

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ КАРБИДНЫМИ ФАЗАМИ В РЕЖУЩЕЙ КЕРАМИКЕ, ПОДВЕРГНУТОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОМУ ВАКУУМНОМУ АЗОТИРОВАНИЮ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТРУДНООБРАБАТЫВАЕМЫХ СТАЛЕЙ

Павлов И.А.,

студент Армавирского механико-технологического института

г. Армавир Краснодарского края

Научный руководитель к.т.н., доцент кафедры МС АМТИ Пучкин В.Н.

Ключевые слова: ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЕ ВАКУУМНОЕ АЗОТИРОВАНИЕ, ТРУДНООБРАБАТЫВАЕМАЯ СТАЛЬ, РЕЖУЩАЯ КЕРАМИКА, СТОЙКОСТЬ, ИЗНОС.

В двухфазной и многофазной режущей керамики, примером которой является режущая керамика ВОК-60, подвергнутая экологически чистому вакуумному горячему азотированию под давлением $p = 0,25$ МПа и при температуре $\theta = 250^\circ\text{C}$ в муфельной герметической шахтной печи, во многом зависит от распределения легирующих элементов между твердым раствором, карбидными фазами, неметаллическими и другими фазами.

Становится также все более очевидным, что многие важнейшие явления, наблюдающиеся в режущей керамики ВОК-60, например обратимая и необратимая хрупкость, камневидный излом и разрушение при высоких температурах в зоне контакта (заготовка-инструмент) во время обработки труднообрабатываемых сталей 12Х18Н10Т, 14Х17Н2, хрупкое разрушение при средних и высоких температурах, деформационное разрушение и др., определяются прежде всего только процессами, протекающими на границах зерен и зависящими от распределения легирующих элементов между зерном и межкристаллитным слоем.

Несмотря на широкое применение в современных лабораторных исследованиях рентгенофазового, микрохимического, рентгено-спектрального, рентгеноструктурного анализа, методов микротвердости, электросопротивления, радиоактивных изотопов, электронографического, электронномикроскопического, внутреннего трения и других, для установления количественных закономерностей распределения легирующих элементов в режущей керамики ВОК-60 имеющих экспериментальных данных еще недостаточно. Качественно можно считать, что распределение легирующих элементов между карбидной фазой и твердым раствором в близком к равновесному состоянию зависит от количества соответственных карбидообразующих элементов и содержания в режущей керамики углерода и азота между фазами (TiC, TiN). При горячем экологически чистом азотировании РК ВОК-60 под давлением $p = 0,25$ МПа и при температуре $\theta = 250^\circ\text{C}$ в муфельной герметической шахтной печи, в соответствии с изменением условий растворимости происходит

перераспределение элементов между фазами, которое может быть зафиксировано в неравновесных фазах при охлаждении. При охлаждении происходит обратное перераспределение элементов между карбидной фазой и твердым раствором в сторону равновесия. То же происходит во время выдержки при изотермическом превращении карбида титана в нитрид титана поверхностного слоя пластин режущей керамики ВОК-60. Уравнение изотермического процесса при $\theta = 250^\circ C = \text{const}$ или $p \times v = R \times T = \text{const}$ является аналитическим выражением закона Бойля-Мариотта.

Параметры p и v при $\theta = 250^\circ C = \text{const}$ имеют обратно пропорциональную зависимость:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1}{v_2}; \quad (1)$$

где, $p_1 = 0,14 \text{ МПа} = 1,4 \times 10^5 \text{ н/м}^2$, $p_2 = 0,25 \text{ МПа} = 2,5 \times 10^5 \text{ н/м}^2$, - давления в точках 2 и 3;

v_1 и v_2 - удельные объёмы;

v_1 - удельный объём при изотермическом расширении при азотировании РК ВОК-60, $v_1 = 52,8 \text{ м}^3/\text{кг}$;

v_2 - удельный объём при изотермическом сжатии $v_2 = 29,7 \text{ м}^3/\text{кг}$, который соответствует охлаждению РК ВОК-60 вместе с печью (рисунок 1).

