики, всякая система стремится перейти в такое состояние, при котором свободная энергия будет иметь наименьшее значение. Поверхностные частицы обладают избытком свободной (потенциальной) энергии по сравнению с внутренними частицами. Этот избыток потенциальной энергии, отнесенный к единице поверхности, называется поверхностной энергией и характеризует прочность поверхностного слоя. •

Методом царапания определяется поверхностная энергия, или поверхностная прочность, испытываемого образца. Чем выше поверхностная энергия и, следовательно, прочность поверхности образца, тем больше удельная работа, которую необходимо затратить для того, чтобы снять с поверхности образца определенный объем вещества.

Эта удельная работа может быть выражена формулой

$$r = \frac{4 \cdot m \cdot P}{b^2 - c^2},$$

где m — угловой коэффициент прямой, выражающей зависимость силы, тянущей острие по образцу, от нагрузки,

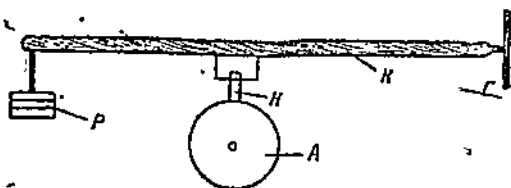
P — нагрузка на острие прибора,

b — ширина риски на образце,

c — коэффициент.

Определение стойкости на истирание

Достаточно точного способа определения стойкости на истирание нет. Примерная, сравнительная стойкость на истирание может быть определена на приборе Н. Ф. Правдюка. Схема этого прибора показана на фиг. 52. Принцип его работы состоит в том,



Фиг. 52. Принципиальная схема машины для испытания сплавов на износ конструкции
кнж. Н. Ф. Правдюка.

A — абразивный круг, K — рычаг, H — испытываемый образец, P — груз, G — крепление рычага.

что испытываемый образец, прижатый к вращающемуся абразивному кругу, подвергается истиранию этим кругом. Образец взвешивается до истирания и после истирания, и потеря в весе относится к единице площади. Этот способ может дать лишь самые приближенные результаты.

Другой, значительно более точный способ — это испытание

путем истирания металлическим диском и замер образовавшейся на испытуемом образце лунки.

Так как твердый сплав выше по твердости и стойкости, чем сталь, то для того чтобы стальной диск производил истирание твердого сплава, необходимо создать большую разницу между окружающими скоростями стального диска и испытуемого цилиндра из твердого сплава. Поэтому стальной диск должен иметь значительно больший диаметр, чем испытуемый образец.

Имеется много различных конструкций приборов, предназначенных для этой цели, но ни одна из них непригодна для испытания твердых сплавов без тех или иных изменений.

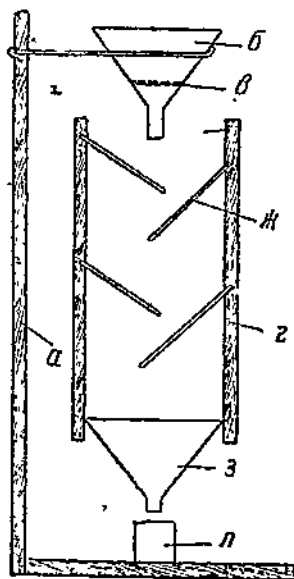
Определение удельного веса

Единственным практически применяемым способом определения удельного веса является гидростатический способ, т. е. определение его по потере веса в воде на химико-аналитических весах, либо на весах Вестфали.

Определение физической природы порошков

Под физической характеристикой порошка понимается комплекс свойств, определяемых крупностью зерен и их весом. Для контроля физической природы порошков определяют: 1) вес (объемный) насыпки или объем утряски; 2) удельный вес; 3) объемное число.

1. Под весом насыпки (или объемным весом) понимается вес свободно (без утрямки) насыпанного порошка в определенном объеме. Для определения этой величины применяется волюметр Скотта (фиг. 53). Порошок засыпают сверху через воронку. Проходя по стеклам, расположенным под углом одно к другому, порошок попадает в подставленную формочку и распределяется в ней горкой, которая срезается на уровне формочки. Затем оставшийся порошок взвешивают. Важнейшими факторами, влияющими на вес насыпки, являются: 1) химический состав порошка и связанный с ним удельный вес; 2) способность порошка образовывать так называемые мостики (пустоты, «каверны»); 3) расстояние от точки высыпания порошка до поверхности формочки; 4) верни-



Фиг. 53. Общий вид волюметра Скотта.

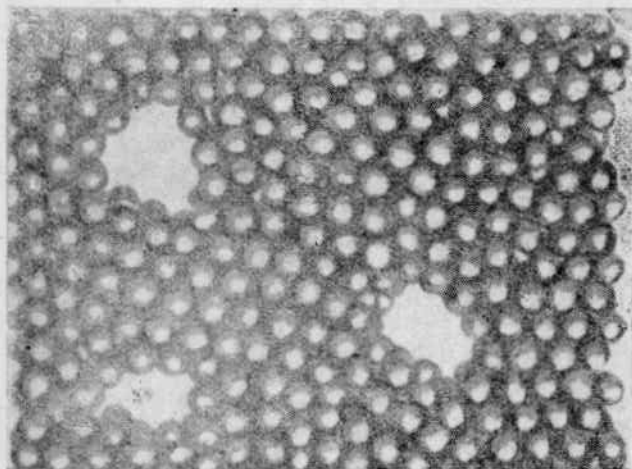
а—деревянная стойка, б—воронка, в—сетка, г—стеклодержатель, ж—стекла, з—воронка, д—формочка.

стость порошка; 5) метод заполнения формочки; 6) электростатические силы; 7) форма частиц порошка.

Вес насыпки тем больше, чем выше удельный вес порошка и больше расстояние от точки насыпки до формочки. Что касается зернистости, то здесь зависимость более сложная. Рассмотрим ее на следующем примере. Возьмем формочку в 1 см^3 и насыпем в нее дробь одинаковой величины. Обозначим объем, занятый дробью, через v_1 , а общий объем формочки через v_2 . Тогда $V = v_2 - v_1$ составит объем промежутков между дробинками.

С уменьшением величины дробинок эта величина будет уменьшаться и, следовательно, вес насыпанной дроби будет увеличиваться.

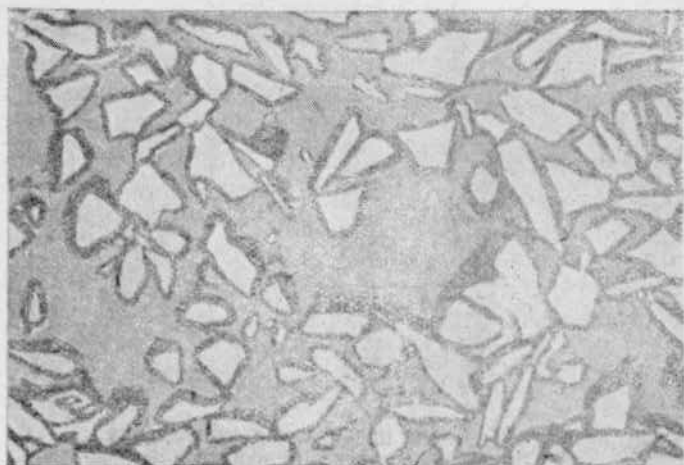
Примерно такую же картину мы получим и в случае металлических порошков, применяемых в производстве твердых сплавов, однако при условии, если порошок будет состоять из зерен одного диаметра. Если мы возьмем дробинки различной величины и насыпем их в ту же формочку, то вес увеличится вследствие того, что в промежутках между крупными дробинками расположатся дробинки более мелкие, и, следовательно, величина V уменьшится.



Фиг. 54. Общий вид мостиков в дроби (по Джонсу).

Можно подобрать дробь с таким набором дробинок, при котором получится наименьший объем при одном и том же весе вследствие максимального заполнения промежутков и падения величины V до минимума.

Эти рассуждения можно применить и к порошкам. Зернистость влияет весьма заметно на вес насыпки, и последний может колебаться в довольно широких пределах. Вес насыпки растет с уменьшением зернистости и с приближением величины V к оптимальной.



Фиг. 55. Общий вид мостиков в антраците (по Джонсу).

