



ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методом дифференциального термического анализа в спеченных твердых сплавах определены тепловые эффекты при нагреве, которые позволяют оценить теплостойкость сплавов и связать ее со структурными изменениями в сплавах при нагреве. В сплавах на основе карбида титана со специальной стальной связкой, разработанной нами, обнаружен единственный тепловой эффект при температуре 900 °С, соответствующий теплостойкости стандартных твердых сплавов и позволяющий прогнозировать достаточно высокий уровень режущих свойств этих сплавов.

Тепловой эффект, теплостойкость, структура, твердый сплав, карбид титана, сталь, феррит, хи-фаза.

При обработке резанием выделяется значительное количество тепловой энергии – тем большее, чем выше производительность процесса. Увеличение скорости резания и сечения срезаемого слоя при локализации тепловой энергии в сравнительно небольшом объеме режущего клина инструмента приводит к высокой температуре нагрева режущего материала. Теплостойкость обобщенно рассматривается как способность материала при нагреве обеспечивать сохранение на заданном уровне основных эксплуатационных свойств. Для режущих материалов важнейшими эксплуатационными свойствами являются: твердость (сопротивление пластической деформации, смятию режущей кромки), прочность (сопротивление микро- и макроразрушению), износостойкость (сопротивление специфическому изнашиванию резанием). Надежность инструмента тем выше, чем больше у материала запас по этим свойствам в сочетании с уровнем некоторых других свойств (вязкости, теплопроводности, коэффициентов термического расширения материала и его структурных составляющих). Наиболее чувствительное к температуре свойство – твердость – находится в сложной зависимости с перегибом от температуры: при нагреве до некоторого значения температуры твердость монотонно снижается с небольшой скоростью, после прохождения этого значения (которое является одной из характеристик теплостойкости) твердость круто снижается до неприемлемого для резания уровня. Как известно, теплостойкость быстрорежущей стали типа Р6М5 оценивается температурой 600 °С, твердого сплава типа Т15К6 – 900 °С.

Природа теплостойкости связана с устойчивостью структуры материала. Если под воздействием температуры происходят структурные превращения (которые всегда связаны с минимизацией внутренней энергии материала), они всегда приводят к значительному снижению твердости. При нагреве в структуре материала могут происходить превращения: диффузионные (распад мартенсита, коагуляция фазупрочнителей: карбидов быстрорежущей стали, ин-

терметаллидов в безуглеродистых сплавах), бездиффузионные (полиморфные превращения: альфа-гамма превращение в сталях, превращение алмаза в графит, кубического нитрида бора в гексагональный).

После проведения нескольких серий экспериментально-аналитических работ [1–8] нами была выдвинута рабочая гипотеза, что в качестве связки режущего твердого сплава на основе карбида титана может быть использована только специальная безуглеродистая высоколегированная сталь ферритного класса с интерметаллидным упрочнением.

Стали с другой структурой для режущих твердых сплавов непригодны. В углеродсодержащих сталях карбидного класса теплостойкость принципиально ограничивается температурами коагуляции карбидов (300 °С – цементитного типа, 450 °С – типа $M_{23}C_6$, 600 °С – типов M_6C и MC). У высоколегированных сталей мартенситного класса теплостойкость ограничена температурой альфа-гамма превращения (727 °С). Стали аустенитного класса имеют стабильную структуру без превращений до температуры плавления, но не обладают необходимой для резания твердостью, излишне пластичны.

Структура высоколегированного феррита с дисперсными интерметаллидами, когерентно связанными с ферритом, должна обеспечить стали высокую твердость и высокую теплостойкость, ограниченную высокой температурой коагуляции (значительного укрупнения, округления с разрывом когерентных связей) интерметаллидов. Некоторые интерметаллиды на основе железа имеют высокую температуру коагуляции – около 900 °С: это сигма-фазы типа $FeCr$ и более сложные хи-фазы типа $FeCrMnTi$. Сигма-фазы – грубые, склонные к росту – сильно охрупчивают сталь. Хи-фазы – более тонкие, из-за сложного строения и низкой подвижности крупных атомов титана в стали – менее склонны к коагуляции.