В координатной системе $p - v$ уравнение изотермического процесса при азотировании в муфельной герметической шахтной печи, представляет собой зависимость в виде кривой с линиями 2 – 1 – 3 (рисунок 1). В данном изотермическом процессе количество тепла расходуется на внешнюю механическую работу.

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dV \quad (2)$$

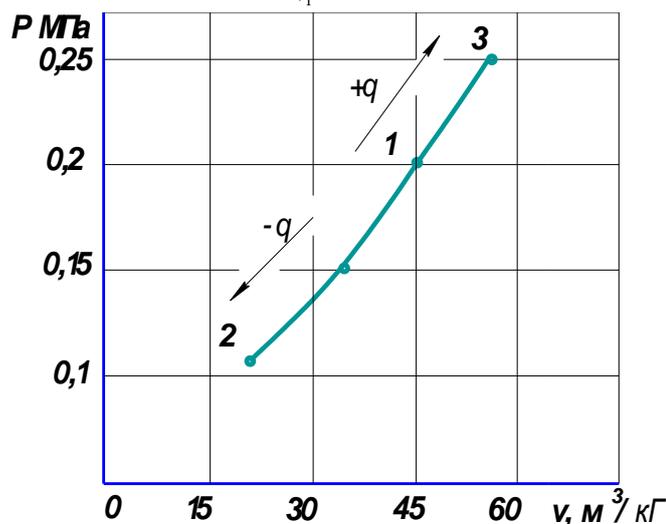


Рисунок 1- Зависимость давления в муфельной печи при экологически чистом азотировании РК ВОК-60 от удельного объёма при $\theta = 250^\circ C = \text{const}$

Линия 1 – 2 при изотермическом охлаждении муфельной герметичной печи соответствует отводу теплоты и эквивалентной работе на сжатие.

Линия 1 – 3 соответствует изотермическому расширению при горячем азотировании пластин РК ВОК-60 и работа в этом случае определяется по формуле (2).

При длительной обработке труднообрабатываемых сталей 12X18H10T, 14X17H2 с рациональными режимами резания $V = 98,91$ м/мин; $S = 0,14$ мм/об; $t = 0,6$ мм, в зоне контакта инструмент – заготовка возникают высокие температуры $600^{\circ}\text{C}–700^{\circ}\text{C}$ и перераспределение элементов между карбидной фазой и твердым раствором до достижения равновесия.

На рисунке 2, показано, как изменяется (уменьшается) коэффициент теплового линейного расширения РК ВОК-60 с уменьшением нитрида титана TiN в твёрдом растворе за счет увеличения количества карбида титана TiC.