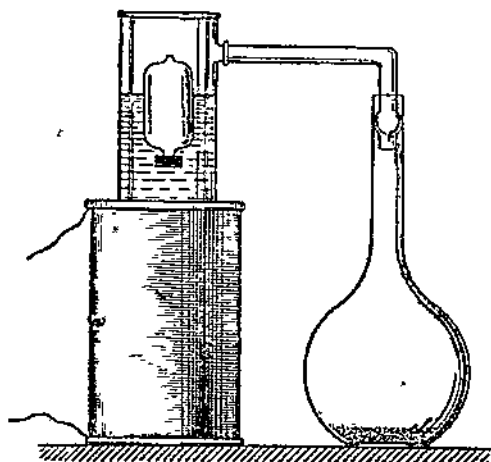
Необходимо далее остановиться на последнем факторе — способности образовывать мостики. На фиг. 54 показаны такие мостики из дроби, а на фиг. 55 — из антрацитового порошка. Образование их зависит главным образом от формы и удельного веса порошков, но установить какие-либо общие закономерности трудно. Несомненно одно, что наличие этих мостиков приводит к уменьшению веса насыпки.

Под объемом утряски понимается величина, представляющая собой объем плотно утрясенного порошка, взятого в определенной навеске. На объем утряски влияют те же факторы, что и на вес насыпки. Только фактор образования мостиков не играет уже здесь такой роли, так как при плотной утряске порошка мостики разрушаются. Чтобы найти объем утряски, определенную навеску порошка всыпают в мерный цилиндр и легко постукивают по цилиндру вдоль оси до получения постоянного объема.

Вес насыпки и объем утряски связаны между собой определенной зависимостью. Чем выше вес насыпки, тем меньше объем утряски.

2. Удельный вес порошков определяется в пикнометре по методу Гарднера. Этот метод несколько улучшен и приспособлен для

определения удельного веса таких порошков, как двуокись титана, инженерами В. Я. Рискиным и Медведевым. Сущность метода заключается в следующем.



Фиг. 56. Схема прибора для определения удельного веса порошков.

В пикнометр на 50 см³ всыпают навеску (вес может быть довольно разнообразным для различных материалов). Далее пикнометр ставят под колокол и откачивают из него воздух масляным насосом (с разрежением до 3 мм). После этого пикнометр заливают жидкостью (в частности, для TiO₂ — керосином) в таком количестве, чтобы достаточно хорошо закрыть навеску. Жидкость заливают при помощи электромагнитной катушки, которая при включении притягивает поплавок, а последний вытесняет жидкость в пикнометр. В таком виде пикнометру дают постоять несколько часов. После этого пикнометр освобождают от вакуумной системы и заливают этой же жидкостью до метки при помощи приборчика, показанного на фиг. 56.

Удельный вес порошка подсчитывается по формуле.

$$d = \frac{P \cdot S}{(P+K) - F},$$

здесь:

K — вес пикнометра с жидкостью без навески,

P — вес навески,

F — вес пикнометра с навеской и жидкостью,

S — удельный вес жидкости.

3. Под объемным числом понимают объем, который занимает порошок, взболтанный в жидкости и отстаившийся до постоянного объема. Объемное число характеризует макрозернистость порошка.

Технический контроль зернистости порошков

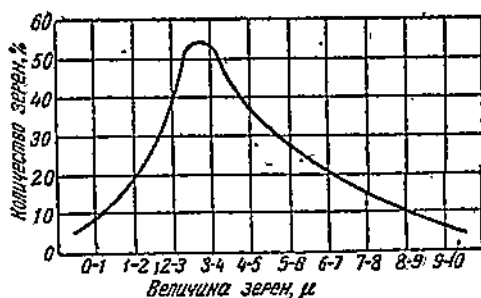
Из всех известных методов определения зернистости порошков — седиментационного (основанного на законе Стокса), адсорбционного (основанного на принципе увеличения адсорбции с увеличением поверхности) и микроскопического — практическое распространение в области твердых сплавов получил лишь последний.

Метод этот не является точным и может дать лишь более или менее приближенную (однако, практически достаточно точную) характеристику зернистости порошка.

Есть два способа контроля зернистости микроскопическим методом:

1) непосредственным наблюдением порошка на предметном стекле,

2) микроскопическим исследованием шлифа, приготовленного из металла (например, меди), в который выплавлен порошок.



Фиг. 57. Характеристическая кривая зернистости порошков.

По первому варианту порошок растирают в агатовой или ушмовой ступке со скипидаром, репейным или кедровым маслом, наносят растертый порошок на предметное стекло в каплю масла, покрывают покровным стеклом и наблюдают под микроскопом, снабженным микроскопической сеткой. Сначала подсчитывают общее количество зерен в поле зрения, потом подсчет ведут по отдельным классам зерен. Эти подсчеты выражаются в процентах к общему количеству зерен.

Далее составляют график: величина зерна — количество зерен данной величины в процентах, причем на оси абсцисс откладывают количество зерен, а на оси ординат — величину зерен в микрометрах.

ронах. Типичный вид кривой представлен на фиг. 57. Наблюдение ведут при 100—200-кратном увеличении.

Второй вариант — более сложный, но зато дает более точные результаты. Сущность его заключается в том, что порошок внедряется в бакелит, медь или какой-либо другой материал, а затем из него готовят шлиф, который и исследуется под микроскопом.

ЦНИЭЛ Комбината твердых сплавов предложила исследовать препараты порошков при 1000-кратном увеличении при комбинированном освещении.

Определение теплопроводности твердых сплавов

Имеется много способов определения теплопроводности, однако большинство из них требует применения длинных образцов круглого сечения. Это вносит большие затруднения в определение этим способом теплопроводности металлокерамических сплавов. Наиболее подходящим методом является метод Мак-Кенна, основанный на измерении количества тепла, прошедшего через испытуемый образец в единицу времени.

Лаборатория Комбината твердых сплавов предложила прибор для измерения тепла по этому способу, показанный на фиг. 58. Прибор состоит из нагревателя 1, наполненного жидкостью, вспомогательного резервуара 5 на гибком шланге для регулировки высоты жидкости в нагревателе, калориметра 2, крышки калориметра 3, термометров 6 и 7, мешалки 8, калориметра и змеевика 9 для подачи пара в нагреватель. Термометр калориметра 6 градуирован до 0,2°. Измерение производится следующим образом. Устанавливают образец 4 и калориметр 2 и подогревают нагреватель 1. Когда установится постоянная температура в нагревателе, надевают кожух 3 на калориметр и начинают отсчитывать температуру в калориметре через каждые 2—5 мин. в течение 30 минут.

Теплопроводность определяется на этом приборе по следующему уравнению:

$$k = \frac{Q \cdot l \cdot n}{(t_n - t_k) \tau \cdot S} \cdot 9,8,$$

где:

- Q — количество переданного калориметру тепла,
- l — длина образца,
- S — поперечное сечение образца,
- τ — время наблюдения,
- $t_n - t_k$ — средняя разность температур нагревателя и калориметра,
- $9,8$ — величина теплоемкости всей ртути.

Кривые нагрева калориметра могут быть выражены следующим уравнением:

$$\frac{dt}{d\tau} = A - Bt,$$

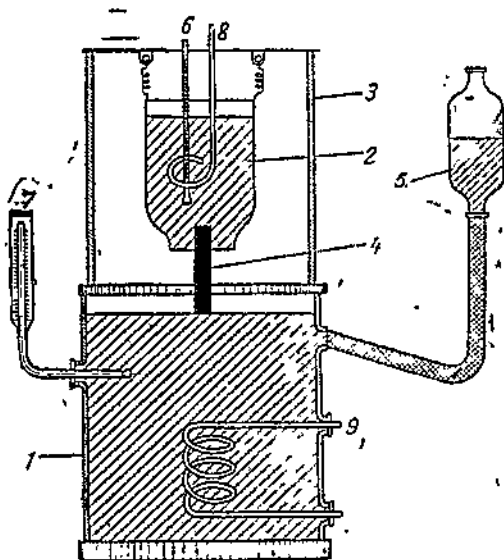
где A и B — некоторые постоянные, определяемые уравнениями:

$$A = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1 \cdot t_2 - \operatorname{tg} \alpha_2 \cdot t_1}{t_2 - t_1};$$

$$B = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1 - \operatorname{tg} \alpha_2}{t_2 - t_1},$$

где α_1 и α_2 — углы наклона касательных к кривым нагрева, вычерченные по данным опыта (в двух точках)

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dt}{d\tau}.$$



Фиг. 58. Схема прибора для определения теплопроводности сплавов.

