

УДК 621. 762. 4

Л.Бодрова, канд. техн. наук; Г.Крамар, канд. техн. наук; В.Лазарюк, І.Самогальський, Я.Загуляк

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

БЕЗВОЛЬФРАМОВІ ТВЕРДІ СПЛАВИ. СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ

Розглянуто сучасний стан розвитку безвольфрамових твердих сплавів на полікарбідній, оксидно- та карбонітридній тугоплавких основах та напрямки їх удосконалення шляхом використання нових нетрадиційних технологічних підходів.

Спечені тверді сплави на основі карбіду вольфраму є основним інструментальним матеріалом сучасної металообробки.

В умовах ефективної роботи промислових підприємств необхідність у твердих сплавах постійно зростає і задовольнити її стає все важче у зв'язку з дефіцитом його основних складників. Тому економія вольфраму є однією з найважливіших проблем світового інструментального виробництва. В Україні її ускладнює недостатня сировинна база.

Крім того, створення нової сучасної техніки для екстремальних умов експлуатації висуває підвищені вимоги до зносо-, жаро- та теплостійкості твердих сплавів і зумовлює інтенсивні пошуки нових марок твердих сплавів, що не містять вольфраму. Основним складником карбідної основи таких сплавів, як правило, є тугоплавкі сполуки титану - карбіди, карбонітриди, які за своїми фізико-механічними властивостями наближаються до карбіду вольфраму та його сплавів, проте є дешевшими та доступнішими.

У вітчизняній промисловості сплави такого складу одержали назву безвольфрамових твердих сплавів (БВТС), а у світовій практиці їх відносять до групи керметів.

Перші сплави на основі карбіду титану з нікелем для різання сталі при високих швидкостях з'явилися ще у 30-і роки, проте через деякий час їх витіснили з ринку металообробки міцніші сплави TiC-WC-Co та TiC-WC-TaC-Co [1].

У 1931 році Шварцкопф із співробітниками фірми Metalwerk Plansee почав виробництво сплаву під назвою "Titanum", до складу якого входили: Mo₂C - 42,5%; TiC - 42,5%; Ni 14%; Cr - 1% [2]. Цей сплав виявився стійким до кратер-зношування при обробці різанням, проте був досить крихким і не відповідав технологічним вимогам того періоду.

Одночасно у СРСР у дослідному варіанті був створений сплав на основі карбідів титану та молібдену з нікелевою зв'язкою під назвою "сергоніт". Роботи над створенням твердих сплавів виконувалися на Московському електроламповому заводі під керівництвом Меєрсона Г. А., а в далі - на Московському комбінаті твердих сплавів [3].

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

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

У 1938 р. Кіффер і співробітники, вдосконалюючи БВТС, запропонували свій склад сплаву: TiC-VC-Fe (Co, Ni). Ще пізніше, у період Вітчизняної війни 1941-1944 років, у Німеччині в зв'язку з нестачею вольфраму проводиться інтенсивний пошук його заміників, внаслідок чого створюються нові марки сплавів для різання та пар тертя. Оптимальним за експлуатаційними властивостями виявився сплав такого складу - 44% TiC; 47% VC; 3% Fe; 3% Ni і 3% Cr₃C₂.

У 1946-1951 рр. Шварцкопф на Metalwerk Plansee запропонував сплав на основі TiC з нікель-кобальтовою зв'язкою, якому присвоїли марку WZ. У цей же час фірмою Carboly (США) були розроблені сплави Cr₃C₂-Ni для використання у вимірювальних інструментах і для роботи в умовах підвищеної корозії. Оптимальний склад сплаву міс-

тив 83% Cr₃C₂, 15% Ni і 2% W. На цей же період припадають перші повідомлення про Kentanium (TiC, TaC, NbC, Co(Ni)).

Друга хвиля розвитку сплавів належить до післявоєнних років, коли фірма "Ford Motor Co" повідомила про різальний матеріал на основі карбиду титану, що суттєво перевищує різальні властивості сплавів на основі карбиду вольфраму [1].

У кінці 50-х років лабораторія фірми Ford Manufacturing Process запропонувала сплав TiC-Mo₂C-Ni з дрібнозернистою структурою, яку одержували шляхом регулювання кількості добавок Mo і Mo₂C. Такий сплав знайшов використання при високошвидкісній чистовій обробці сталей [2].

У період 1968-70 рр. Kiffer і Ettmayer показали, що карбонітрид Ti(C,N) можна використовувати як тверду основу в сплавах з нікелевою зв'язкою і добавками Mo-Mo₂C.

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

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

У 1979-80 роках фірма "Mitsubishi" випустила твердий сплав "Cermets", основою якого є Ti(C, N) із зв'язкою Ni-Mo₂C. Сплави такого складу добре протистояли високо-температурним навантаженням. І вже через декілька років тверді сплави групи "Cermets" надійшли на світовий ринок.

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

Основні групи керметів виробництва Японії, за даними [5], подані в табл. 1.

У 1988 році дослідники Kolaska і Ettmayer [2] встановили, що сплави на полікарбідній і нітридній основах (Ti, Ta, Nb, V, Mo, W) (CN) з комплексною металічною зв'язкою Ni-Co-Ti-AlN серед керметів відзначаються найкращими пружними характеристиками, міцністю та зносостійкістю.

У цей період наукові роботи з керметів досягли свого піку. Важливими напрямками у розвитку інструментального виробництва, на думку академіка І.М.Федорченка [4], є: створення твердих і надтвердих сплавів, що працюють при швидкостях різання до 250 м/хв; покращення різальних властивостей твердих сплавів на основі карбідів вольфраму, титану, танталу, ніобію з вмістом Co 3-25 % за рахунок зменшення розміру карбідних зерен до 0,2-1,0 мкм (замість 1,3-1,5 мкм); часткова заміна гексагональної фази карбиду вольфраму на кубічну завдяки введенню ренію замість кобальту; розробка нових зв'язок для повної або часткової заміни кобальту на нікель або залізо.