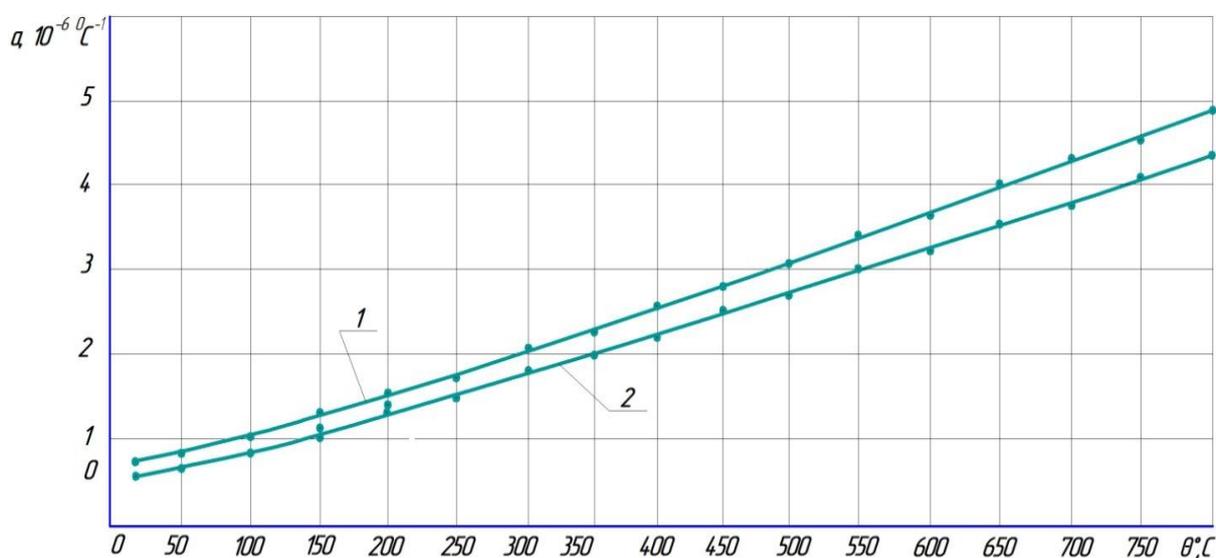


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента теплового линейного расширения РК ВОК-60, подвергнутой экологически чистому горячему азотированию под давлением $p = 0,25$ МПа и температуре $\theta = 250^{\circ}\text{C}$, от температуры, возникающей в зоне контакта, инструмент – заготовка при длительной обработке труднообрабатываемых сталей: 1 – режущая керамика ВОК-60, разогретая в зоне контакта до температуры $600^{\circ}\text{C}...700^{\circ}\text{C}$; 2 - режущая керамика ВОК-60 охлаждённая на воздухе до $\theta = 20^{\circ}\text{C}$

Из рисунка 3, видно, что у пластин из режущей керамики ВОК-60 удельное электросопротивление ρ с увеличением содержания углерода все время возрастает, вследствие уменьшения содержания поверхностного защитного слоя нитрида титана (TiN) и с увеличением количества карбида титана (TiC) в твёрдом растворе. Удельное электросопротивление возрастает пластин из режущей керамики ВОК-60 за счет меньшей проводимости карбида титана (TiC).

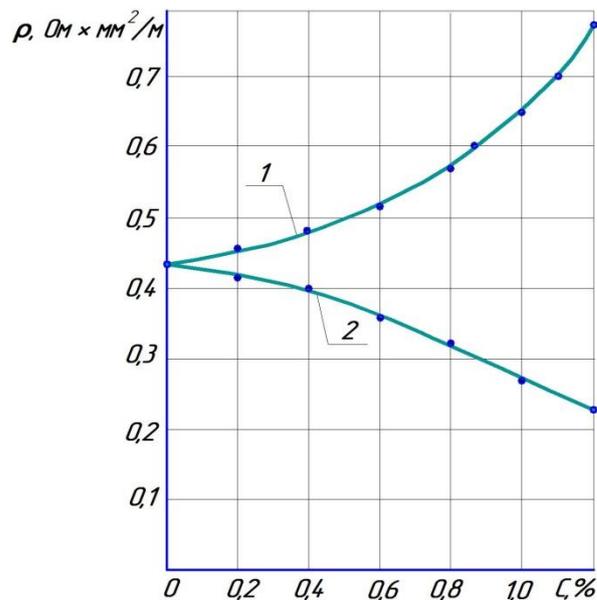


Рисунок 3 – Зависимость удельного электросопротивления от содержания углерода в поверхностном слое пластин из режущей керамики ВОК-60 между фазами при длительной обработке труднообрабатываемых сталей 12Х18Н10Т, 14Х17Н2