Подставляя величины A и B в основное уравнение и, получив скорость подъема температуры, находим величину,

$$K = \frac{dt}{d\tau} = \frac{l \cdot C_{\text{кал.}}}{S(t_2 - t_1)},$$

по которой и определяем коэффициент теплопроводности.

$$K_1 = 1,23 K_2; K_3 = 0,41 K_2,$$

где:

K_1 — коэффициент теплопроводности сплавов типа «победит РЭ»,

K_2 — коэффициент теплопроводности железа,

K_3 — коэффициент теплопроводности сплавов победит а.

Преимущество этого метода заключается в том, что можно применять короткие образцы ($D=6$ мм; $l=30$ мм).

Существует более простой способ, позволяющий определять относительную теплопроводность в процентах с практически достаточной точностью. Метод этот заключается в следующем. На лист прессованного асбеста кладут голый конец термопары, другой конец термопары присоединяют к гальванометру. На спай термопары ставят одним концом образец, а второй конец образца прижимают постоянным грузом к трубке, по которой подается пар.

Момент прикосновения к образцу трубки, по которой подается пар, засекается на секундомере. Стрелка гальванометра с момента прикосновения начинает отклоняться. Через некоторое время, в момент установления температурного равновесия, стрелка останавливается. Этот момент также засекают по секундомеру.

Такое же измерение производят с эталоном. Введем следующие обозначения:

t_s — время от момента прикосновения трубки до момента установления теплового равновесия для эталона,

t_x — то же, для образца,

λ_s — удельная теплопроводность эталона,

λ_x — то же, для испытуемого образца.

Тогда относительная теплопроводность сплава выразится следующей формулой:

$$\lambda_x = \frac{t_s}{t_x} 100\%.$$

Металлографический контроль сплавов

Металлографическим контролем сплавов определяют степень пористости и наличие включений, характер зернистости, выявляют структуру составляющих и получают анализ порошка. Никаких особенностей в металлографическом анализе твердых сплавов (за исключением травителей) нет и приемы анализа те же, что и для других сплавов и металлов.

Металлографический анализ сплавов протекает в следующем порядке. Сначала приготавливают шлиф, затем травят его и, наконец, исследуют и снимают.

Если надо определить, есть ли пористость и включения, травление не применяется и шлиф рассматривается нетравленным.

Иногда полирование шлифов совмещают с травлением—так называемое-травящее полирование.

а) Приготовление шлифов.

Прежде всего анализируемый кусочек обтачивают на шлифовальном круге, чтобы получить плоскость. Полученную плоскость затем шлифуют на чугунных дисках, на поверхность которых прочно нанесена алмазная пыль или пыль карбида бора. Эта пыль рассортировывается на несколько классов (обычно на 5), путем отмучивания в воде:

I класс—5 мин. отстоя,

II класс—20 мин. отстоя,

III класс—1 час. отстоя,

IV класс—6 час. отстоя,

V класс—24 часа отстоя.

Шлифуют от руки либо при помощи прижимных приспособлений. Начинают шлифование на диске с пылью первого класса, а кончают на диске с пылью пятого класса. Часто шлифованием мож-

Таблица 7

Травители

№ по пор.	Реактив	Состав травителя	Действие травителя
1	Реактив Курбатова	Пикриновая кислота 2 г Едкий натр 24,5 г Вода 73,5 см ³	Карбиды остаются неокрашенными, твердый раствор окрашивается в темный цвет
2	Реактив Яцевича	Перекись водорода 10 см ³ 10%-ный раствор едкого натра—20 см ³ в воде	То же
3	Реактив Мураками	K ₄ (FeCN) ₆ 10 г NaOH 10 г Вода 100 см ³	То же
4	Царская водка	HCl 3 в. ч. HNO ₃ 1 в. ч. Глицерин 3 в. ч.	Карбиды окрашиваются в темный цвет, твердый раствор остается неокрашенным
5	Фтористоводородная кислота	HF 1 г H ₂ O 3 г	То же

но ограничиться, но иногда приходится прибегать еще и к полированию. Полируют сукном с помощью взмученного в воде минутника.

Приготовленный шлиф сушат фильтровальной бумагой и затем травят. Применяемые травители довольно разнообразны, но главным образом употребляются травители, приведенные в табл. 7.

Травящее полирование (сочиняет в одном процессе и полирование и травление. В этом случае шлиф обрабатывают сукном, смоченным одновременно минутником и травителем.

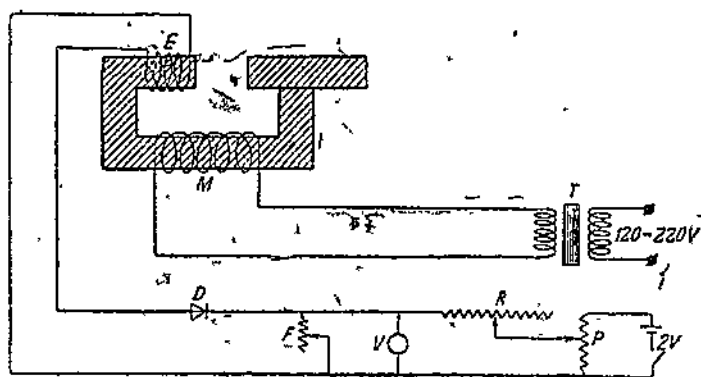
Контроль магнитных свойств сплавов

Магнитные свойства сплавов характеризуются: 1) магнитной проницаемостью, 2) магнитной восприимчивостью и 3) коэрцитивной силой.

До сих пор нет ни одного достаточно полно разработанного метода для определения абсолютных значений этих показателей. Комбинатом твердых сплавов разработан метод определения относительных магнитных показателей.

Аппарат для определения магнитных свойств (фиг. 59) состоит из намагничающего устройства, измерительной цепи и индикаторного устройства. Намагничивающая обмотка M питается через трансформатор T от нормальной сети городского переменного тока 120 в. Измерительная обмотка E включена через детектор D на милливольтметр V .

Электродвижущая сила, наведенная в измерительной обмотке, компенсируется постоянным током, источником которого служит аккумулятор на 2—4 в. Постоянный ток регулируется потенциометром P и реостатом R .



Фиг. 59. Принципиальная схема прибора для магнитного контроля сплавов.

Для измерения чувствительности аппарата параллельно милливольтметру включен шунт F . До испытания стрелка милливольтметра устанавливается на нулевую точку. Если внутрь катушки ввести магнитное тело, то стрелка милливольтметра отклонится, и тем больше, чем выше магнитная проницаемость испытуемого образца.

Установим предельное отклонение от эталонов сплавов и обозначим его через n_0 . Отклонение для испытуемых образцов обозначим через n_x . Тогда величина

$$N = \frac{n_0}{n_x}$$

будет характеризовать отклонение магнитных свойств от нормы. Значение величины N можно подобрать экспериментальным путем для разных марок сплавов.

Испытание резанием

Сущность испытания резанием заключается в составлении графика $V = f(T)$ для испытуемых резцов.

Для испытания от производственной партии отбирают пробные образцы, которые затем напавляют и затачивают по общепринятым правилам.

Испытание производится для вольфрамовых сплавов по чугуну с $H_B = 160-180$, а для титановых — по углеродистой стали с $\sigma_b = 60-70$.

Геометрия резца применяется следующая: $\phi = 45^\circ$, радиус закруглений вершины $r = 1,5-2$ мм. Остальные углы приводятся в табл. 8.

Таблица 8

Обрабатываемый материал	Углы резца		
	γ	α	λ
Чугун до $H_B = 200$	6	8	0
" " $H_B = 200-240$	6	6	0
Сталь до $\sigma_b = 50$	8	20	0
" " $\sigma_b = 50-60$	8	16	0
" " $\sigma_b = 60-80$	6	12	0
" " $\sigma_b = 81-100$	6	8	4
" " $\sigma_b = 101-140$	6	6	4

Испытание ведется после снятия корки, причем без охлаждения, всухую.

Вылет резца допускается не более его ширины. Скорости резания подбирают такие, чтобы стойкость резца до полного затупления была в пределах 10—40 мин.

Резец ставят на станок и замеряют время, которое он простоял до затупления при определенной скорости, затем резец перетачивают и проделывают ту же операцию уже на другой скорости, получая вторую точку.