Переваги сплавів на основі карбиду титану найбільш повно підкреслив Голова відомого американського концерну Adamas Carbide Corp, Каліш [1]: високий опір утворенню наросту на різальному лезі, а також лункоутворенню, який вищий, ніж у звичайних марок сплавів на основі карбиду вольфраму і навіть мінералокераміки. Завдяки високому опорі зношуванню при різанні сталі такий інструмент найбільш придатний для фінішних операцій, коли потрібно чітко дотримуватись допусків на розміри. Крім того, інструмент дає таку високу чистоту поверхні деталей, яку одержують лише при шліфуванні. Швидкості різання приблизно такі ж, як при використанні мінералокераміки, проте вища міцність дозволяє застосовувати інструмент у більш складних умовах різання. Сплави на основі карбиду титану можна використовувати у ширшому діапазоні швидкостей різання, ніж стандартні сплави на основі карбиду вольфраму або мінералокераміку. Жаростійкість БВТС значно вища, ніж у сплавів вольфрамо-кобальтової групи, причому тонка оксидна плівка, що утворюється на поверхні виробів при високих температурах, відіграє у процесі експлуатації роль твердої змазки. Завдяки цьому сплави мають низький коефіцієнт тертя і високу зносостійкість. Крім того, БВТС мають низьку аддитивну густину, що дозволяє з 1 кг сплаву отримувати у 3 рази більше продукції.

Кермети на основі карбіду титану (виробництво Японії)

Фірма-виробник	Торговельна марка	Склад, %				Твердість за Роквеллом	Густина, г/см ³	Границя міцності при згинанні $\sigma_{зг}$, МПа
		TiC	NbC	TaC	Інші карбіди			
"Сумімото електрик індастріз"	TiC1S	+	+	+	+	92-93	5,7	1100-1500
	TiC2S	+	+	+	+	91-92	6,7	1250-1700
	TiC3S	+	+	+	+	90-91	5,9	1700-1900
	T12A	+	+	+	+	91,8-92,3	7,1	1500-1900
"Тосіба тангеллой"	Tung TiCTC2	80	10	10	-	92-93	5,7	1000-1200
	Tung TiCTC ₈	75	15	10	-	91-92	5,9	1200-1400
	X407	+	+	+	-	91-92	6,45	1400-1600
"Міцубісі метал"	Himet S3H	+	+	+	+	92,0	5,65	1300
	Himet S4H	+	+	+	+	91,5	5,7	1500
	Himet S5H	+	+	+	+	91,0	7,2	1600
"Дайжест індастріз"	S i Z	+	+	+	-	91,0	7,3	-
	NIT	+	+	+	-	91,8	7,0	-
"Ніхон токуеу тугіо"	T1	+	+	+	+	93-94	5,4	850-1000
	T2	+	+	+	+	93,5-94,5	5,9	700-800
	T3	+	+	+	+	92-93	5,6	1100-1300
	T4	+	+	+	+	92-93	6,3	1200-1400
	T5	+	+	+	+	92-93	6,3	1400-1600
	M20	+	+	+	+	91,0	-	1100
"Ніппон тангстен"	MPC-BX	71	11	9	-	92,0-92,8	5,9	1200-1600
	Dux 30	+	+	+	-	92,0	6,5	1500
	Dux 40	+	+	+	-	91,5	6,6	1700
"Тоз яхін"	CH30	+	-	-	+	92,0	-	1300
	CH40	+	+	+	+	91,5	8,3	1450
	CH50	+	+	+	+	91,0	8,3	1550
	CH60	+	-	-	+	91,6	-	1780
	CH400	+	+	+	+	92,0	8,0	1700

Примітка. Знак "+" означає наявність основних та інших карбідів у складі кермета; знак "-" вказує на їх відсутність.

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

Системі TiC-Ni-Mo присвячено ряд робіт. У [6] досліджено зміну твердості сплавів TiC - 30 % Ni і TiC - 25 % Ni - 5 % Mo при отриманні дрібнозернистої структури з розміром зерна TiC 0,1-1,5 мкм шляхом легування, порівняно з промисловими марками сплавів. Виявлено, що навіть при зменшенні кількості карбідної фази твердість залишається на рівні 90...93 HRA.

У [7] розглянуто різні способи отримання твердого сплаву TiC-Ni-Mo: самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС), рідиннофазове спікання (РФС) і просочування карбідного каркасу Ni-Mo розплавом (ПКК) та їх вплив на фазовий склад та мікроструктуру. Найбільш прийнятним, з точки зору отримання високоміцного кермету, є РФС, під час якого утворюється дрібнозерниста (середній розмір карбідних зерен - 1,6 мкм) однорідна мікроструктура. Крім того, цементуюча зв'язка сплаву містить мо-

лібден, який аналогічно титану, сприяє її зміцненню. Багато молібдену і в периферійній зоні карбідних зерен, що важливо для повного змочування їх зв'язкою. Зниження масової частки молібдену в оболонці до 40 % приводить до коалесценції карбідних зерен навіть при надлишку рідкої фази.

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

Ефективним виявилось і легування карбіду титану карбідоутворюючими металами 4-6 груп [8] або їх карбідами. Так, заміна 1-2 % TiC на ZrC або HfC підвищує високотемпературну міцність та мікротвердість кермету приблизно на 13 %, міцність на згин - на 23 %. Крім того, добавка ZrC помітно гальмує генерування тріщин. У присутності добавок Zr, V, Hf, Ta формується особлива дрібнозерниста структура сплаву. Механічні характеристики сплавів на основі TiC із введенням до 20-30% NbC зростають - твердість на 1 од. HRA, $\sigma_{зг}$ - на 100...150 МПа. При легуванні сплаву 20 ваг. % Mo_2C він втрачає свої переваги в умовах роботи з різкими теплозмінами [9].

На початку 70-х років під керівництвом проф. Самсонова Г.В. були проведені дослідження по впливу легування твердої фази карбіду титану карбідами Nb, Mo, V у широкій області від $Ti_{0,98}Me_{0,02}C$ до $Ti_{0,75}Me_{0,25}C$. Встановлено, [10, 11], що ці карбіди сприяють підвищенню твердості, границі міцності на згин, а також ударної в'язкості.

Особливо перспективними виявилися БВТС на основі карбіду ніобію [12], а також карбіду ніобію з карбідом танталу або карбідом гафнію [13].

Відомо [14], що V і Cr додають до сплаву як інгібітори росту зерна. Таким композиціям присвячено ряд робіт [15-19]. Як інструментальний матеріал для обробки вуглецевих та легованих сталей пропонується БВТС на подвійній карбідній основі TiC-VC з Ni-Cr зв'язкою [20]. Мікроструктура таких сплавів має чітко виражений кільцевий характер, тобто серцевина - це $(Ti, V)C$, периферійний шар - $(Ti, V, Cr)C$, а зв'язка - твердий розчин Ni-Cr, у якому в невеликій кількості розчиняються Ti, V, Fe, що приводить до її зміцнення. Механічні властивості таких сплавів є досить високими: $\sigma_{зг}=1100$ МПа, $\sigma_{ст}=2850$ МПа, твердість - 91,5 HRA [21].