Моделирование структуры и состава теплостойкой стали было выполнено на теоретической основе двойных диаграмм состояния металлов, потенциально пригодных для стальной связки с учетом ее взаимо-

действия с карбидом титана. Для сплава на основе 80 % TiC с 20 % связки нами был рассчитан химический состав стали: 10–14 % Mn, 10–15 % Cr, 7–10 % Ti, остальное – железо.

Специальная сталь, получившая по отечественному стандарту обозначение X14Г10Т6, в кованом исполнении после закалки и отпуска 900 °С показала твердость HRC52, что свидетельствует об исключительно высокой теплостойкости. В порошковом исполнении (для изготовления твердого сплава) была подтверждена смоделированная структура: высоколегированный феррит и интерметаллидная хи-фаза (по данным рентгеноструктурного фазового анализа).

При спекании твердых сплавов происходят сложные процессы взаимодействия между карбидной основой и связкой (которые всесторонне изучены и описаны, в том числе, в наших работах [2, 5, 8]: плавление связки, частичное растворение карбидов в связке по эвтектическому механизму, перекристаллизация карбидов (образование центров кристаллизации и новых зерен) через жидкую фазу, равновесные и неравновесные превращения при охлаждении сплава. Если связка имеет многокомпонентный состав, взаимодействие усложняется. Состав и структура связки до и после спекания могут существенно отличаться. Например, в классических твердых сплавах кобальтовая связка насыщается вольфрамом с образованием карбидов и интерметаллидов.

При спекании твердого сплава на основе карбида титана с разработанной специальной сталью в качестве связки, в первую очередь, следует ожидать растворения в карбиде титана феррито-карбидо-образующих компонентов стали (прежде всего – титана), в связи с чем могут принципиально измениться состав и структура стали и ее свойства, включая теплостойкость.

Исходя из этих положений, следует считать актуальной экспериментальную оценку теплостойкости нового спеченного твердого сплава, особенно в сравнении с другими сплавами. Тем самым оценивается потенциальная пригодность сплава для его использования в качестве режущего материала. Особую важность это исследование приобретает в связи с большой трудоемкостью испытаний резанием.

Для оценки теплостойкости инструментальных материалов используются следующие основные методики: измерение горячей твердости, измерение твердости после теплового воздействия (отпуска), термический анализ.

Измерение горячей твердости является прямым, наиболее достоверным методом. К сожалению, метод дорогой и редкий из-за сложности условий измерения твердости. Для интересующих нас твердых сплавов на основе карбида титана мы не нашли опубликованных данных для сравнения. На установке «NRC-Eugore» (до 2200 °С) было выполнено измерение горячей твердости только кованных образцов из стали X14Г10Т6: HV360 при 700 °С и HV320 при 880 °С.*

* Авторы выражают благодарность за помощь в исследовании старшему научному сотруднику Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») А. Н. Матлахову.

Измерение твердости после теплового воздействия было выполнено на большом количестве экспериментальных твердых сплавов. В связи с большим объемом экспериментальные данные и их анализ будут представлены в другой работе. Основной результат: после закалки спеченных сплавов TiC–сталь X14Г10Т6 от температуры 1150 °С и отпуска при 900 °С твердость их снизилась всего на 0,5 ед. HRA, тогда как у сплавов с другими стальными связками снижение составило 1,5–4 ед. HRA. Это свидетельствует о высокой теплостойкости сплавов TiC–сталь X14Г10Т6.

Весьма достоверным, хотя и косвенным, считается метод оценки теплостойкости термическим анализом. Термический анализ, основанный на тепловых эффектах (поглощении или выделении тепла), используется для определения температур фазовых превращений, частичного и полного плавления, для построения диаграмм состояния сплавов. Поскольку метод показывает температуру перехода к новой структуре (с учетом знаний о свойствах материала с исходной и новой структурой), он позволяет оценить теплостойкость сплава.