О затуплении резца судят по критериям (признакам) затупления. Такими критериями служат:

а) Для работы по чугуну (РЭ8, РЭ6, рэникс, победит нормальный с выкелом и др.): 1) износ задней грани на 0,7 мм с незначительной луночкой на передней грани, доходящей до лезвия и слегка его разрушающей; 2) увеличение диаметра обрабатываемого изделия на 0,25—0,30 мм в результате износа задней грани; 3) повышение расхода мощности на 16—20%.

б) Для работы по стали (α-21, α-15 и др.): 1) износ задней грани на 0,4—0,5 мм с незначительной луночкой на передней грани, доходящей до лезвия и слегка его разрушающей; 2) повышение расхода энергии на 10—15%; 3) ухудшение качества обрабатываемой поверхности.

По найденным точкам строят график $V = f(T)$.

Для расчета принимается формула $V = \frac{A_x}{T^m}$.

Значения этих величин приведены в табл. 9.

Таблица 9

Сплав	Обрабатываемый материал	A_x	m
РЭ8	Чугун 160—180	117	$1/6$
Победит α-21	Сталь 60—70	210	$1/8$
„ α-15	„ 60—70	210	$1/8$

В заключение следует отметить, что на заводах твердых сплавов почти не внедрены такие методы контроля, как определение микротвердости и содержания углерода в готовой продукции. А между тем значение этих методов очень велико и их систематическое применение крайне необходимо.

Улучшение качества сплавов

Улучшение качества сплавов может идти по пути полного изменения технологии процесса или улучшения существующей технологии, путем введения в нее небольших изменений, не меняющих принципиальной схемы процесса.

Мероприятия по улучшению технологии сводятся в основном к следующему.

1. Улучшение процессов получения исходных металлических порошков. Здесь, прежде всего, необходи-

мо добиться стандартности и более мелкой зернистости исходных порошков. Достичь этого можно снижением температур восстановления и стандартизацией процессов, применяя вращающиеся печи, позволяющие вести восстановление при более низких температурах.

2. Улучшение размола и смешивания. Размол и особенно смешивание металлических порошков в жидких средах (спирте, ацетоне, бензоле и других органических жидкостях) протекает гораздо лучше, без комкования, и обеспечивает исключительную равномерность распределения. Применяя жидкий размол, можно получить высококачественные титановые сплавы.

Кроме того замечено, что размол в маленьких (10—20 л) мельницах идет при надлежащих условиях (набор шаров, скорость) значительно лучше, чем в больших мельницах (100—300 л).

3. Повышение качества смесей. При размоле исходных карбидов и смесей в стальных и в особенности железных мельницах смеси сильно загрязняются железом и другими примесями. Резко улучшается процесс с применением мельниц и шаров, изготовленных из твердых сплавов. Такая аппаратура успешно эксплуатируется за границей.

4. Улучшение прессования. Улучшения прессования можно достигнуть путем прессования смесей на широкой плоскости, а также применения двухстороннего прессования и перевода прессовки с индивидуальной на неиндивидуальную. Значительное улучшение может дать также применение автоматической развески порошков.

5. Улучшение спекания. Здесь прежде всего следует улучшить методы регулирования температуры печей и повысить стандартность газовой атмосферы. Для этого аппаратура печей должна быть усовершенствована.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ОРГАНИЗАЦИЯ И ЭКОНОМИКА ПРОИЗВОДСТВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Общие сведения

Для производства твердых сплавов требуются весьма дорогие и дефицитные материалы. Поэтому малейшее снижение качества твердых сплавов резко сказывается на повышении расхода дефицитного и дорогого сырья. Так, например, небольшое повышение хрупкости сплавов заметно снижает стойкость сплавов, их про-

изводительность и увеличивает удельный расход сплавов на единицу производственной работы. В силу этого вопросы качества в производстве твердых сплавов играют огромную роль с точки зрения общей экономики и общего баланса редких металлов в стране.

Необходимо отметить, что каждый килограмм вольфрама, введенный в металлокерамический сплав, примерно в 10 раз эффективнее килограмма вольфрама, введенного в быстрорежущую сталь.

Для получения надлежащего качества сплавов необходимо, чтобы техническая культура производства твердых сплавов была достаточно высокой, для чего следует обеспечить:

1) стандартизацию технологических процессов, 2) чистоту производства, 3) гибкость технологии, 4) достаточное количество квалифицированных кадров.

Стандартность технологических процессов

Под стандартностью технологических процессов понимается полная повторимость аналогичных процессов. Поясним это на примере. Алюминовая печь, снабженная автотерморегулятором, дает возможность поддерживать постоянную температуру в течение всего процесса и, следовательно, обеспечивает постоянство процесса спекания. При спекании изделий в печи Таммана добиться стандартности не удастся, так как в процессе ее работы выпорает угольная труба, изменяется ее сопротивление и, следовательно, колеблется температура.

Спекание изделий из РЭВ протекает всегда при более или менее одинаковых условиях, тогда как спекание изделий из рэнкса крайне нестандартно, и для каждой партии рэнкса приходится устанавливать свой режим.

Значение стандартности технологических процессов вполне определено — чем выше стандартность, тем меньше брак.

Основными путями стандартизации процессов являются:

- 1) максимальное упрощение технологии и сокращение количества операций,
- 2) улучшение фазного контроля.

Обеспечение чистоты на производстве

В производстве твердых сплавов чистота имеет исключительное значение. Это обусловливается спецификой производства твердых сплавов. Малейшие примеси (загрязнения), попавшие в твердые сплавы, могут привести к браку.

Чтобы обеспечить лабораторную «аптечную» чистоту, целесообразно облицевать стены производственных помещений кафелем,

полы — метлахской плиткой, а аппаратуру, применять со светлой поверхностью, например, покрытой алюминием.

В крупных мастерских твердых сплавов целесообразно иметь специальных людей, обязанных тщательно поддерживать чистоту, собирать пыль и отходы, содержащие ценные металлы. Необходимо помнить, что в калькуляции единицы продукции производства твердых сплавов основным элементом является стоимость материалов, а зарплата составляет небольшую величину, поэтому штат подсобных рабочих себя оправдывает.

Обеспечение максимальной гибкости технологии

Как уже выше отмечалось, большое значение имеет выпуск сплавов, соответствующий требованиям потребителя. Эти требования весьма разнообразны, поэтому применение очень ограниченного количества марок сплавов может привести к завышенному удельному расходу твердых сплавов, так как вероятность, что к тому или иному потребителю попадут непригодные или мало подходящие сплавы, сильно повышается при ограниченном количестве марок сплавов. Поясним это примером. Допустим два случая. В первом случае мы имеем пять потребителей, из которых один занят нефтяным бурением, другой — обработкой оптического стекла, третий — чистовой обработкой чугуна, четвертый — обработкой в тяжелых условиях машиноподелочных сталей и, наконец, пятый — чистовой обработкой легированных, закаленных сталей. Все пять потребителей располагают при этом сплавом одной марки, допустим РЭ8.

Во втором случае мы имеем тех же потребителей, но они располагают несколькими сплавами — РЭ8, РЭ3, РЭ6, титано-вольфрамовым сплавом с низким содержанием титана и сплавом α -21.

В первом случае сплавом РЭ8 приходится работать в совершенно различных условиях и, если этот сплав может дать хорошие результаты при нефтяном бурении, то при обработке сталей он даст уже пониженные показатели по стойкости, а при обработке стекла и совсем плохие. Все же работать им во всех этих случаях будет возможно, но эта работа приведет к завышенному удельному расходу твердого сплава на единицу работы.

Во втором случае каждому виду работы соответствует свой сплав. Так, например, для нефтяного бурения будет применен РЭ8, для обработки стекла РЭ3, для обработки чугуна РЭ6, для обработки машиноподелочных сталей низкотитановый сплав, а для обработки легированной стали α -21. В этом случае из сплавов удастся выжать максимальный эффект, и они не дадут повышенного удельного расхода на единицу работы.

Сама обработка сталей является весьма разнообразной областью в отношении состава сталей, вида их работы и условий обработки.

Если, например, сплав α -21 пригоден для чистовой обработки высоколегированных сталей, то он дает плохие результаты при обдирочной обработке вязких машиноподелочных сталей, где хорошие результаты получают со сплавом с низким содержанием титана.