У пластин из режущей керамики ВОК-60 в состоянии поставки, карбидообразующая часть твёрдого раствора (TiC) составляет – 40%, оксидная часть (Al₂O₃) – 60%, поэтому самостоятельных стойких карбидных фаз при этом, как правило, не образуется. Именно поэтому карбидная фаза диссоциирует и содержащиеся в ней легирующие элементы могут быть переведены в твёрдый раствор при длительной обработке труднообрабатываемых сталей 12Х18Н10Т, 14Х17Н2 режущими инструментами, оснащёнными пластинами из режущей керамики ВОК-60 и нагреве при этом до температуры 600⁰С–700⁰С. Это обстоятельство способствует образованию в пластинах из РК ВОК-60 стойкого карбида титана (TiC), при длительной обработке труднообрабатываемых сталей 12Х18Н10Т, 14Х17Н2 при истирании и изнашивании поверхностного защитного нитридного слоя (TiN). В режущей керамики ВОК-60, как и в конструкционных сталях при вводе карбидообразующего элемента, образуются более стойкие карбиды. В РК ВОК-60, образованная стойкая нитридная фаза поверхностного слоя при азотировании, не перейдёт в твёрдый раствор при умеренных температурах обработки труднообрабатываемых сталей 12Х18Н10Т, 14Х17Н2, а следовательно легирующий элемент титан и углерод не будет использоваться для образования карбида. В этом случае требуемые свойства РК ВОК-60, подвергнутой горячему азотированию под давлением $p = 0,25 \text{ МПа}$ и при температуре $\theta = 250^\circ \text{С}$ в муфельной герметической шахтной печи, будут сохранены. На рисунке 4а и 4б приведён рентгеноспектральный анализ поверхностного слоя пластины из РК ВОК-60, подвергнутой горячему азотированию под давлением $p = 0,25 \text{ МПа}$ и температуре $\theta = 250^\circ \text{С}$, и

рентгеноспектральный анализ пластины из РК ВОК-60 при истирании и изнашивании поверхностного слоя в результате длительной обработки труднообрабатываемых сталей 12Х18Н10Т, 14Х17Н2.

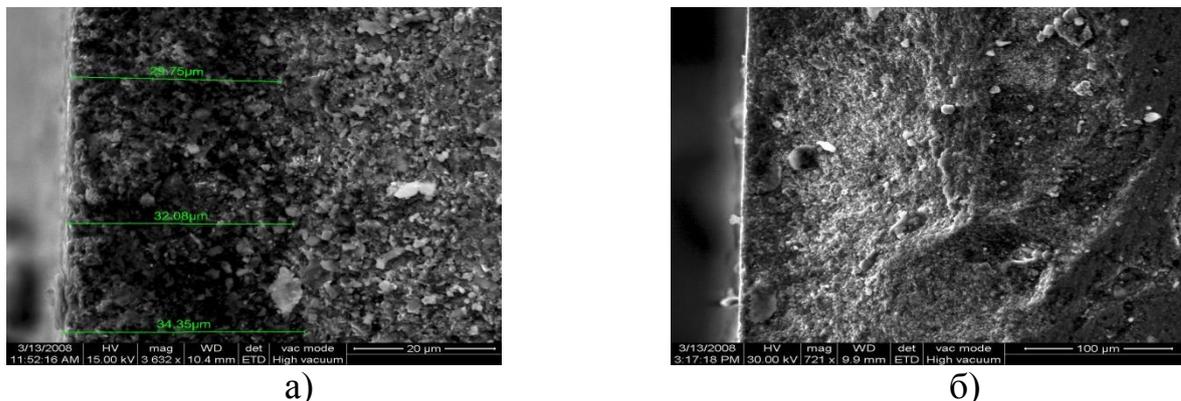


Рисунок 4: а) – Рентгеноспектральный анализ поверхностного слоя пластины из РК ВОК-60, подвергнутой горячему азотированию под давлением $p = 0,25\text{МПа}$ и температуре $\theta = 250^\circ\text{С}$, б) - рентгеноспектральный анализ пластин из РК ВОК-60 при истирании и изнашивании поверхностного слоя в результате длительной обработки труднообрабатываемых сталей 12Х18Н10Т, 14Х17Н2

На основании рентгеноспектрального анализа (рис.4 а и б) представлены таблицы 1 и 2 весовых процентов атомов данного элемента по отношению к весу всех атомов элементов практически между фазами в равновесном состоянии.