Нами использован дифференциальный термический анализ, который показывает не интегральную зависимость температуры от времени нагрева, а сразу разницу в теплосодержании сплава, то есть тепловой эффект (эффекты). Съёмка кривых ДТА выполнена на высокотемпературном дериватографе системы «Paulik-Paulik @ Erdei» (Венгрия).**

Перед экспериментом было проведено эталонирование и отжиг кварцевых тиглей и насадки при 1500 °С. В качестве инертного вещества использовался корундовый порошок, прокаленный при 1500 °С. Каждый изучаемый сплав дробился между плитками из твердого сплава BK15 с загрузкой в тигель примерно 2 граммов. При съёмке скорость подъема температуры – 7,5 °С в мин. в потоке аргона с расходом 1 мл/с. Чувствительность ДТА по шкале – 10 %, то есть самописец фиксировал отклонение фактической скорости подъема температуры от заданной свыше 10 %, а отклонение кривой сплава от кривой инертного вещества свыше 2 мм является тепловым эффектом. Тепловые эффекты на кривых указаны оператором установки (рис.).

Для исследования были выбраны сплавы на основе карбида титана: 70 % TiC–Fe, 70 % TiC–5 % Mo–Fe, 70 % TiC–сталь X14Г10Т6, 90 % TiC–сталь X14Г10Т6 и на основе других карбидов (пригодных для легирования карбида титана – в дальнейшем): карбида ванадия (70 % VC–Fe), карбида хрома (70 % Cr₃C₂–Fe), карбида молибдена (70 % Mo₂C–Fe).

Спеченные образцы были изготовлены по полному циклу твердосплавного производства. Порошковые смеси компонентов подвергались продолжительному совместному размолу в вибрационной мельнице, сушке, пластифицированию и гранулированию. Образцы после прессования подвергались вакуумной сушке, предварительному вакуумному спеканию, маркировке и окончательному вакуумному спеканию.

** Авторы выражают благодарность за помощь в исследовании старшему научному сотруднику НИТУ «МИСиС», канд. техн. наук Н. В. Швындиной.