Таким образом при высокой технической культуре производства ассортимент выпускаемых сплавов должен быть достаточно богат, а для обеспечения этого технология сплавов должна быть достаточно гибкой. Это означает, что она должна давать возможность, ничего или почти ничего не меняя в производстве, выпускать различные по составу сплавы. Достичь такой гибкости в технологии можно либо ее максимальным упрощением, либо максимальной универсальностью производственной аппаратуры.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

О НОВЕЙШИХ ПУТЯХ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛО-КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ И О НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМАХ

Новые методы изготовления сплавов

а) Варианты изготовления смесей

Здесь прежде всего необходимо отметить получение смесей из карбониллов. В этой области имеются кое-какие достижения, однако практическая сторона вопроса разработана пока очень слабо.

Необходимо далее отметить технологию, применяемую шведской фирмой при получении сплава «Сесо». Сущность метода заключается в следующем. Размешивают карбиды в растворе соды и в эту смесь вливают раствор соответствующей соли кобальта. Образуется карбонат кобальта, оседающий на кристаллах карбида. Полученную смесь промывают, сушат и прокаливают. В результате этого образуется смесь карбида с окисью кобальта, причем смесь весьма чистая, однородная и мелкодисперсная. Далее эту смесь восстанавливают водородом и размалывают в жидкой среде (спирте) на мельницах, армированных твердыми сплавами. В том случае, если карбиды молились в обычных стальных мельницах, их промывают подкисленной водой, чтобы удалить железо.

Некоторой разновидностью этого способа является смешение карбида с окисью кобальта с последующим восстановлением, перемолом и просеивом смеси.

Оба эти способа имеют то преимущество перед обычным механическим, что дают возможность получить весьма дисперсные

однородные смеси. Недостаток их — возможность получить смесь с грубым зерном и декарбонизовать карбиды во время восстановления смеси.

б) Варианты формирования изделий

Помимо описанного выше метода холодной прессовки, возможно применение метода горячей прессовки.

Сущность процесса горячего прессования состоит в том, что смесь засыпают в графитовую прессформу, нагревают ее электрическим током до температуры спекания данной смеси и в момент достижения этой температуры смесь прессуют. Таким образом при горячем прессовании отпадает целый ряд операций.

По другому варианту горячего прессования — прессформу делают токонепроводящей, а электрический ток пропускают через самый порошок.

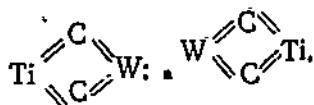
Преимущества горячего прессования заключаются, таким образом, в следующем: 1) оно позволяет применять порошки более грубые, не поддающиеся холодному прессованию, 2) механические свойства у горячепрессованных изделий получаются более высокими, 3) требуется значительно меньшее давление прессования, 4) плотность горячепрессованных изделий значительно выше.

Вместе с тем горячее прессование трудно осуществимо в массовом масштабе по конструктивным соображениям.

Разновидностями этого метода является прогрев прессуемого изделия в поле высокой частоты (метод Ульмана) или предварительная холодная подпрессовка с последующей горячей окончательной прессовкой. Однако все эти методы еще совершенно недоработаны.

в) Вариант получения сплавов

В последнее время значительный интерес вызвал способ получения сплавов Мак-Кена, отличающихся высокими качествами, но технология которых не имеет достаточно полного теоретического обоснования. Сущность этого метода заключается, по объяснениям Мак-Кена, в применении химического соединения $W\text{TiC}_2$ или $W_2\text{Ti}_2\text{C}_4$. Структурная формула этого соединения, по данным Мак-Кена, имеет вид



В этой формуле черточки представляют ионные или полярные связи, а точки — ковалентные или гомополярные связи. Это химическое соединение получается синтетически в расплавленном никеле при температуре выше 2000° . Роль никеля очень велика: он

способствует группировке атомов Ti, W и C в той форме, которая представлена приведенной выше формулой¹.

По окончании процессов образования карбидов полученной массы дают застыть и отделяют никель, обрабатывая массу растворами, не действующими на образовавшееся вещество $WTiC_2$. Исходной шихтой служат TiO_2 , W (в кусках) или WO_3 . Плавят шихту в тигле, сделанном из чистого графита, при температуре до 2100° и выдержке при этой температуре 7—8 час. В одном из своих патентов Мак-Кен рекомендует следующий состав шихты:

вольфрамовые стержни	1840 г
графит	800 "
Ni (Meltingstock)	2800 "

Полученная масса дробится, размалывается, обрабатывается соляной кислотой с небольшой добавкой азотной, затем раствором аммиака (для удаления WO_3), царской водкой и вновь аммиаком. Для удаления частиц свободного графита продукт обогащается на столах Вифлел. Дальнейший ход производственного процесса с этим веществом аналогичен общепринятому методу.

Сплавы, приготовленные на основе $WTiC_2$, отличаются меньшей теплопроводностью, более высокой прочностью, твердостью, большей стойкостью на износ (по данным Мак-Кена превосходят в 4—5 раз стойкость обычных титановых сплавов).

г) Вариант получения карбида титана —

Рассмотренные выше методы изготовления карбидов титана обладают крупными недостатками.

В поисках усовершенствования способа было предложено получать карбид титана из металлического титана. Для этого металлический титан получают из TiO_2 восстановлением его гидридом кальция. Полученный порошок титана замешивают затем с сажей и смесь подвергают карбонизации. Вследствие отсутствия кислорода в смеси процесс идет значительно легче, чем при карбонизации смеси ($TiO_2 + \text{сажа}$). На производстве этот метод не проверен, но отдельные лабораторные опыты дали хорошие результаты.

д) Вариант спекания

Большой интерес представляет проблема спекания сплавов в поле высокой частоты. Такое спекание дает возможность резко увеличить производительность, так как процесс в этом случае протекает в течение нескольких минут.

¹ Теоретические представления Мак-Кена по данному вопросу довольно поверхностны, недостаточно убедительны и требуют углубленной проработки.

Существование указанного выше соединения сомнительно, и последующими работами опровергается.

Усовершенствование аппаратуры

Аппаратура, применяемая в производстве твердых сплавов в СССР, во многих отношениях является еще несовершенной.

1. Для смешивания порошков окислов с сажей применяются либо шаровые мельницы, либо «пьяные бочки», либо шнековые смесители. Все разработанные в экспериментальном порядке конструкции смесителей отличаются весьма большой сложностью и громоздкостью. Необходимо работать над такой конструкцией шнекового смесителя, которая обеспечила бы быстрое и легкое получение действительно однородной смеси. Этого можно достигнуть путем снабжения смесительных аппаратов двумя шнеками, вращающимися во взаимно противоположных направлениях, или барабаном, вращающимся в направлении, противоположном вращению шнека.

2. В области формовочного оборудования необходимо разрешить задачу автоматического развешивания смесей и их засыпки в прессформы. Осложняет дело большая слеживаемость смесей, их большой насыпной вес, плотность и большой коэффициент трения о металл.

Кроме того, применяемые типы гидравлических прессов не отвечают задачам металлокерамического производства (односторонность прессовки, недостаточная производительность), и здесь требуется значительная работа конструкторов.

3. Печное оборудование является наиболее отсталым участком. Здесь прежде всего необходимо обратить внимание на автоматическое регулирование температуры. В применении к восстановительным и алундовым печам этот вопрос более или менее проработан, что же касается печей Таммана, то они оказываются обойденными. Можно предложить радиационные пирометры, включаемые в цепь печи через трансформатор.

Далее следует отметить необходимость повышения термостойкости печей Таммана для увеличения срока службы изоляции, а следовательно, и угольной трубы накала, а также для лучшей изоляции рабочего пространства печи от проникания азота воздуха, вредно влияющего при процессе карбонизации титана.

Вопрос о применении высокочастотных печей мало проработан, хотя и известно, что эти печи являются одними из самых совершенных.

Обычно применяемые печи — передвижки для восстановления кобальта и никеля — отличаются громоздкостью, большим расходом водорода и другими недостатками. Здесь необходимо работать над уменьшением габаритов печи, автоматизацией их работы и повышением производительности. Можно наметить применение коротких вращающихся барабанов с автоматической подачей окисла или соли.