Таблица 1 – Весовое процентное содержание атомов элементов поверхностного слоя пластины из РК ВОК-60, подвергнутой горячему азотированию под давлением, по отношению к весу атомов всех элементов между фазами в равновесном состоянии

№ п/п	Элемент присутствующий в РК ВОК-60	Процентное содержание веса атомов элементов Wt %	Процентное содержание атомов элементов At %
1	N	4,06	7,54
2	O	25,76	41,86
3	Al	29,76	28,67
4	Ti	40,42	21,93

Из табл.1 и 2, видно, что у пластин из режущей керамики ВОК-60 при длительной обработки труднообрабатываемых сталей 12Х18Н10Т, 14Х17Н2 появляется карбидообразующая фаза (карбид титана TiC) с увеличением содержания углерода до 38,72% At, вследствие истирания и изнашивания поверхностного защитного слоя нитрида титана (TiN) в твёрдом растворе. Это происходит при длительной обработки

труднообрабатываемых сталей 12X18H10T, 14X17H2 при температурах 600°C–700°C, поэтому не рекомендуется вести обработку непрерывно вышеуказанных сталей более 60 мин. При высоком содержании углерода в пластинах из РК ВОК-60 в состоянии поставки, большая его часть растворяется в карбидообразующем элементе образуя карбидную фазу TiC, меньшая часть растворяется в «чужих» карбидах и образует самостоятельные карбидные фазы на основе тугоплавких металлов. Стремление к образованию самостоятельных карбидных фаз и в этом случае усиливается с увеличением количества легирующего элемента титана Ti = 30,14% (табл.2), причем при наличии в пластинах из РК ВОК-60 нескольких карбидообразующих элементов в первую очередь образуются более стойкие карбидные фазы, а затем все менее стойкие. Поэтому доводить пластины из РК ВОК-60 до истирания и разрушения защитного азотируемого слоя при длительной обработке труднообрабатываемых сталей при температурах 600°C–700°C не рекомендуется, так как происходит перераспределение легирующих элементов, в результате чего образуются стойкие и менее стойкие карбидные фазы. При этом снижается работоспособность и стойкость пластин из РК ВОК-60.

Таблица 2 – Весовое процентное содержание атомов элементов в пластине из РК ВОК-60 по отношению к весу атомов всех элементов между фазами в равновесном состоянии при истирании и изнашивании поверхностного слоя после длительной обработки труднообрабатываемых сталей 12X18H10T, 14X17H2

№ п/п	Элемент присутствующий в РК ВОК-60	Процентное содержание веса атомов элементов Wt %	Процентное содержание атомов элементов At %
1	C	22,94	38,72
2	O	25,69	32,56
3	Al	21,23	15,96
4	Ti	30,14	12,76

Очевидно, однако, что фазовые превращения в твердых растворах в пластинах - результат различной растворимости легирующих элементов в двух модификациях РК, различного изменения их растворимости с температурой и специфической особенности полиморфизма их, заключающейся в том, что модификация γ -Ti «вклинивается» между низкотемпературной и высокотемпературной модификациями α -Ti.

Ясно, что ни один элемент не может давать неограниченных твердых растворов с обеими модификациями РК, так как последние имеют разные решетки. Следовательно, если элемент растворяется неограниченно или в весьма больших количествах в γ -Ti, то на диаграмме состояний будут две двухфазные области: $\alpha + \gamma$ при низких температурах

и $\alpha(\delta)+\gamma$ при высоких температурах. В этом случае, воспользовавшись классификацией Вевера - Гуляева для стали, где легирующие элементы разбиваются на два основных и два промежуточных класса, которые не одинаково влияют на положение критических точек железа. Тогда предположительно указанный легирующий элемент Ti можно отнести ко второму классу и к I – группе. Если же элемент растворяется неограниченно в α (и δ) - Ti, то на диаграмме состояний должна быть двухфазная область $\gamma+\alpha(\delta)$, т. е. диаграмма будет иметь вид II группы (рис.5). Замыкание или выклинивание области γ в этом случае обязательно, так как неограниченные твердые растворы $\alpha(\delta)$ существуют и при высоких температурах. Если, наконец, элемент, растворяется ограниченно в обеих модификациях, т. е., в частности, не изоморфен α - Ti ни γ - Ti, то в каждой из основ он может иметь свой предел растворимости, и диаграмма состояний будет типа I группы, б или II группы а и б рисунок 5. Различным у твердых растворов на основе α - Ti и γ - Ti может быть и изменение растворимости элемента с температурой. При этом на кривых растворимости будут минимумы или максимумы.