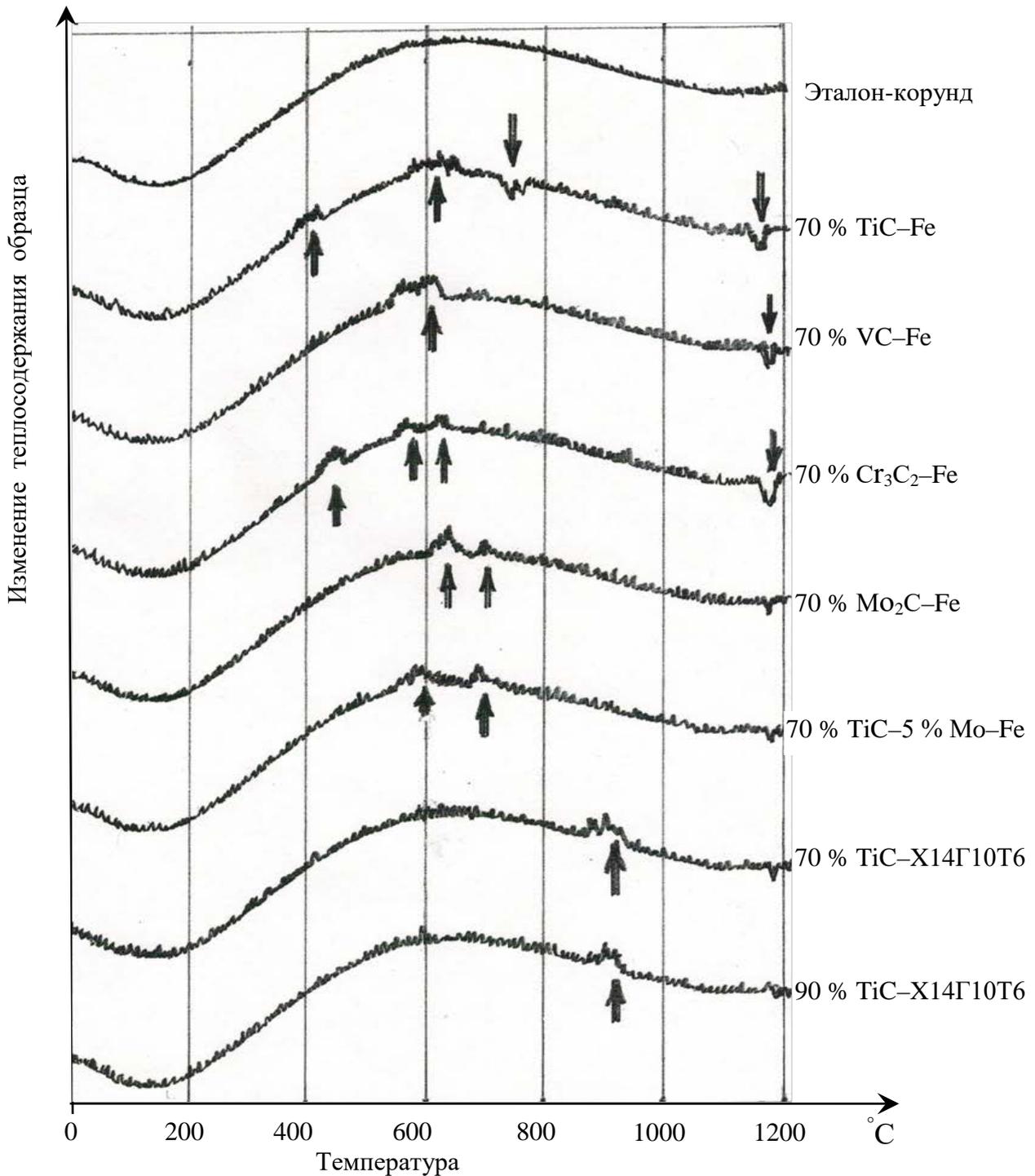


Рис. Дифференциальный термический анализ сплавов

На термической кривой сплава 70 % TiC-Fe отмечены стрелками 4 тепловых эффекта. Два экзотермических эффекта при температурах 400 °C и 650 °C соответствуют температурам коагуляции карбидов, предположительно, цементитного типа Fe₃C и специальных – типа TiC. Появление цементита, очевидно, вызвано избыточным углеродом из графитизированного при спекании пластификатора – синтетического каучука. Специальные карбиды титана в связке присутствуют вследствие незавершенности

перекристаллизации основного карбида титана через жидкую фазу при спекании, при повторном нагреве из дисперсных карбидов в твердой фазе растут более крупные с разрывом когерентных связей с ферритом. При температуре около 727 °C отмечен эндотермический тепловой эффект – это явное альфа-гамма превращение феррита в аустенит. Тепловой эффект при 1150 °C – эвтектическая реакция с появлением небольшого объема жидкой эвтектики Fe-Fe C-TiC. Теплостойкость сплава 400 °C.

На термической кривой сплава 70 % VC–Fe обнаружены 2 тепловых эффекта. При температурах 550–650 °C происходит коагуляция карбидов ванадия. При охлаждении сплава с температуры спекания (закалка) образуется неравновесная концентрация ванадия в феррите (определена рентгеноструктурным фазовым анализом [2]), которая при нагреве (отпуске) приходит к более равновесному состоянию путем выделения ванадия и связыванием его углеродом в карбид (возможно, с дефицитом по углероду до V_4C_3). Вторым эффектом при температуре около 1150 °C объясняется плавлением эвтектики Fe(V)–VC. Альфа-гамма превращение отсутствует, что свидетельствует о стабильной ферритной структуре связки. Теплостойкость сплава 550 °C.

В сплаве 70 % CrC–Fe в диапазоне температур 450–650 °C обнаружены 3 тепловых эффекта. Нижний может быть связан с продолжением карбидного превращения [2]. В спеченном сплаве рентгеноструктурный фазовый анализ обнаружил 2 фазы: феррит Fe(Cr) и сложный карбид M_7C_3 ($M = Cr + Fe$). Возможно дальнейшее превращение при 450 °C, вызванное дефицитом углерода: $M_7C_3 + Fe = M_{23}C_6$ (карбид высокохромистых сталей). При более высоких температурах происходит коагуляция карбидов. При температуре около 1150 °C образуется небольшое количество жидкой эвтектики Fe(Cr)– M_7C_3 . Альфа-гамма превращение в связке отсутствует (содержание хрома свыше 13 %). Теплостойкость сплава 450 °C.

На термической кривой сплава 70 % Mo_2C –Fe отмечено только 2 экзотермических эффекта, связанных с коагуляцией специальных карбидов типа M_6C ($M = Fe + Mo$) при 650 °C и интерметаллидов типа FeMo или Fe_2Mo при 700 °C. Альфа-гамма превращение отсутствует, значимого количества эвтектики не обнаружено. Теплостойкость сплава 600 °C.