О некоторых новых видах твердых сплавов

1. Ванадиевые твердые сплавы

В последнее время проведен ряд работ по замене вольфрама ванадием. Результаты этих работ сводятся к следующему.

1) Получены титано-ванадиевые сплавы с кобальтом с отношением карбида титана к карбиду ванадия 30:70 и 50:50 и с содержанием кобальта от 6 до 16%. Кроме того, получены ванадиевые сплавы с содержанием кобальта от 8 до 16%.

2) Характерным отличием технологии изготовления титано-ванадиевых сплавов (по сравнению с титано-вольфрамовыми) является большая скорость протекания процесса спекания, а для ванадиевых сплавов, кроме того, более низкая температура спекания (1200—1250°).

3) Как титано-ванадиевые, так и ванадиевые сплавы обладают очень малым удельным весом (5,5—5,7); их сопротивление изгибу лежит в пределах 60—75 кг/мм², а твердость $R_{св} = 89,5—90$.

4) Ванадиевые и титано-ванадиевые сплавы дают очень хорошие результаты при так называемой алмазной расточке сталей—высокую производительность и исключительно высокую чистоту поверхности.

Вместе с тем в силу хрупкости область применения этих сплавов весьма ограничена. Проблема технологии ванадиевых и титано-ванадиевых сплавов принципиально решена,—необходимо работать главным образом в направлении повышения вязкости сплава.

2. Сплавы с содержанием хрома

Металлокерамические сплавы с содержанием более или менее значительного количества хрома не получили пока широкого распространения в СССР, а за границей, по имеющимся данным, вообще не применяются. Это объясняется, повидимому, повышенной хрупкостью этих сплавов.

Применение хрома возможно в виде карбида как основной составной части сплава и в качестве элемента, вводимого в цементирующий металл.

В первом направлении проводились работы Комбинатом твердых сплавов НКЦМ, рядом заводов, ЦНИИТМАЦ. Получены сплавы, состоящие из TiC , Cr_3C_2 и Ni или Co .

Сплавы, основанные на системе $TiC—Cr_3C_2—Co$, дают удовлетворительные результаты, однако опыт изготовления таких сплавов крайне беден.

Сплав, основанный на системе $TiC—Cr_3C_2—Ni$ (долотит), с успехом применяется в нефтяном бурении. Применение долотита в металлообработке затруднено его повышенной хрупкостью. Изучение природы этих сплавов показывает, что значительного улуч-

шения качества добиться трудно в силу самой сущности природы сплава. Однако Лабораторией твердых сплавов Наркомата нефтяной промышленности в работе с этими сплавами достигнуты значительные успехи, и выпущенные ею пробные партии показали неплохие результаты при чистовой обработке сталей.

В ином направлении велись эксперименты на Московском комбинате твердых сплавов под руководством автора. Этими работами было проверено предложение инж. М. Г. Пекаря о получении металлокерамического сплава, основанного на одной из следующих систем:

- 1) карбид вольфрама — феррохром,
- 2) карбид вольфрама — карбид титана — феррохром.

Изучение этих сплавов показало полную возможность получения металлокерамических твердых сплавов, в которых в качестве цементирующего элемента применялся бы раздробленный и мелкий порошок феррохром.

Лучшие результаты показал второй вариант, основанный на системе $TiC-WC-FeCr$.

Такой сплав обладает весьма высокими режущими свойствами, в особенности по легированным сталям. К числу недостатков сплава следует отнести его повышенную хрупкость и необходимость продолжительного (3—4 часа) спекания при высокой температуре (около 1700°). Однако указанный сплав, по мнению автора, безусловно может быть улучшен при дальнейших работах над ним. Его качества могут быть повышены, если: 1) спекать его в вакууме или хотя бы в безуглеродистой атмосфере, 2) применять максимально чистый феррохром, 3) применять максимально тонкий порошок феррохрома, 4) применять карбид хрома с максимальным содержанием карбида Cr_3C_2 .

Вольфрамовые сплавы с двойным цементом

Исследования Лаборатории вольфрамового завода НКВ, проведенные инж. А. Н. Зеликманом, показали, что качества вольфрамоникелевых сплавов улучшаются, если вместо никеля применять двойной цемент — кобальт-никель. Улучшения заключаются в повышении плотности, вязкости и других свойств сплавов. Объясняется это повидимому тем, что растворимость карбида вольфрама в никеле выше, чем в кобальте; добавление кобальта к никелю приводит к снижению растворимости карбида вольфрама в никеле. Можно подобрать такое соотношение компонентов, при котором растворимость WC в цементе, состоящем из $Ni + Co$, будет не больше, чем в цементе, состоящем только из Co .

Сплав с цементом $Co-Ni$ является значительно менее чувствительным к составу засыпки, чем сплав с никелевым цементом, и может спекаться в обычной засыпке, применяемой для кобальтовольфрамовых сплавов. По предложению А. Н. Зеликмана были

сделаны опытные образцы указанных сплавов, показавшие высокие качества.

Суррогатные сплавы из отходов быстрорежущих сталей и их заменителей

Быстрорежущие стали и некоторые виды их заменителей имеют в своем составе тройные, сложные карбиды, в которые входят W, Cr, V, C. Путем весьма несложной кислотной переработки стружки этих сталей можно выделить эти карбиды в виде тонкого порошка.

Некоторыми работами последних лет доказана принципиальная возможность получения режущих сплавов из этих карбидов путем их прессовки и последующего спекания.

Полученные отдельные образцы имели твердость в пределах 82—84 ($R_{\text{Св0}}$), удельный вес 9,5—9,8 и нормальную макроструктуру, характерную для металлокерамических твердых сплавов.

Однако, и в теоретическом и в технологическом отношении этот вопрос требует еще серьезной и длительной проработки.

В заключение нельзя не отметить, что наше производство твердых сплавов в отношении номенклатуры все еще отстает от производств Америки и Швеции. Отсюда вытекает важнейшая задача — резкое расширение в ближайшее время номенклатуры титано-вольфрамовых сплавов.

Приложение 1

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ШКАЛА ТВЕРДОСТИ

Твердость по Роквеллу (шкала А)			Твердость по Бринеллю (нагрузка 3000 кг) <i>D=10 мм</i>		Твер- дость — по Виккер- су	Твер- дость по Шору
Давление в кг			диаметр отпечатка	число твердости		
150	100	60				
—	—	91	2,10	857	1 500	—
—	—	90	2,15	817	1 350	—
72	82	89	2,20	782	1 220	107
—	—	88	—	—	—	—
69	80	87	2,25	714	1 114	100
67	78	85	2,30	713	1 021	96
65	76	84	2,35	683	940	92
63	74	83	2,40	652	867	88
61	72	82	2,45	627	803	85
59	71	81	2,50	600	746	81
58	69	80	2,55	578	694	78

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ МЕТАЛЛО-КЕРАМИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Наименование сплава	С о с т а в						примеск
	W	Mo	Ti	Al	Co	Ni	
Победит нормальный	82,3—83,3	—	—	5,20	9,5—10	—	1,5
Победит РЭЗ	88,2—89,3	—	—	5,70	3,0—3,5	—	1,5
РЭЗ	86,7—87,3	—	—	5,30	6,0—6,5	—	1,5
РЭЗ	85,0—85,5	—	—	5,30	7,5—8,0	—	1,5
Победит α-15	71,8—73,3	—	14,5	—	6,5—7	—	1,5
α-21	62—65	0,8—1,5	16,5—18,5	7,45	6,5—7	—	1,5
Рэникс 6	86,5—87,3	—	—	5,3	—	5,7—6,2	1,5
12	81,96—81,04	—	—	5,04	—	11,5—12,0	1,5
Победит α-10	WC 80		TiC 10		Co 10		

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Наименование	Твердость С-60	Удельный вес	Сопротивление изгибу кг/мм ²	Теплопроводность по отношению к теплопроводности быстрорежущей стали
Победит нормальный	87	14,2	135	1,5—1,8
" РЭ1	89,5	14,9	105	1,0—1,2
" РЭ6	87,5	14,5	140	1,2—1,4
" РЭ8	87	14,3	150	1,4—1,5
Рэникс 6	89	14,7	125	1,2—1,3
" 12	88	14,3	130	1,5—1,6
Победит α 15	88	11,2—11,3	125	0,3—0,4
" α-21	89	10,5	110	0,2—0,25
" α-10	89	10,9—11,0	125—130	—