Абразивно-ерозійне зношування сплавів TiC з 40 % Ni-Mo зв'язки при різному співвідношенні Ni:Mo (від 1:1 до 4:1), а також сплавів, легованих TiB_2 , TiN, Si_3N_4 , VC, Cr_3C_2 , NbC, вивчалось у [22]. Встановлено, що під час абразивно-ерозійного руйнування відбувається два процеси - спочатку пружно-пластичне проникнення абразивних частинок всередину матеріалу, а потім - видалення матеріалу мікрорізанням.

Ряд дослідників [23, 24] вважають перспективним легування металоїдної підрешітки карбіду титану азотом, а сплави на основі карбонітриду титану більш перспективними порівняно зі сплавами на основі карбіду титану.

Перевага карбонітриду титану перед карбідом титану виявляється у підвищенні фізико-механічних властивостей при заміні вуглецю азотом. Добавка нітриду титану значно підвищує теплопровідність, зносостійкість та опір термічному ударові. Помітно збільшується опір повзучості сплавів, що перевищує аналогічний показник вольфрамокобальтових сплавів.

На структурному рівні це виявляється у зменшенні середнього розміру зерна карбідної складової [25], рівномірнішому розподілі цементуючої зв'язки та вищому вмісті у ній легуючої добавки.

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

Ni-Mo твердий розчин є зв'язкою у БВТС, де твердофазною основою можуть бути не лише стехіометричні карбід титану TiC і нітрид титану TiN, але й комплексні нітридокарбід титану Ti(N,C) і карбонітрид титану Ti(C,N); нестехіометричні нітрид титану $TiN_{x<1}$ і карбід титану $TiC_{x<1}$. Під час спікання TiN і TiC взаємодіють з утворенням фази (Ti, Mo)(C, N), що значно підвищує твердість і зносостійкість кермету. Нітрид титану сприяє зниженню коефіцієнта тертя і покращенню різальних властивостей. У [26] досліджено трибологічні характеристики керметів типу Ti(N, C)-Mo-Ni-(Mo₂C) залежно від виду твердофазної основи. Критерієм якості різального матеріалу вибрано добуток зношування різального леза після 5 хв роботи - T (мм) на коефіцієнт тертя. Показано, що найкращими різальними властивостями відзначається сплав еквімолярного складу.

Найвищих експлуатаційних властивостей БВТС досягнуто при одночасному легуванні металічної та металоїдної підрешіток карбіду титану [27, 28].

Сучасні промислові сплави складаються з $TiC_{0,7}N_{0,3}$ з добавками Mo₂C, WC, Ta(Nb)C і Ni-Co зв'язкою. Заміна нікелю кобальтом (Ni:Co=50:50) підвищує гарячу твердість, високотемпературну міцність і знижує повзучість. В основному ці матеріали використовують для обробки сталей при швидкостях різання до 200 м/хв.

Інтенсифікація виробництва ставить підвищені вимоги до інструменту з метою розширення діапазону режимів обробки. Зокрема, німецькі вчені [29] дослідили сплави на основі $TiC_{0,7}N_{0,3}$ з добавками карбідів вольфраму і молібдену на Ni-Co зв'язці при обробці сталей 45, 45ХМ4Ф, 08Х18Н10 на таких режимах: V=300...500 м/хв, S=0,05...0,2 мм/об, t=0,5...1 мм. Порівняно з промисловими марками сплавів на основі карбонітриду титану та вольфрамокобальтовими сплавами групи ТТК ці нові кермети відзначаються вищою твердістю при кімнатній температурі - HV₁₀=1840, при 800⁰С - HV₁₀=825, дещо нижчими значеннями $\sigma_{зг}$ та K_{IC} (1200 МПа та 5,3 МПа·м^{1/2} відповідно) і вищою жаростійкістю при окисленні на повітрі при температурі 1000⁰С протягом 1 год. Такий комплекс властивостей робить їх перспективним матеріалом при токарній обробці сталей на швидкостях різання до 500 м/хв.

Вивченню структуроутворення в системі $TiC_{0,5}N_{0,5}+(WC-5\%Co)+Ni-Co$ присвячена робота [30], у якій сплави отримували методами гарячого пресування і спікання в середовищі азоту чи кисню. Встановлено утворення кільцевої структури карбідних зерен: в центрі - Ti(C,N), на периферії - твердий розчин (Ti, W)(C,N), і що зв'язка є складною композицією приблизно стехіометричного складу (Ni₂Co)₂Ti(W). Кермети, отримані спіканням, мають вищу міцність і в'язкість, ніж гарячопресовані ($\sigma_{зг}$ =1550 і 906 МПа, K_{IC}=6,8 і 7,6 МПа·м^{1/2} відповідно).

Вплив карбіду танталу на твердість, міцність і різальні властивості сплавів TiCN-40% (Ni-Mo) і TiCN-30% (Ni-Mo)-WC досліджено у [31]. Підвищення міцності до $\sigma_{зг}$ =1680 МПа сплавів першої системи автори пояснюють міцнішими властивостями К-фази або підвищеною міцністю міжфазових меж К-фаза - зв'язка. У цих сплавах К-фаза - це складний карбонітрид (Ti, Mo, Ta)CN з переважним вмістом танталу. В сплавах другої системи заміна частини карбіду вольфраму карбідом танталу сприяла підвищенню міцності, що виявилось в процесі дослідження різальних властивостей.

Вплив добавок карбіду гафнію на формування дрібнозернистої структури сплавів системи Ti(C_{1-x}N_x)-Ni досліджено у [32]. Загалом, процеси структуроутворення порівняно з іншими карбідними системами, не мають суттєвих відмінностей. Формування твердих розчинів (Ti, Hf)C і (Hf, Ti)C відбувається при вмісті HfC не менше, ніж 20 % (по масі). У системі TiC-HfC-Ni визначальним є зрощування зерен карбіду титану, тоді як цього не виявлено в системі Ti(C_{1-x}N_x)-HfC-Ni. Із досліджених Ti(C_{1-x}N_x) фаз сплави на основі Ti(C_{0,3}N_{0,7}) мали найменше зрощування карбонітридних фаз завдяки їх високій стійкості при температурі спікання 1450⁰С.