На термической кривой сплава 70 % TiC–5 % Mo–Fe, то есть со связкой из высокомолибденовой ферритной стали, обнаружены 2 тепловых эффекта. Небольшой эффект при температуре 600 °C может быть связан с выделением небольшого количества мелких карбидов титана из пересыщенного твердого раствора, при 700 °C – с коагуляцией интерметаллидов, предположительно, типа Fe_2Mo с меньшим содержанием молибдена. Альфа-гамма превращение отсутствует. Теплостойкость сплава 700 °C.

На термических кривых сплавов 70 % TiC и 90 % TiC–сталь X14Г10Т6 обнаружен один тепловой эффект при 900 °C, который может быть вызван только коагуляцией интерметаллидной хи-фазы. У сплава с 90 % TiC эффект меньше из-за меньшего содержания связки. Коагуляции карбидов и альфа-гамма превращения в сплавах не обнаружено. Теплостойкость сплавов 900 °C.

Дифференциальный термический анализ подтвердил высокую теплостойкость спеченных твердых сплавов на основе карбида титана со связкой из

стали X14Г10Т6 на уровне классических твердых сплавов группы ТК (WC–TiC–Co), которыми оснащены современные режущие инструменты для обработки сталей.

Литература

1. Яняк, С. В. Экспериментальная оценка свойств твердых сплавов с железной связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Автоматизация и энергосбережение машиностроительного производства, технология и надежность машин, приборов и оборудования : материалы XIII Международной научно-технической конференции (Вологда, 27 марта 2018 г.). – Вологда, 2018. – С. 281–284.
2. Яняк, С. В. Анализ структуры спеченных твердых сплавов с железной связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Механика, оборудование, материалы и технологии: материалы международной научно-практической конференции (Краснодар, 29–30 марта 2018 г.). – Краснодар, 2018. – С. 273–282.
3. Яняк, С. В. Влияние содержания карбида титана на свойства твердых сплавов с железной связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Актуальные проблемы науки и практики в различных отраслях народного хозяйства: материалы национальной научно-практической конференции (Пенза, 28–29 марта 2018 г.). Часть 4. Технические науки / Пензенский ГУАиС. – Пенза, 2018. – С. 210–214.
4. Яняк, С. В. Экспериментальная оценка свойств твердых сплавов на основе карбида титана со стальными связками / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Актуальные проблемы науки и практики в различных отраслях народного хозяйства : материалы национальной научно-практической конференции (Пенза, 28–29 марта 2018 г.). Часть 4. Технические науки / Пензенский ГУАиС. – Пенза, 2018. – С. 204–209.
5. Комиссарова, И. И. Экспериментальная оценка и анализ износостойкости материалов / И. И. Комиссарова, С. В. Яняк, И. О. Берсенев // Вестник Вологодского государственного университета, № 2 (2). – Вологда, 2018. – С. 6–10.
6. Яняк, С. В. Режущие свойства твердых сплавов на основе карбида титана с железной связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Вестник Вологодского государственного университета. – 2019. – № 3 (5). – С. 78–81.
7. Яняк, С. В. Экспериментальная оценка свойств твердых сплавов на основе карбида титана с железомолибденовой связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Вестник Вологодского государственного университета. – 2018. – № 1 (1). – С. 23–27.
8. Яняк, С. В. Анализ структуры и свойств твердых сплавов на основе карбида титана с железомолибденовой связкой / С. В. Яняк, Г. Ю. Пивень // Вестник Вологодского государственного университета. – 2019. – № 2 (4). – С. 22–26.

S.V. Ianiak, I.I. Komissarova
Vologda State University

**STUDY OF HARD ALLOYS HEAT RESISTANCE
BY DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS METHOD**

The method of differential thermal analysis in sintered cemented carbide alloys has been used to determine the heat effects when heating which make it possible to assess the heat resistance of alloys and to associate it with structural changes in alloys when heating. In alloys based on titanium carbide with a special steel bond developed by us, a single thermal effect was found at a temperature of 900 ° C, corresponding to the heat resistance of standard carbide alloys and making it possible to predict a sufficiently high level of cutting properties of these alloys.

Heat effect, heat resistance, structure, cemented carbide, titanium carbide, steel, ferrite, chi-phase.