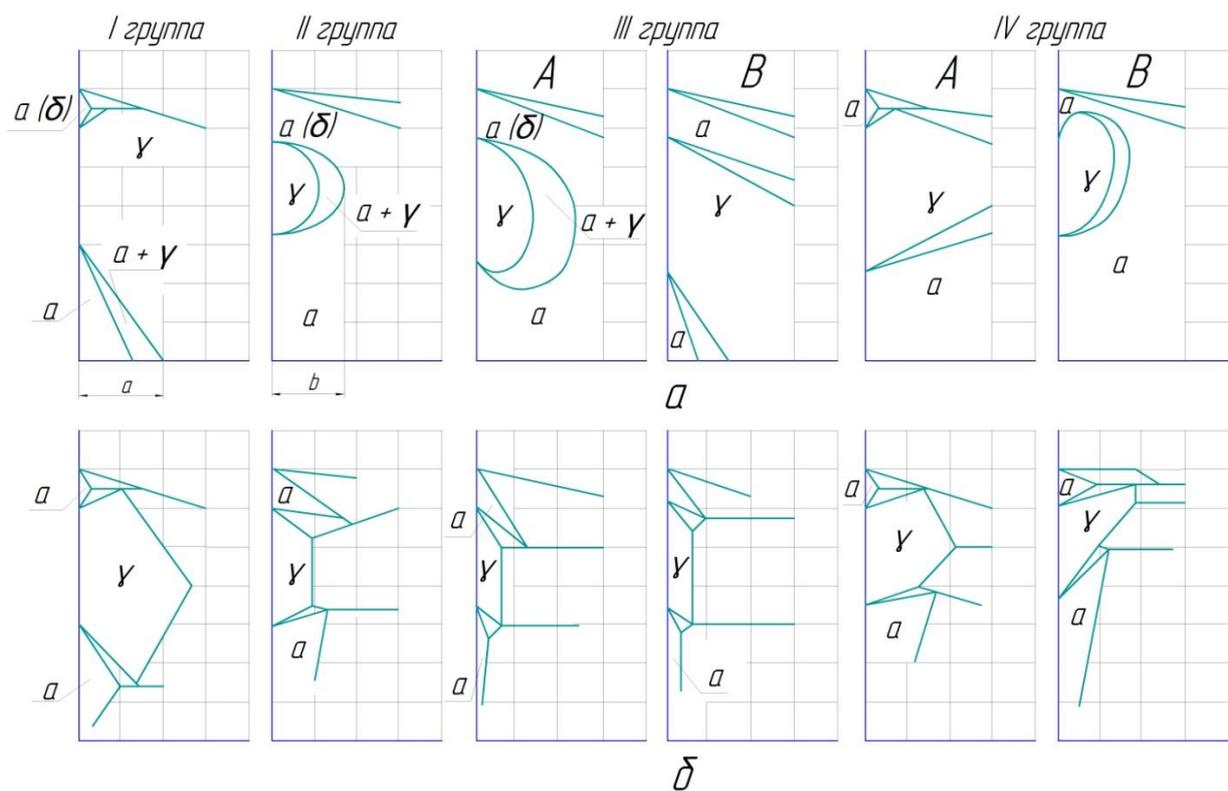


Рисунок 5 – Схема возможного влияния элементов на критические точки титана (классификация легирующих элементов)

Отсюда следует, что влияние легирующего элемента титана на превращение в твердых растворах должно определяться общими законами взаимной растворимости элементов, т. е. изоморфностью, различием атомных радиусов и главным образом характером и энергией межатомного

взаимодействия.