Для заміни стандартних твердих сплавів були запропоновані карбонітриди $Ti_{0,75}Me_{0,25}C_{0,5}N_{0,5}$ як основа нової групи БВТС [33], де Me - ванадій та ніобій, а зв'язка - Fe-Ni-Cr-Mo. Встановлено, що змочуваність твердої фази цементуючими сплавами погіршується, якщо концентрація заліза у зв'язці перевищує 45 %, або при вмісті молібдену до 6 і понад 14 % (маса). Властивості композицій з карбонітридом титану-

ванадію дещо нижчі, ніж на основі карбонітриду титану-ніобію, але вони обидва перспективні для практичного використання.

У роботі [34] пропонується твердий сплав на основі TiC-VC при співвідношенні TiC:VC 80/2-25/75. Зв'язка складається з металів групи - Cr, Mo, W, Fe, Ni, Co. Замість карбідів можуть бути використані карбонітриди із співвідношенням C:N від 10/1 до 1/1.

Високого рівня властивостей $\sigma_{зг}=1100$ МПа, HRA 93,5 можна досягти, використовуючи складну тугоплавку основу: 40% TiC, 20% TiN, 10% TaC, 10% NbC і незначну кількість зв'язки - 3% Co - 1% Ni [35]. Схожий сплав складу TiC - 20-40%, TiN - 5-20%, WC - 20-50%, Mo₂C - 5-2% спікали при температурах 1400, 1600 °C [36]. Зернистість структури - 3-8 мкм, проте зустрічались грубі зерна розміром до 10 мкм. Встановлено, що крупні частинки сповільнюють ріст тріщини при руйнуванні і підвищують ударну в'язкість інструменту.

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

При використанні тугоплавкої основи з оксикарбонітридів підвищуються твердість і зносостійкість сплавів, знижується адгезійна взаємодія тугоплавкої фази з поверхнею оброблюваного матеріалу [37]. Відомі сплави на основі складних сполук TiC_xN_yO_z, де x+y+z=1. Як матеріал зв'язки використано Ni та Mo [38]. При покритті пластин шаром оксикарбонітридів титану товщиною 1...10 мкм атомне співвідношення C+N+O/Ti - 0,3...9,8 [39]. Цей поверхневий шар містить TiCNO, Ti₂CNO і Ti, що значно підвищує експлуатаційні характеристики інструменту. Ефективним є багатошарове покриття [40]: внутрішній шар складається з одного або декількох компонентів TiN, Ti(C, N), Ti(C, N, O), Ti(N, O), проміжний, товщиною 0,01-2 мкм - TiC, TiN, Ti(C, N, O), Ti(NO), а зовнішній, товщиною 5...20 мкм - Al₂O₃. У цьому випадку одночасно реалізуються переваги як оксикарбонітридів, так і оксидної кераміки.

Сплави типу КХН на основі карбіду хрому з нікелевою зв'язкою прості у виготовленні, мають високі значення твердості, зносо-, жаро- і корозійної стійкості. Одним із шляхів підвищення якості цих сплавів є введення легуючих добавок, зокрема фосфору [41]. Виявлено, що 0,2% P у складі цементуючої фази підвищує міцність на 30-40%, одночасно знижуючи температуру спікання на 100-150 °C. Це відбувається внаслідок активування початкової стадії спікання сплавів, що забезпечує 80-90% об'ємної усадки вже при температурі спікання 1100°C. Оптимальна температура спікання сплавів Cr₃C₂-Ni-Cr-Mo - 1350 °C [42]. Однак легування фосфором, за даними [43], погіршує зносостійкість сплавів у струмені абразиву.

Дослідженню взаємодії заліза із карбідом хрому і сплавом КХНФ15 присвячено роботу [44]. Встановлено, що вона зводиться до хімічної взаємодії і розчинності, внаслідок чого утворюються складні карбідні фази і тверді розчини.

Щодо впливу інших легуючих добавок, то встановлено [45], що вольфрам і молібден сприяють подрібненню структури сплавів, внаслідок чого підвищується твердість і знижується міцність на згин. Кобальт підвищує розчинність металу в карбіді, що також знижує $\sigma_{зг}$ до 480...500 МПа.

Ефективним є легування сплаву на основі Cr₂C₃ з Ni боридом Ni у кількості 0,04-0,6% [46]. Бор подрібнює зерно, підвищує твердість, густину, високотемпературну міцність та зносостійкість. Розмір зерна - 1...2 мкм, твердість HRA 90.

Сплави на основі карбіду хрому використовують для технологічної оснастки при обробці металів тиском, зокрема прес-інструменту [47].

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

До нетрадиційних методів підвищення експлуатаційних властивостей сплавів належать створення градієнтних структур та модифікування сплавів дисперсними добав-

ками.

Walter Lengauer [49], контролюючи умови спікання в середовищі газу, досяг утворення шарів з різною мікроструктурою: поверхневий шар - (Ti, W)CN, WC або карбонітрид титану Ti(C,N), під ним - тонкий шар карбіду вольфраму з кобальтовою зв'язкою, а далі - основний сплав. Оптимальними властивостями відзначається сплав, де на поверхні утворюється суцільний шар Ti(C,N). Розроблена технологія дозволяє отримати новий клас спечених карбонітридних твердих сплавів.

Традиційним методом порошкової металургії отримані тверді сплави з регульованим градієнтним складом металічної зв'язки, що складається 2...3% з Co, Ni і/або Fe [50]. Для створення градієнтної структури без видимої поверхні розділу між компонентами автори використали Si або сполуки Si, які піддаються піролізу.

З метою розширення діапазону застосування твердосплавних пластин із БВТС на подвійній карбідній основі розроблено конструкції багатошарового інструменту із використанням принципу створення градієнтних структур [51-53].

Традиційні технології виготовлення твердосплавних інструментів, що ґрунтуються на методі порошкової металургії, не забезпечують потрібних експлуатаційних властивостей внаслідок технічних суперечностей між об'ємними та поверхневими властивостями.