НОРМЫ РАСХОДА ВАЖНЕЙШИХ МАТЕРИАЛОВ НА 1 кг ПРОДУКЦИИ

Материалы и оборудование	Размерность	Тип сплава			
		РЭ8 и РЭ8	α-15	α-21	РН6
Вольфрамовый ангидрид	кг	1,40	1,40	1,35	1,48
Диоксид титана	"	—	0,25	0,30	—
Ламповая сажа	"	0,1	0,25	0,28	0,19
Голландская сажа	"	0,20	0,25	0,25	0,20
Оксид кобальта	"	0,16	0,18	0,20	—
Оксид никеля	"	—	—	—	0,16
Магнетит металлургический	"	0,15	—	—	0,15
Алюминий порошковый	"	—	0,15	0,20	0,08
Синтетический каучук	"	0,0045	0,006	0,0065	0,005
Авиационный бензин	л	0,100	0,120	0,130	0,105
Спирт для зам шивания	"	0,25	0,30	0,30	0,15
Водород	м ³	0,6	0,80	1,1	0,6
Синтовое полотно 200—300 м	м ²	0,010	0,015	0,018	0,010

Примечание. Нормы составлены автором на основе производственных данных Московского комбината твердых сплавов и мастерских твердых сплавов заводов НКВ.

ПОТРЕБНОСТЬ В АППАРАТУРЕ ДЛЯ ВЫПУСКА 1 кг ПРОДУКЦИИ

Наименование	Единица измерения	Тип сплава			
		РЭ8	РН6	К5	К15 и К21
Печи Таммана	Печесмены	0,25	0,30	0,40	0,50
Мельницы 100 л	Мельничосмены	0,012	0,014	0,016	0,018
Мельничные барабаны 10 л	Барабаносутки	0,22	0,22	0,30	0,35
Смесители 80 л или "пьяная бочка"	Смесительсмены	0,01	0,01	0,025	0,04
Сушильные шкафы	Метросмены	0,05	0,05	0,08	0,12
Станки механической обработки	Станкосмены	0,05	0,05	0,08	0,10
Прессы винтовые ручные	Прессосмены	0,01	0,01	0,012	0,015
Прессы гидравлические 80—100 т	То же	0,03	0,03	0,05	0,07
Восстановительная печь для восстановления кобальта или никеля. Длина печи 1,5 м	Печесутки	0,02	0,03	0,035	0,04
Аппарат для приготовления растворов каучука	Литросмены	0,1	0,1	0,12	0,14

Примечание. Нормативы составлены автором на основе производственных данных Московского комбината твердых сплавов и мастерских спекания заводов НКВ. Нормы составлены из расчета 8-часового рабочего дня и трехсменной работы.

Приложение 6

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА СЫРЬЕ И ПОЛУФАБРИКАТЫ

1. Вольфрамовый ангидрид

Остаток от гидрохлорирования	не более	0,10%
Полуторные окислы R_2O_3	"	0,05%
Сера	"	0,015%
Фосфор	"	0,25%
Мышьяк	"	0,015%
WO_3	не менее	99,8%
Насыпной вес	не более	29 г/куб. дюйм

2. Двуокись титана

ТlO ₂	не менее	95%
Окись железа	не более	0,2%
SiO ₂	"	0,2%
CaO	"	0,1%
MgO	"	0,1%
Сульфат SO ₄	"	2,0%
Фосфор P ₂ O ₅	"	0,08%
Растворимые в воде соли	"	0,5%
Al ₂ O ₃	"	0,3%

Остаток на сите 90 отверстий на 1 см²—не более 10%.

3. Окись кобальта

Щелочно-земляные и щелочные металлы в пересчете на сульфаты	не более	1,4%
Никель	"	1,5%
Fe + Mn	"	1,0%
Насыпной вес	"	6 г/куб. дюйм

4. Окись никеля

Щелочно-земляные и щелочные металлы в пересчете на сульфаты	не более	1,4%
Fe + Mn	"	1,0%
Насыпной вес	"	6—8 г/куб. дюйм

5. Ламповая сажа

Влага	не более	0,5%
Зольность	"	0,06%
Сера	"	0,1%
Летучие вещества	"	1,75%
Объем 1 г (сухой сажи)	"	7—10 см ³
Просев через сито № 100	"	100%

6. Синтетический каучук

Синтетический каучук должен быть рафинированным, приготовлен стержневым методом полимеризации, не должен содержать включений переработанной части металлического натрия и др. Цифровые характеристики должны укладываться в следующие пределы:

пластичность	0,46—0,66
содержание золы	не более 2,5%

7. Бензин

Для приготовления клея пригодны следующие сорта бензина: «колоша», «каучук», экстракционный, авиационный. Бензин должен отвечать следующим требованиям:

Удельный вес	0,685—0,745
Начало кипения	не ниже 45° для авиационного бензина
"	" 80° для остальных
Выкипаемость до 100°:	
для бензина „экстра“	не менее 98%
Выкипаемость до 110°:	
для бензина „колоша“	" 95%
Выкипаемость до 120°:	
для бензина „колоша“ и „каучук“	" 97,5%
Остаток в колбе после выкипания:	
для бензина „экстра“	не более 1%
для бензинов „колоша“ и „каучук“	" 1,5%

Наиболее пригодными сортами для производства считаются сорта авиационный и экстракционный.

8. Кобальт, никель

Содержание кислорода не более 20%
Зернистость 0—1 м „ 100%

9. Вольфрам

Содержание общего углерода не более 1,2%
„ кислорода „ 0,5%

10. Карбид вольфрама

а) Для сплавов РН6

Содержание общего углерода 5,70—5,75%
свободного углерода не более 0,15%
Зернистость;
до 1 м не менее 80%
свыше 4 м не более 10%

б) Для остальных сплавов

Содержание общего углерода 5,75—6,00%
свободного углерода не более 0,15%
Зернистость: та же, что и для РН6

11. Карбид титана

Содержание общего углерода не менее 17,00
свободного углерода не более 2,00%

Приложение 7

ТАБЛИЦА ВЫБОРА НАИБОЛЕЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СПЛАВОВ

Род обработки	Обрабатываемый материал					
	чугун	твердые цветные металлы	мягкие цветные металлы	обычные стали	легирован- ные стали	керамиче- ский уголь
Грубая	РЭ12 РЭ15	РН6 РЭ8 ПН8	РЭН6	α-10	α-15 α-10	РЭЗ
Обдирка	РЭ8 РЭ12 ПН8	РЭ8 ПН8 РЭН6	РЭН6	α-10	α-10	РЭЗ
Получистовая	РН6 РЭ8 ПН8	РЭН6 РЭ8 ПН8	РЭН6	α-15	α-15	РЭЗ
Чистовая	РН6	РЭН6	РЭН6	α-15 α-21 α-21	α-15 α-21 α-21	РЭЗ
Отделочная	—	РЭН6	РЭН6	Сергонит α-21	Сергонит α-21	РЭЗ
Штамповка	РЭН6	РЭ12	РЭ8 РН6	—	—	—
Волочение	—	ПН8 РЭ8 РЭН6	РЭ8 ПН8 РЭН6	РЭЗ	РЭЗ	—

О НЕКОТОРЫХ ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ТИТАНО-ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ

Приводимая ниже технология позволяет получить титано-вольфрамовые сплавы весьма высокого качества, намного превосходящие обычные сплавы типа γ -15, α -21.

Эта технология имеет следующие особенности:

1. Получение вольфрама

Шихта WO_3 + сажа с некоторым избытком сажи восстанавливается во вращающихся ретортных печах при несколько пониженной температуре. Это дает возможность получить весьма мелкие порошки вольфрама; вследствие того что избыток сажи и непрерывное перемещение шихты препятствуют росту зерен.

2. Применение сложного карбида

Применение сложного двойного карбида $WC - TiC$ дает возможность снизить температуру и продолжительность спекания, а следовательно, и улучшить структуру сплавов.

Сложный карбид может быть получен в двух вариантах:

а) из шихты TiC + сажа + WC ,

б) из шихты TiO_2 + сажа + W .

Второй вариант значительно упрощает технологию, так как исключаются операции предварительного получения TiC , WC .

Как известно, получение доброкачественного карбида титана сопряжено с рядом больших трудностей. Успешные работы в этом направлении проводятся М. М. Бабичем, которому удалось получить весьма удовлетворительные результаты.