Если исходить из предположительного взаимодействия электронных оболочек атомов растворенных элементов и титана, то в результате этого взаимодействия должна по-разному измениться свободная энергия γ - и α - фазы. А так как стабильность γ - или $\alpha(\delta)$ - фазы в данном интервале температур определяется относительными значениями их свободной энергии (чем выше температура, тем больше следует при этом считаться с ролью энтропийной составляющей), то это и может быть главным фактором, который в сочетании с двумя другими факторами растворимости определяет влияние данного элемента на полиморфизм титана в режущей керамики. Аналогия позиций межатомного взаимодействия и влияние элементов на полиморфизм железа рассматривается и в работе.

Влияние легирующих элементов на превращения в твердых растворах режущей керамики имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение прежде всего потому, что в современной технике широко применяются режущие керамики как с суженной a - фазы или, так и с открытой областью γ - фазы. Практическое применение a - и γ - фаз в режущей керамики обусловлено главным образом тем, что они обладают особыми химическими (жаростойкостью, кислотостойкостью, нержавеющей), физическими (высокой твёрдостью, малым коэффициентом линейного расширения, удельным электросопротивлением), специальными (износостойкостью, красностойкостью, сопротивляемостью ползучести и др.) свойствами.

Превращения в твердых растворах оказывают также большое влияние на положение критических точек в режущей керамики, легированной соответствующими элементами. В оксидно-карбидной режущей керамики, содержащей элементы, обладающие различной растворимостью в a и γ , могут оказаться фазы, растворимость которых изменяется с температурой так, что они сообщают способность РК к дисперсионному твердению. В связи с этим приобретает также практический интерес концентрация, при которой полностью выклинивается или, наоборот, снижается до комнатной температуры область γ (на рисунке 5, a и b). Эти предельные концентрации для всех элементов РК ВОК-60 определены экспериментально рентгеноспектральным анализом (см. таблицы 1, 2).

При растворении в режущей керамики нескольких элементов одновременно их действие в направлении получения γ - или a - фазах, как и следует ожидать для более сложных твердых растворов по причинам, которые уже обсуждались, не суммируется. Больше того, в ряде случаев их влияние при этом даже противоположно действию в двойном твердом растворе. Примером в режущей керамики может служить титан, который в сложном твердом растворе Al - Ti - Zr не только не препятствует, но, наоборот, способствует получению γ - фазы (аналогией является принцип легирования кислотостойких и ряда жаропрочных аустенитных сталей). Аналогичное влияние мы наблюдали также у керамики на основе нитрида кремния до

определенного их содержания в твёрдом растворе.

Необходимо также обратить внимание на большую роль, которую может играть кинетический фактор в протекании превращений в твердых растворах режущей керамики. В РК ВОК-60, подвергнутой горячему азотированию под давлением $p = 0,25 \text{ МПа}$ и при температуре $\theta = 250^\circ \text{C}$ в муфельной герметической шахтной печи, изменение при длительном точении труднообрабатываемых сталей 12Х18Н10Т и 14Х17Н2 от нагревания или скорости охлаждения может привести к появлению новых фаз и смещению линий фазовых превращений. Примером в данном случае может служить образование нитридной фазы или превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ в карбидную фазу, линия которой с увеличением скорости охлаждения смещается в область более низких температур. Еще больше роль кинетического фактора в тройной и более сложной режущей керамики. Наиболее же велика роль кинетического фактора в оксидно-карбидной режущей керамики. Наличие в РК ВОК-60 углерода приводит обычно увеличению предельной растворимости элементов в γ - фазе путем замещения (рисунок б, а), по-видимому, вследствие повышения им потенциальной энергии решетки. В РК ВОК-60 же с расширенной областью γ углерод делает γ - фазу устойчивой до более низких температур, что в свою очередь приводит к сдвигу линии превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ влево и к уменьшению предельной концентрации при комнатной температуре (рисунок б, б). Таким образом, углерод оказывает значительное влияние на превращения и в равновесной режущей керамики. Но еще сильнее его влияние в случае ускоренного нагрева до температуры свыше 800°C или охлаждения РК ВОК-60, когда превращения, протекающие в последнем, сильно усложняются.