У [54] виявлено, що компромісу між оптимальними об'ємними (міцність, в'язкість) і поверхневими (твердість, зносостійкість, коефіцієнт тертя) властивостями можна досягнути за рахунок створення багатошарових пластин і циліндричних тонкостінних оболонок типу кілець з робочим, проміжним і несучим шарами відповідної товщини і з різним функціональним призначенням. Відмінність у властивостях шарів досягається за рахунок перерозподілу металічної зв'язки.

Останні досягнення у створенні градієнтних структур підсумовані на Всесвітньому конгресі з порошкової металургії в 1998 р. у м.Гранаді (Іспанія) [55]. Перша премія за іновачію була присуджена АВ Sandvik Coromant (Швеція) за нове цементоване карбідне свердло з градієнтною структурою, призначене для обробки аустенітних нержавіючих сталей та інших в'язких матеріалів. Розробка таких двошарових карбідних матеріалів передбачає принципово нову технологію виробництва, здатну забезпечити спікання двох різних карбідних шарів. Внутрішній шар складається з WC - 20% Co, а зовнішня оболонка свердла - із WC і 12% суміші карбідів. Під час спікання вміст кобальту в зовнішньому шарі зменшується до 14%. Утворенню пористості у внутрішньому шарі внаслідок різної усадки двох шарів під час спікання попереджується відповідним підбором складу і мікроструктури. Твердість зовнішнього шару - 1300, а внутрішнього - 1170 одиниць за Віккерсом, в'язкість руйнування у внутрішньому шарі - 23 МПа·м^{1/2}. Експлуатаційні випробування сверدل виявили збільшення строку їх служби від 2 до 10 разів.

При модифікуванні сплавів груп ВК, ВТК і ТН дисперсними частинками Al₂O₃ і ZrO₂ (їх розмір 0,03-0,008 мкм) майже у 2 рази знижується внутрішнє тертя при обробці металів різанням [56]. За допомогою неруйнівних методів контролю встановлено кореляційну залежність між параметрами мікроструктури (пористість, наявність вільного вуглецю і мікротріщин) і величиною внутрішнього тертя.

Al₄C₃ у кількості 0,15-8% суттєво покращує змочуваність TiN, TiCN, TiC (ZrC, HfC, VC, NbC) зв'язкою при рідкофазовому спіканні [57].

Як диспергуючу добавку в сплави на подвійній основі вводили нітрид алюмінію [21]. Виявлено, що розмір карбідних зерен зменшується до 1...1,5 мкм, при цьому підвищуються фізико-механічні та експлуатаційні характеристики.

Аналіз літературних джерел свідчить, що вченими країн СНД розроблено широкий спектр БВТС на основі карбіду, карбонітриду та оксикарбонітриду титану, в основному з Ni-Mo зв'язкою, але практично промисловий випуск налагоджено лише марок ТН-20, КНТ-16, ЛЦК-20. Хімічний склад і фізико-механічні властивості сплавів подані в табл. 2.

Властивості БВТС

Марка сплаву	Склад сплаву % (маса)						Густина, г/см ³	Твердість, НРА	Границя міцності на згин σ_{zg} , МПа	Границя міцності на стиск, $\sigma_{ст}$, МПа	Модуль пружності, Е 10 ¹⁰ , Па	Коефіцієнт лінійного розширен., 10 ⁻⁶ °С	Літературне джерело
	TiC	TiN	Ni	Mo	Зв'язка	Інші							
ТН20	79		15	6			5,5	91,0	1150	3500	41	7,1	[58]
ТН25	74				26		5,7	90,0	1300	3450	40	7,6	[58]
ТН30	70				30		5,9	89,0	1400	3400	40	8,2	[58]
ТН-20П*	80		14	6			5,6	91	1300				[59]
ТН-25П*	74		19	7			5,7	90	1500-1800				[59]
КНТМ30А	26	42			32		5,8	88,0	1500	3300	39	8,5	[58]
КНТМ30Б	43	25			32		5,9	87,5	1750	3350	40	8,7	[58]
ТМ1	-	90	5,0	5,0	-		5,8	91,5	800	-	-	-	[58]
ТМ3		64	21,0	15,0	-		5,9	83,0	1200	-	-	7,8	[58]
ТМ20	79	-	15,0	6,0	-		5,5	89,5	1000	3500	40	7,1	[58]
КНТ16		74	19,5		-		5,8	90,0	1300	3900	42	7,6	[58]
КНТ12				6,5	-		5,7	92,0	1250	-	44	-	[58]
КНТ20					-		6,2	90,0	1550	-	39	-	[58]
КНТ30					-		6,4	88,5	1700	-	35	-	[58]
ТНМ-1	30		17,0	3,0	-		5,6	92,0	1150	-	-	-	[58]
ТНМ-2	60		30,0	10,0	-		6,3	89,0	1400	-	-	-	[58]
КТС	70	-	18	12			5,8	92,0	1300	4500	42,6	-	[60]
КТС-1Н	+						5,7	91-92	1200-1400	3600-3800	42,5	-	[61]
КТС-2	70				30Ni-Mo		6,0	-	1300	-	-	-	[62]
КХФН15		-	-	-	15		6,9	83,0	1100	2800	34,0	-	[58]
АНТ	75	-	13,5	-	4,5 Cr	5VC, 2AlN	5,1-5,3	91,5	1030-1260	3300-3800	-	8,9	[63]
НТН30								89,9	1410		43	11,4	[64]
ЛЦК 20			+	+		TiC _{0,5} N _{0,5}	6,1-6,3	90-90,5	1650-1880				[25]

*-Плаковано молібденом

У різних джерелах значення основних фізико-механічних характеристик одних і тих же сплавів іноді суттєво відрізняються і навіть в публікаціях одних і тих же авторів в статтях, опублікованих в різний час, дані не співпадають (табл. 3). Це підтверджує той факт, що в порошковій металургії надзвичайно важливими факторами, що впливають на властивості сплавів, є хімічний склад та стан вихідних компонентів, дотримання технологічних параметрів отримання сплавів, методика експериментів. Тобто все те, що становить поняття "відтворюваність" результатів.