Весьма важно для получения двойного карбида тщательно герметизировать печь и изолировать азот.

Улучшение процесса спекания с применением двойного карбида объясняется, очевидно, тем, что в процессе изготовления двойного карбида уже образуется твердый раствор карбидов, что и облегчает спекание.

3. Очистка металлов от железа

В процессе размола WC , TiC или двойного карбида происходит их обогащение железом. Значительное улучшение качества сплавов достигается отмывкой железа разбавленной соляной кислотой и последующей промывкой карбидов дистиллированной водой и сушкой.

¹ В момент сдачи рукописи в набор автор получил возможность детально ознакомиться с новейшими данными технологии изготовления высококачественных титано-вольфрамовых сплавов.

4. Введение кобальта из карбонатов

Большое преимущество перед обычным методом осаждения кобальта на карбиде из аммиачных растворов цинком имеет метод осаждения карбоната кобальта.

Двойной карбид размешивают с раствором соды и в реактор вливают хлористый кобальт. При этом образуется смесь карбида с карбонатом кобальта CoCO_3 . Эту смесь подвергают тщательной промывке дистиллированной водой, сушке сначала в шкафу и затем в токе водорода с последующим восстановлением водородом.

После длительного размола преимущество такого способа заключается в том, что устраняется загрязнение цинком и осаждение карбоната идет более равномерно.

5. Длительные размолы порошков

Продолжительные размолы порошков WC , TiC или двойного карбида дают возможность получить весьма дисперсные порошки, что очень благоприятно отражается на структуре сплавов и их физико-механических свойствах.

6. Приготовление окончательной смеси

Для получения высококачественной смеси двойного карбида с карбонатом кобальта необходимо обеспечить большую равномерность смеси. Это достигается весьма длительным размолотом смеси в мельничных барабанах, выложенных плитками из твердых сплавов, и с помощью шаров из твердых сплавов, в среде воды или спирта с последующей сушкой смеси и ее просевом.

Приложение 9

О НОВЫХ ОБОЗНАЧЕНИЯХ СПЛАВОВ

К моменту сдачи рукописи в печать Государственной Комиссией по стандартизации были разработаны новые обозначения сплавов. Эти обозначения должны в ближайшее время войти в ОСТ. По новой номенклатуре обозначение складывается из букв и цифр.

Вольфрамовые сплавы обозначаются двумя буквами — В и К или Н. Буква В относится к вольфраму, а К или Н — к кобальту или никелю. После буквы К или Н ставится цифра, указывающая на процентное содержание металла.

Таким образом выпускаемые в настоящее время вольфрамовые сплавы получают следующие обозначения:

Победит нормальный	ВК10
Победит РЭ8	ВК8
Победит РЭ8	ВК8
Рэнникс 6	ВН6

Титано-вольфрамовые сплавы обозначаются тремя буквами и двумя цифрами. Одна буква относится к титану, одна к вольфраму и одна к вспомогательному металлу. Одна из цифр указывает процентное содержание титана, а другая — процентное содержание вспомогательного металла. Современные сплавы будут иметь следующие обозначения:

Победит α-15	T15BK7
Победит α-21	T21BK7
Победит α-10	T10BK10

ЛИТЕРАТУРА

1. Brantley, A. Beckmann, J. Amer. Chem. Soc. 527, 1930.
2. Меерсон Г. А., «Журнал Русского физико-химического общества», № 8, 1928 г.
3. Sykes, Trans. of the Amer. Soc. for Steel Treating, vol. V II, 1930.
4. Меерсон, Г. А. и Липкес, Я. М., Журнал прикладной химии XII, 1759 (1939) и XIV, № 3, 1941 г.
5. Hardy and I. K. Hardy, Rhil. Mag. 32—48, 1910.
6. Бальшин, Ю. М., Металлокерамика, 1938 г.
7. L. Schlecht, W. Schubard u. Duftschmidt Z. f. Electrochemie, 32, 1931 г.
8. Hardy, Metall Progress, 22 (1), 32—80, 1932.
9. K. Endell, Metall u. Erz, 18, 169—177, 1921.
10. G. Tammann, Z. f. Metallkunde, 22, 224—6, 1930.
11. Takeda, I. Amer. Ch. Soc., 530, 1935.
12. Рискин, В. Я., «Редкие металлы», № 3, 1934 г.
13. Уманский, Сборник работ Института стали, вып. XV, 1939 г.
14. Бруштейн, Режущие свойства сплава сергонит, 1938 г.
15. Смиритель, Обзор металлургических свойств вольфрама и его применение в промышленности, 1926 г.
16. Бальшин, Ю. М., Металлокерамика, 1938.
17. Слауни—Раковский, Металлокерамика, 1937.
18. Раковский, В. С., Основы производства твердых сплавов, 1938.
19. Раковский, В. С., Производство твердых сплавов, 1938.
20. Крестовников А. П. и Шахов А. С., Термодинамика и физико-химические свойства редких металлов, 1939.
21. Джонс, В. Д., Основы порошковой металлургии, 1940.
22. Зарубин, Н. М. и Козыцкий, А. П., Производство тугоплавких металлов, 1941.
23. Смиритель, Примеси в металлах, 1933.
24. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, 1938.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Общие сведения	4
Глава первая. Физико-химические основы важнейших операций изготовления сплавов	7
Технологическая схема изготовления сплавов	7
Получение чистых металлов	8
Получение карбидов	17
Размол	22
Введение вспомогательного металла	23
Прессование	26
Спекание	32
Спекание сплавов систем $W-C-Co$ и $W-C-Mi$	35
Спекание сплавов системы $WC-TiC-Co$	38
Глава вторая. Свойства твердых сплавов	42
Общие сведения	42
Твердость и вязкость	42
Истираемость сплавов	45
Удельный вес	47
Теплопроводность	49
Красностойкость	49
Режущие свойства	50
Макроструктура сплавов	53
Глава третья. Технология изготовления сплавов	54
Аппаратура производства	54
Общие сведения	54
Размольные барабаны	55
Смесительные аппараты	59
Сита	61
Прессы и прессформы	62
Сушильные шкафы	64
Станки механической обработки	65
Восстановительные печи	67
Алундовые печи	68
Печи Таммана	70
Регулирующие устройства к печам	71
Производство водорода	74
Применение спирта в качестве защитной атмосферы	79
Вакуумная аппаратура	82
Описание технологии важнейших сплавов	83
Общие сведения	83
Получение вольфрама	83
Получение карбида вольфрама	84
Получение карбида титана	85

Приготовление механических смесей	88
Приготовление смесей химическим способом	99
Замешивание с клеем	90
Прессование	90
Первое спекание	92
Второе спекание	92
Сравнение механического и химического способов	94
Основные виды брака в производстве и их причины	94
Особенности технологии изготовления отдельных изделий	102
Глава четвертая. Технический контроль	104
Общие сведения	104
Методы определения твердости	105
Определение стойкости на истирание	108
Определение удельного веса	107
Определение физической природы порошков	107
Технический контроль зернистости порошков	111
Определение теплопроводности твердых сплавов	112
Металлографический контроль сплавов	114
Контроль магнитных свойств сплавов	116
Испытание резанием	117
Улучшение качества сплавов	118
Глава пятая. Организация и экономика производства твердых сплавов	119
Общие сведения	119
Стандартность технологических процессов	120
Обеспечение чистоты на производстве	120
Обеспечение максимальной гибкости технологии	121
Глава шестая. О новейших путях развития производства металло-керамических твердых сплавов и о научно-технических проблемах	122
Новые методы изготовления сплавов	122
Усовершенствование аппаратуры	125
О некоторых новых видах твердых сплавов	126
Приложение 1. Сравнительная шкала твердости	128
Приложение 2. Химический состав отечественных металло-керамических сплавов	129
Приложение 3. Физико-механические свойства отечественных твердых сплавов	130
Приложение 4. Нормы расхода материалов на 1 кг продукции	130
Приложение 5. Потребность в аппаратуре для выпуска 1 кг продукции	131
Приложение 6. Технические условия на сырье и полуфабрикаты	131
Приложение 7. Таблица выбора наиболее эффективных сплавов	133
Приложение 8. О некоторых принципиальных особенностях технологии изготовления высококачественных титано-вольфрамовых сплавов	134
О новых обозначениях сплавов	135