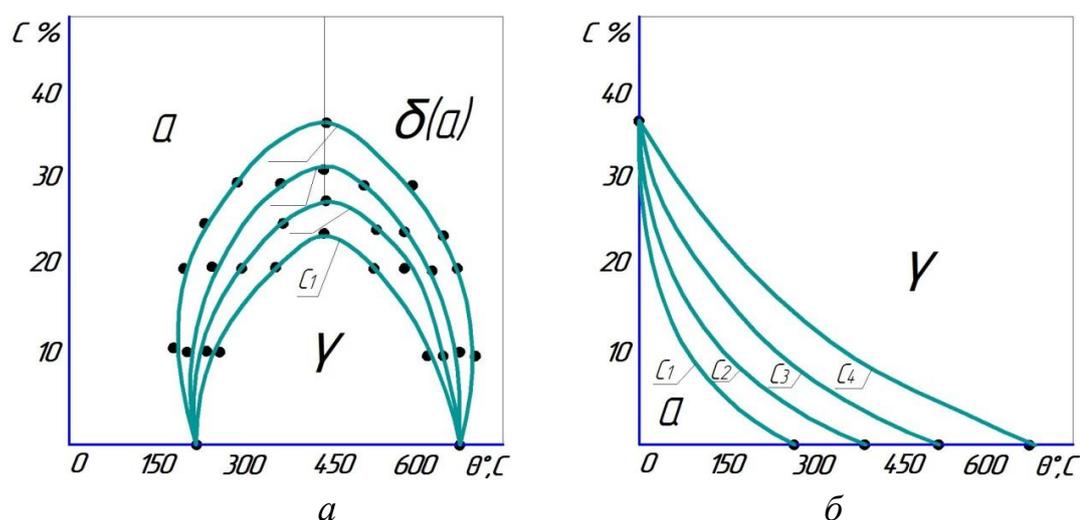


Рисунок б – Схема влияния углерода на предельную концентрацию легирующего элемента в α и γ - фазах, в РК ВОК-60

Результаты проведённого исследования и выводы:

1. Исследовано применение α - и γ - фаз в режущей керамики, обусловленное главным образом тем, что они обладают особыми

химическими, физическими, специальными и другими свойствами.

2. Определены температуры истирания и разрушения защитного азотируемого слоя при длительной обработке труднообрабатываемых сталей РК ВОК-60, где происходит перераспределение легирующих элементов и в результате чего образуются стойкие и менее стойкие карбидные фазы.

3. При точении труднообрабатываемых сталей аустенитного класса 12X18H10T, 14X17H2 и др., целесообразно использовать СОТС для охлаждения «заготовки и РИ», с целью повышения коэффициента стойкости и работоспособности инструмента, т.к. в литературе по данному вопросу нет определённых рекомендаций.

Список литературы

1. Лесник А.Г. Модели межзатомного взаимодействия в статистической теории сплавов. Физматгиз, 1962.

2. Уманский Я.С. Карбиды твёрдых сплавов. Metallurgizdat, 1947; Уманский Я.С. Труды Московского института стали, 1940, вып.20, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 1943, т. 16, №1 Самсонов Г.Н. и Уманский Я.С. Твёрдые соединения тугоплавких металлов. Metallurgizdat, 1957.

3. Bennek H., Schenk H. u. Müller H. Stahl u. Eisen. 1935? Bd. 55, №12, S. 321.

4. Гуляев А.П. Metallurg, №6, 1939, стр. 3.

5. Меськин В.С. Основы легирования стали Изд. второе, перераб. и доп. М.: Metallurgiya, 1964. – 684 с.

6. Austin J.V. Trans. Am. Soc. Metals, 1947, v. 38, p. 28.

7. Маргулес А.У. Резание металлов керметами. - М.: Машиностроение, 1980. - 161с.

8. [В.Г. Солоненко д.т.н.](#), Пучкин В.Н., Солоненко Л.А., Кононенко Т.В. Повышение износостойкости пластин из режущей керамики путём упрочнения горячим азотированием их поверхностного слоя // СТИН.–2009–№ 12. С. 12–15.