Таблиця 3
Властивості БВТС згідно з різними літературними джерелами

Марка сплаву	Густина, г/см ³	Твердість, HRA	Границя міцності на згин, $\sigma_{зг}$, МПа	Границя міцності на стиск, $\sigma_{ст}$, МПа	Модуль по-вздожньої пружності, $E \cdot 10^{10}$ Па	Коефіцієнт лінійного розширення, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$	Літературне джерело
ТН20	5,5	91,0	1150	3500	41	7,1	[58]
	5,6	91,0	1120	-	-	-	[59]
	5,5-5,6	>90,0	>1050	-	-	-	[65]
	5,5	91	1200	-	39,7	8,5-9,0	[66]
КНТ16	5,8	90	1200	-	41	8,5-9,0	[67]
	5,8	90,0	1300	3900	42	7,6	[58]
	5,8	89,0	1680	3300	-	-	[5]
	5,5-5,6	89,0	>1200	-	-	-	[65]
ЛЦК20	6,1-6,3	90-90,5	1650-1880	-	-	-	[25]
	6,1	89	>1200	-	-	-	[24]
КТС	5,8	90...92	1000-1200	-	-	-	[68]
	5,8	92,0	1300	4500	42600	-	[5]

Оскільки БВТС застосовуються здебільшого як матеріал різального інструменту, то важливими є рекомендації щодо вибору конкретних режимів різання при токарній обробці конструкційних та інструментальних сталей, чавунів, сплавів на основі нікелю і міді [табл.4]. Крім стандартних БВТС, у цій таблиці представлено маловольфрамовий твердий сплав ТВ4.

Як видно, сплави на основі карбонітриду титану типу КНТ-16, ОКНТ-16 і ЛЦК-20, також знайшли широке промислове застосування. Легування металоїдної підре-шітки титану азотом ($\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$) дозволило у 1,5 раза збільшити зносостійкість сплаву КНТ-16 [9]. Основним виробником сплавів ЛЦК у країнах СНД є Кіровоградський завод твердих сплавів (Росія), а сплави групи КНТ успішно випускаються Державним інструментальним центром твердих сплавів "Світкермет" (м.Світловодськ, Україна).

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

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

Режими різання інструменту, оснащеного безольфрамовими твердими сплавами, при токарній обробці [69]

Оброблювані матеріали		Сплав	V, м/хв	t, мм	S, мм/об
Група	Марки				
Сталі якісні конструкційні	Сталі 08, 10, 15, 20, 30, 35, 45, 50, 60, 65	ТН20	100-350	0,2-0,3	0,05-0,3
		КНТ16	80-250	0,5-0,6	0,10-0,5
		ТВ4, ЛЦК20	60-150	4,0-10,0	0,30-1,0
Сталі леговані конструкційні, з підвищеним вмістом марганцю, хромисті	15Г, 20Г, 30Г, 40Г, 15Х, 20Х, 40Х, 45Х, 35Г2, 40Г2	ТН20	70-200	0,2-0,3	0,05-0,3
		КНТ16	50-180	0,5-6,0	0,10-0,5
		ТВ4, ЛЦК20	50-120	4,0-10,0	0,30-0,8
Сталі хромонікелеві, хромомарганцеві	20ХН, 40ХН, 12ХН2, 12ХН3А, 20Х2Н4, 15ХГ, 25ХГТ, 30ХГТ, 25ХГМ	ТН20	80-160	0,2-2,0	0,05-0,2
		КНТ16	50-160	0,2-5,0	0,05-0,4
		ТВ4, ЛЦК20	50-100	2,5-6,0	0,1-0,6
Сталі хромонікель-молібденові, хромокремнієво-марганцеві	20ХН2М, 38Х2Н2МА, 18Х2Н4МА, 30ХГС, 35ХГСА, 30ХГСН2А	ТН20	80-160	0,05-2,0	0,05-0,3
		КНТ16	70-130	1,5-4,0	0,1-0,5
		ТВ4	70-150	2,0-5,0	0,2-0,6
Сталі шарикопідшипникові, інструментальні леговані, інструментальні швидкоріжучі	ШХ15, ШХ15СГ, 9ХВГ, ХВГ, ХВ, Р6М5, Р6М5К5, Р9К5	ТН20	70-16-	0,1-2,0	0,05-0,3
		КНТ16	50-120	0,5-0,4	0,1-0,4
		ТВ4	50-100	2,0-5,0	0,2-0,4
Перамалой	50НП	ТН20	70-170	0,5-3,0	0,1-0,5
Нікель	Н2, Н3	КНТ16	70-150	0,5-4,0	0,1-0,6
Латунь, бронза	Л63, ЛС59, БрАЖМц10-3-1,5	ТН20	50-200	0,5-2,5	0,08-0,2
		КНТ16	50-170	0,5-3,0	0,08-0,3
Чавун	СЧ 25	ТН20	70-130	2,0-3,0	0,08-0,1
	СЧ 30	КНТ16	70-120	2,0-4,0	0,1-0,2
	КЧ 30	КНТ16	120-300	1,0-2,0	0,01-0,15

A modern position in the development of free-tungsten hard alloys based on the polycarbide, oxy- and carbonitride refractory base as well as the directions of their improvement with appreciation of new, non-traditional technological approaches were considered.

Література

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. - М.: Металлургия, 1976. - 527с.
2. Джеффри Е. Сирингс (СОКЕРРИ) Історія твердих сплавів // Інструментальний світ. -1998. -№3. - С. 6-14.
3. Третьяков В. И. К истории отечественных твердых сплавов // Инструментальный свет. - 1998. - №3. - с. 15-17.
4. Федорченко И. М. Важнейшие тенденции в развитии порошковой металлургии. Прогресс в области создания новых материалов // Порошковая металлургия. - 1989. - № 8. - С. 23-33.
5. Керметы / П. С. Кислый, Н. И. Боднарук, М. С. Боровикова и др. - К.: Наук. думка, 1985. - 272 с.
6. Choi C. J., Moon B. G., Park W. W. Synthesis of TiC-Ni(-Mo) Cermet via Mechanical alloying // Proceed-

- ing of 1998 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition. - Granada (Spain). - 1988. -Vol.4.-P. 45-50.
7. Жилиев В. А., Патраков Е. И. Влияние способа получения сплава TiC-Ni-Mo на особенности формирования его состава и микроструктуры // Порошковая металлургия. - 1989. - № 8. - С. 47-53.
 8. Некоторые физико-механические характеристики твердых сплавов на основе карбида титана и сложных карбидов титана-молибдена с никель-молибденовой связкой / А.В.Коротаев, С.С.Орданьян, Э.В.Прилуцкий и др. - Черкассы, 1986. - 18 с.
 9. Кудрявцев В. А., Вальдма В. Э. Легирование карбидной фазы спеченного твердого сплава TiC-Ni-Co-Cr // Труды Таллинского политехнического института.- 1976.- №407.- С. 25-32.
 10. Самсонов Г. В., Витрянюк В. К., Воронкин М. А., Ломакин Г. К. Влияние карбида ниобия на свойства безвольфрамовых твердых сплавов // Порошковая металлургия.- 1973.- №9.- С. 83-86.
 11. Воронкин М. А. Исследование условий получения и свойств безвольфрамовых твердых сплавов на основе сложных карбидов переходных металлов IV-VI групп: Автореферат дис... канд. тех. наук: - специальность/ Киевский политехнический институт, 1974. - 33 с.
 12. Bodrova L., Lazaryuk V., Kramar G. Properties and Composition of the TiC-NbC Based Cemented carbides // Proceeding of 1998 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition. - Granada (Spain). - 1988. - Vol.4.- P.105-109.
 13. Денисенко Э. Т., Кулик О. П. Порошковая металлургия за рубежом // Порошковая металлургия, - 1983, -№2, С. 98-106.
 14. Заявка 61-76646 Япония. Спеченный твердый сплав на основе карбида вольфрама / Таносэ Тэруеси, Накадзима Мунэки.
 15. Заявка 60-211040 Япония. Износостойкий спеченный сплав / Такахаси Норио, Хориэ Мосаси и др.
 16. Пат. 247571 ГДР. Твердые сплавы. Hartmetalligierung. / Bernhardt Wolfgang та ін..
 17. Пат. 251691 ГДР. Твердый сплав. Hartmetalligierung / Dubel Walter.
 18. Пат. 44322794 США. Hard alloy comprising one or more hard phases and a binary or multicomponent binder metal alloy / Holleck Helmut.
 19. Пат. 57-15187 Япония. Сверхтвердый карбидный сплав / Огава Тадаси, Ватанабэ Исао, Дайдзиэтто коге к. к..
 20. Bodrova L. Carbide Titanium and Vanadium Alloys for Cutting Tools // Proc. of 1998 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition. - Granada (Spain).-1998, -Vol.4.-P.110-114.
 21. Bodrova L., Kramar G. The microstructure of Titanium and Vanadium Carbide based Hard Alloys // Proc. Of Europ. Conf. On Advances in Hard Materials Production. -Turin (Italy) -1999. -P. 269-276.
 22. Kubarsepp J., Reshetnyak H., Pirso J. Features of Wear of TiC-base Hardmetals // Proceeding of 1998 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition.- Granada (Spain), - 1998. -Vol.4. - P. 75-79.
 23. Suzuki H., Matsubara H. Некоторые свойства спеченных образцов из Ti(C,N)-Mo₂C // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. - 1983. - 30. -№ 7. - P. 257-262.
 24. Любимов В. Д., Швейкин Г. П. Оптимизация эксплуатационных свойств безвольфрамовых твердых сплавов // Порошковая металлургия. - 1991. - №11. - С. 65-72.
 25. Элинсон Д. С., Турецкий Я. Ш., Любимов В. Д., Швейкин Г. П. Особенности изготовления и области применения нового безвольфрамового сплава марки ЛЦК20 // Порошковая металлургия. - 1989. - №3. - С. 99-100.
 26. Pieczonca T., Gibas T., Kariot J., Zembala W. Tribological Properties of TiC(N,C)-Mo-Ni Grade Cermets // Proc. Of Europ. Conf. on Advances in Hard Materials Production. -Turin (Italy) -1999. -P. 343-348.
 27. Fukunara M., Mitani H., Mechanisms of grain growth in Ti(C, N)-Ni sintered alloys // Powder Met. Int. - 1982. - 4. - P. 196-200.
 28. Билык И.И. Перспективы использования карбонитридов в качестве твердой составляющей металлосплавов // Порошковая металлургия. - 1972. - № 6. - С. 49-51.
 29. Composition, Microstructure, Properties and Cutting Performance of Cermets / Richter V., Rutendorf M. // Proc. of Europ. Conf. On Advances in Hard Materials Production. -Turin (Italy) -1999. - P. 229-236.
 30. Microstructure and Properties of Titanium Carbonitride - Based Ceramics / Monteverde F., Medry V., Melandri C. // Proc. of Europ. Conf. On Advances in Hard Materials Production. -Turin (Italy) -1999. - P. 253-260.
 31. Третьяков В. И., Машевская В. И. Влияние тантала на свойства и структуру твердых сплавов на основе карбонитрида титана // Порошковая металлургия.- 1999.- № 1-2.- С. 68-72.
 32. Mun S. and Kang S. Effect of HfC addition on microstructure of Ti(CN)-Ni cermet system // Powder Metallurgy. -1999. -Vol. 42, №3. -P. 251-256.
 33. Свойства керметов на основе сложных карбонитридов титана-ниобия (ванадия) / Луковкин И. В., Орданьян С. С., Самодуров П. А., Масхулия Л. Г. // Порошковая металлургия. - 1988. -N ?.- С. 42-44.
 34. Заявка 57-169059 Япония. Кермет для режущего инструмента / Каван Тецууро, Такахаси Норио, Хитати киндзоку к. к.
 35. Заявка 57-169058 Япония. Спеченный твердый сплав для механической обработки труднообрабатываемых материалов. / Такахаси Кунихиро, Дон Акира, Сумитомо дэнки коге к. к.
 36. Заявка 61-12846, Япония. Кермет для режущего материала / Уэмура Ясунори; Киесэра к. к.
 37. Митрофанов Б. В., Ивенко Н. В., Швейкин Г. П. Влияние связанного кислорода на физико-

- механические свойства карбида и карбонитрида титана и твердых сплавов на их основе // Неорганические материалы. - Изд. АН СССР.- 1982. - Т. 17. - №4. - С. 640-643.
38. Заявка 57-24060 Япония.- опубл. 21. 05. 81.
 39. Заявка 60-89574 Япония. Твердосплавная пластина с покрытием для режущего и износостойкого инструмента. Сугисава Тайдзиро, Нисияма Акио; Мицубиси киндзоку к. к.
 40. Заявка 61-195975 Япония. Спеченный твердый сплав с многослойным покрытием / Накано Минору, Тобиоке Масааки.
 41. Клименко В. Н., Маслюк В. А., Радомысельский И. Д. Влияние фосфора на температуру горячего прессования и прочность карбида хрома-никеля // Порошковая металлургия. - 1974. - № 5. -С. 40-43.
 42. Халепа А. П. Опыт изготовления изделий из карбохромового сплава КХНХМ15 // Сверхтвердые материалы, производство и применение. - Киев: - 1977, с. 45-49.
 43. Вальдма Л. Э., Пирсо Ю. Ю. Износостойкость спеченных сплавов на основе карбида хрома в абразивной струе // Научн. тр. МИСиС. - 1977. - № 99.
 44. Взаимодействие карбида хрома и КХНФ с железом и его сплавами / Панасюк А. Д., Каюк В. Г., Клименко В. Н. и др. // Адгезия расплавов и пайка матер. (Киев). - 1990. - № 23. - С. 73-75.
 45. Исследование влияния легирующих добавок на свойства карбидохромовых твердых сплавов / Христов Г., Драганов Н., Мигрев. // Труды НИИПМ. - Варна, 1974, с. 137-144.
 46. А.с. 36574 НРБ. Твердый сплав на основе карбида хрома / Хаджиев Христо, Разказов Николай. Институт по металлокерамике.
 47. Пилянкевич А. Н., Падерно В. Н., Клименко В. Н. и др. Электронномикроскопическое исследование твердых сплавов на основе карбида хрома // Порошковая металлургия. - 1977. - № 7. - С. 75-80.
 48. Lisovsky A. Formation of Gradient Structure in Cemented Carbides. Theory and Practice // Proc. Of Europ. Conf. On Advances in Hard Materials Production. -Turin (Italy) -1999. -P. 301-306.
 49. Brookes Kenneth J. A. Hardmetalls still at the cutting edge // Metal Powder Report. -1999. -Vol. 54, №9. - P. 21-23.
 50. Заявка 4440542 Германия, МПК⁶ C22C 1/04. Способ изготовления изделий из твердых сплавов с регулируемым градиентным составом связующей фазы. Ver fahren zur Herstellung von Hartmetallformkorpfern mit einem definierten Gradienten der Bindemetall-phase /Kleber Siegmар (Germany); Fraunhofer - Ges. zur Forderung e. V., 80636, Munchen, de. - № 44405421; Заявл. 12. 11. 94; Опубл. 15. 5. 96.
 51. А.с. 1553259 СССР. Многогранная режущая пластина / Бодрова Л.Г., Нагорняк С.Г., Кривый П.Д.
 52. А.с. 1764254. Твердосплавная пластина для режущих инструментов. Бодрова Л.Г., Кривый П.Д., Нагорняк С.Г. и Крамар Г.М.
 53. А.с. 1785816. Инструмент для обработки цилиндрических поверхностей пластическим деформированием. Кривый П.Д., Бодрова Л.Г., Кумановский Л.Н. и Крамар Г.М.
 54. Кривый П., Бодрова Л. Технология изготовления многослойного твердосплавного инструмента // Труды Второй Межд.научно-техн. конф."Актуальные проблемы фундаментальных наук", Симпозиум "Промышленные технологии современной техносфере", Секция А / Новые "Актуальные проблемы фундаментальных наук".-М.:Техносфера-информ., 1994, с. А5-А7.
 55. Левина Д.А. Новости из Европейской Ассоциации Порошковой Металлургии (EPMA) // Порошковая металлургия. -1999.-№5/6, С.126-128.
 56. Gordeev Y., Teremov S., Fedorov V., Teremov A Non-Destructive Ultrasonic Methods as Means of Hard Metals Quality Evaluations // Proc. Of Europ. Conf. On Advances in Hard Materials Production. -Turin (Italy) -1999. -P. 277-284.
 57. Пат. 4563215 США. Высоковязкие керметы на основе нитрида титана. Titanium nitride base cermets with high toughness. Yamamoto Yoshihiro, Susuki Junichiro.
 58. Мойсенко О. И., Чкалова О. Н. Инструментальные материалы. - К.: Вища школа, 1982. - 196 с.
 59. Дзодзиев Г. Т., Кальков А. А., Дубровский А. А., Готлиб В. А. и др. Новые марки безвольфрамовых твердых сплавов TiC-Ni-Mo для фрезерования чугунов и сталей.// Порошковая металлургия.-1983.-№4.-С. 87-89.
 60. Середа Н. Н., Ковальченко М. С., Белик И. Т. и др. Использование твердых сплавов на основе карбида титана в качестве износостойких материалов и лезвийного инструмента // Порошковая металлургия. -1977.-№5.-С. 94-98.
 61. Середа Н. Н., Ковальченко М. С., Цыбань В. А., Белобородов Л. Н. Физико-механические и усталостные свойства твердых сплавов на основе карбида титана // Порошковая металлургия. -1985.-№3.- С. 74-78.
 62. Потапенко В. А. Влияние температуры спекания на трещиностойкость и прочность при изгибе карбидтитанового твердого сплава // Порошковая металлургия. -1991.-№5.-С. 101-103.
 63. Бодрова Л.Г., Каспрук Н.В., Крамар Г.М. Безвольфрамовые твердые сплавы АНТ // Техн. и орг. производства. -1989.-№1.- С.46-47.
 64. Физико-механические свойства твердого сплава на основе карбида и нитрида титана / Шлюко В. Я., Лошак М. Г., Дзодзиев Г. Т. и др. // Порошковая металлургия.- 1989.- №10.- С. 37-39.
 65. ГОСТ 26530-85. Сплавы твердые спеченные безвольфрамовые. Марки. - Введ. 01.01.86.- М.:Изд-во стандартов, 1984.-4с.
 66. Витрянюк В. К. Некоторые свойства и перспективы применения безвольфрамовых твердых сплавов // Новые инструм. матер. и их применение. - Киев, 1977, с. 92-93.

67. Третьяков В. И. Самойлов В. С. Безвольфрамовые твердые сплавы и области их применения при резании металлов. // Твердые сплавы. -1981. -Вып. 22. - С. 5-9.
68. Туманов В. И., Очкасов В. Ф. Физико-механические свойства безвольфрамовых твердых сплавов // Твердые сплавы. - 1981. - Вып. 22.- С. 14-18.
69. Металлообрабатывающий твердосплавный инструмент: Справочник / В.С.Самойлов, Э.Ф.Эйхманс, В.А.Фальковский и др./ Под ред. И. А. Ординарцева. - М.: Машиностроение, 1988. - 368 с.

Одержано 03.04.2000 р.